



No. 13-298102- -00000-0000

Fecha: 2013-12-20 16:24:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 9



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. **EXPEDIENTE No.** _____

USO DE NANOSISTEMAS LUMINISCENTES PARA LA AUTENTIFICACION DE

54. **TITULO** _____
DOCUMENTOS DE SEGURIDAD

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** _____
FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA
DE LA MONEDA Y OTRO

DOMICILIO _____
MADRID, ESPAÑA

74. **APODERADO** _____
JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. **BOGOTÁ, D.C.** _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-298102- -00000-0000

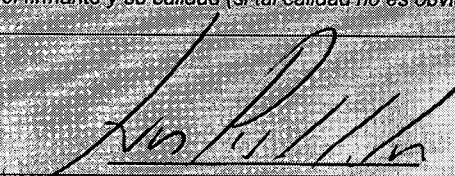
Fecha: 2013-12-20 16:24:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 9

dicación

AS. 126.104

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2012/061353	Fecha 14.06.2012
Publicación Internacional No.		WO 2012/172018	Fecha 20.12.2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
USO DE NANOSISTEMAS LUMINISCENTES PARA LA AUTENTIFICACION DE DOCUMENTOS DE SEGURIDAD			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
1 FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN Jorge Juan, 106 E-28009		No. TELÉFONO	
CIUDAD Madrid		CORREO ELECTRÓNICO	
DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O ES	
PAÍS DE RESIDENCIA ES		LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. LOPEZ QUINTELA		Manuel, Arturo	ES
2. GARCÍA JUEZ		Vicente	ES
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. ES		Ames	Rúa da Xesta, nº78-A2, Polígono Industrial Novo Milladoiro, E-15895
2. ES		Madrid	FNMT, Jorge Juan, 106, E-28071
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☒ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja de información complementaria.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
CADENA SARMIENTO		JUAN PABLO	C.C. 80.410.337 T.P. 57492
DIRECCIÓN Calle 70A 4 41		No. TELÉFONO 7442200	
CIUDAD Bogotá, D.C.		CORREO ELECTRÓNICO	
PAÍS CO		No. RADICACIÓN O PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO (32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. EP		EP	11382200.1 2011/06/15
2. US		US	61/524,290 2011/08/16

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. 13-101390, 106338	Fecha: 20.12.2013
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)		
			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
☒ Descripción N° de folios: 5-37 ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15 ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 41-45 ☒ Resumen. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. ☐ Arte final 12 x 12. ☒ Anexo formato digital.		☒ Poderes, si fuera el caso. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☒ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar: ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		NUMERO DE RADICACIÓN	
☒ Patente de invención			FECHA DE PRESENTACIÓN	
☐ Patente de Modelo de Utilidad				
4	(71) SOLICITANTE (S)			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
2. NANOGAP SUB-NM-POWDER, SOCIEDAD ANONIMA				
3.				
4.				
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
2. ES			Ames	Rúa da Xesta, nº78-A2 Polígono Industrial Novo Milladoiro E-15895
3.				
4.				
TELÉFONO		FAX	E-MAIL	NACIONALIDAD
2.				ES
3.				
4.				
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD
3.				
4.				
5.				
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	DEPARTAMENTO/ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
3.				
4.				
5.				
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	NÚMERO	FECHA (AAAA/MM/DD)
5.				
6.				
7.				
8.				
9.				
10.				

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(10) International Publication Number
WO 2012/172018 A1

(43) International Publication Date
20 December 2012 (20.12.2012) **WIPO | PCT**

- (51) International Patent Classification:

G01N 33/58 (2006.01)

D21H 21/48 (2006.01)

B41M 3/14 (2006.01)

G06K 19/14 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

G07D 7/12 (2006.01)

C09D 5/22 (2006.01)

B82Y 15/00 (2011.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2012/061353

(22) International Filing Date:

14 June 2012 (14.06.2012)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

11382200.1

15 June 2011 (15.06.2011)

EP

61/524,290

16 August 2011 (16.08.2011)

US

(71) Applicants (for all designated States except US):

FABRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA [ES/ES]; Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid (ES). NANOGAP SUB-NM-POWDER, SOCIEDAD ANONIMA [ES/ES]; Rúa da Xesta, nº78-A2, Polígono Industrial Novo Milladoiro, E-15895 Ames (ES).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LOPEZ QUINTELA, Manuel, Arturo [ES/ES]; Rúa da Xesta, nº78-A2, Polígono Industrial Novo Milladoiro, E-15895 Ames (ES). GARCÍA JUEZ, Vicente [ES/ES]; FNMT, Jorge Juan, 106, E-28071 Madrid (ES).

(74) Agent: ARIAS SANZ, Juan; ABG Patentes, S.L., Avenida de Burgos 16D, Edificio Euromor, E-28036 Madrid (ES).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available):

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:

— with international search report (Art. 21(3))



WO 2012/172018 A1

(54) Title: USE OF LUMINESCENT NANOSYSTEMS FOR AUTHENTICATING SECURITY DOCUMENTS

(57) Abstract: The present invention relates to the use of nanosystems as non deactivable security markers comprising metal atomic quantum clusters (AQC)s of at least two different size distributions encapsulated in a cavity with an inner diameter less than or equal to approximately 10 nm. These nanosystems are luminescence, particularly fluorescence after external excitation. The invention also relates to security documents, articles or elements incorporating these markers as well as to a method and a system for detecting the same.

Colombia

Brigard & Castro
BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), **FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA**

I (We), **FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA**

domiciliado(s) en Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid, ES.

domiciled in Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid, ES.

Nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** y/o **MARTIN E. TORRES CARDZO**, de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención en relación con la solicitud de patente internacional No. **PCT/EP2012/061353**, titulada: **USO DE NANOSISTEMAS LUMINISCENTES PARA LA AUTENTICACIÓN DE DOCUMENTOS DE SEGURIDAD**, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio y/o dirección; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

Hereby appoints **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention for the International Patent Application No. **PCT/EP2012/061353**, titled: **USE OF LUMINESCENT NANOSYSTEMS FOR AUTHENTICATING SECURITY DOCUMENTS**.

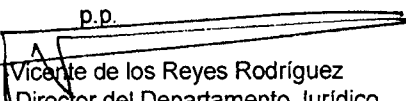
as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name, domicile and address related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; criminal proceedings, actions for payment of damages: claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses), con todas las demás facultades legales necesarias.

To that effect they hereby empowered to file applications formulate descriptions, amendments, protests declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted o in the process of granting; to receive all kinds o documents and valuables, giving the respective release o receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures tha they may deem pertinent to the safeguard of my (our interest(s) with all the other necessary legal powers.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** y/o **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciliado(s) en la Calle 70A No. 4-41, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

This power includes the faculty to ratify or confirm desist settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoin **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **MARTIN E TORRES CARDOZO**, domiciled in Calle 70A No. 4-41, m (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicia attorneys.

Otorgado y firmado en Madrid (ESPAÑA)
hoy 30 de octubre de 2013
Firma 
Nombre **Vicente de los Reyes Rodríguez**
Cargo **Director del Departamento Jurídico**

Granted and signed in
this day of 200_
Signature

Brigard & Castro
BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER

Yo (nosotros), **NANOGAP SUB-NM-POWDER, SOCIEDAD ANONIMA**

domiciliado(s) en Rúa da Xesta, nº78-A2, Polígono Industrial Novo Milladoiro, E-15895 Ames, ES.

Nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO**, de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales y enseñas, lemas comerciales, nombres comerciales, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio y/o dirección; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses), con todas las demás facultades legales necesarias.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciliado(s) en la calle 70A No. 4-41, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en Ames, A Coruña (España)

hoy 22 de Octubre de 2013

Firma

Nombre: Dña. Tatiana López del Río
Cargo: Consejera Delegada de NANOGAP SUB-NM-POWDER, S.A.

POWER OF ATTORNEY

I (We), **NANOGAP SUB-NM-POWDER, SOCIEDAD ANONIMA**

domiciled in Rúa da Xesta, nº78-A2, Polígono Industrial Novo Milladoiro, E-15895 Ames, ES.

Hereby appoints **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or MARTIN E. TORRES CARDOZO**, of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention, registration of trademarks, industrial designs and utility models; registration of commercial names, slogans and emblems, registration of copyright and contracts related thereto, certificates of obtainers of vegetables varieties, as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name, domicile and address related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; criminal proceedings, actions for payment of damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of granting; to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release of receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

This power includes the faculty to ratify or confirm desist, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciled in calle 70A No. 4-41, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Granted and signed in

this day of 200_

Signature

Name
Title

Legión Colombiana

DOCUMENT OF ASSIGNMENT OF
PATENT APPLICATION

ASSIGNMENT

The Undersigned Lopez Quintela, Manuel,
Arturo; García Juez, Vicente;

acting as Inventors

of Colombian Patent Application No.

Titled: USE OF LUMINESCENT
NANOSYSTEMS FOR AUTHENTICATING
SECURITY DOCUMENTS

with domicile in Rúa da Xesta, nº78-A2,
Polígono Industrial Novo Milladoiro, E-15895
Ames, ES; FNMT, Jorge Juan, 106, E-28009
Madrid, ES; respectively,

hereby declare that they assign all rights of
ownership as well as all rights and privileges
relating thereto without exception over the
following patent application in Colombia:
No.

Titled: USE OF LUMINESCENT
NANOSYSTEMS FOR AUTHENTICATING
SECURITY DOCUMENTS

to FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y
TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA;
NANOGAP SUB-NM-POWDER, SOCIEDAD
ANONIMA

domiciled in Jorge Juan, 106, E-28009 Madrid,
ES; Rúa da Xesta, nº78-A2, Polígono Industrial
Novo Milladoiro, E-15895 Ames, ES;
respectively.

The assignors and the assignee sign this
document as proof of their acceptance of the
assignment.

Given and signed on the 22th day of october
of 2013 in Ames, A Coruña (Spain).

Signature of Assignor
LOPEZ QUINTELA, MANUEL, ARTURO

Signature of Assignor
GARCÍA JUEZ, VICENTE

Signature of Assignee Fábrica Nacional de
Moneda y Timbre
Vicente de los Reyes Rodríguez

Signature of Assignee NANOGAP SUB-NM-
POWDER, S.A.
Tatiana López del Río

DOCUMENTO DE TRASPASO DE
SOLICITUD DE PATENTE

CESION

Los Suscritos Lopez Quintela, Manuel, Arturo;
García Juez, Vicente;

en calidad de inventores

de la solicitud de patente en Colombia No.

Titulada:

con domicilio en Rúa da Xesta, nº78-A2,
Polígono Industrial Novo Milladoiro, E-15895
Ames, ES; FNMT, Jorge Juan, 106, E-28009
Madrid, ES; respectivamente,

declaran por el presente documento que
ceden todos los derechos de propiedad que le
correspondan, así como las prerrogativas, sin
excepción alguna, sobre la siguiente solicitud
de patente en Colombia No.

Titulada:

a FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y
TIMBRE - REAL CASA DE LA MONEDA;
NANOGAP SUB-NM-POWDER, SOCIEDAD
ANONIMA

domiciliadas en Jorge Juan, 106, E-28009
Madrid, ES; Rúa da Xesta, nº78-A2, Polígono
Industrial Novo Milladoiro, E-15895 Ames, ES;
respectivamente.

Los cedentes y el cesionario firman este
documento como prueba de su aceptación de
la cesión.

Dado y firmado a los días del mes de
de 200_

Firma del Cedente
LOPEZ QUINTELA, MANUEL, ARTURO

Firma del Cedente
GARCÍA JUEZ, VICENTE

Firma del Cesionario

1261048

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 101390

Bogotá D.C., Octubre 08 de 2013 - 15:47:12

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	594596446	08/10/2013	12.800.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	7 TTLOS-TRAMITES DE SOL. DE DISENOS INDUSTRIALES	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-298102-00000-0000

Fecha: 2013-12-20 16:24:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 9

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Octubre 8 de 2013 - 15:47:16

1261049

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 106338

Bogotá D.C., Octubre 21 de 2013 - 16:57:35

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	594596542	21/10/2013	17.382.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
5	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	150.000.00
				\$150.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-298102-00000-0000

Fecha: 2013-12-20 16:24:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 9

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pls 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Octubre 21 de 2013 - 16:57:43

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		PLANILLA DE RADICACIÓN - DIGITALIZACIÓN DIARIA RELACIÓN DE ANEXOS	
Dependencia: 2000		Fecha: 13 / 12 / 20 AAAA MM DD	
		Recorrido: 3.	
Tipo de Radicación: Entrada: ☒ Salida: ☐ Traslado: ☐ Convenio: ☐			
Radicador:		Planilla:	

ID	No. Radicación	Consecutivo	Item
1	13-298102	0	2
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			

Item	Unidad de Conservación
1	Bolsa
2	Caja
3	Libro
4	Sobre
5	Tomo
6	Otro
Item	Soporte Documental
☒	CD
8	Disquete
9	DVD
10	Folleto
11	Foto
12	Periódico
13	Plano
14	Publicación Periódica
15	USB
16	Otro

Observaciones: El CD Anexo contiene un total de 1 Archivo, 1 en Formato pdf, los cuales fueron procesados, griselda

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐ Incompleta ☐	

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒ Incompleta ☐	

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐	

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-298102-00000-0000

Fecha: 2013-12-20 16:24:28
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 9

PI02-F08 (2009-11-18)

USO DE NANOSISTEMAS LUMINISCENTES PARA LA AUTENTIFICACION DE DOCUMENTOS DE SEGURIDAD

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a nanosistemas que comprenden clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos para su uso como portadores de características de autentificación o antifalsificación en documentos o artículos de seguridad.

ANTECEDENTES

El empleo de diferentes elementos de seguridad que dificultan la falsificación de documentos se ha extendido en los últimos años, como demuestra el amplio número de patentes existentes en este campo. Algunos de estos elementos son detectables por el ser humano, mientras que otros elementos de seguridad que son incorporados a los documentos requieren del empleo de herramientas especiales para su detección. Entre estas herramientas se encuentran los métodos espectroscópicos, tales como la espectroscopía de absorción UV-VIS, la espectroscopía de emisión de fluorescencia, la espectroscopía de IR o la espectroscopía Raman.

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

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

Un ejemplo de síntesis de nanosistemas se describe en Gaillard et al, *Journal of Colloid & Interface Science*, 2009, 337,610-613.

Por tanto, existe una clara necesidad de desarrollar nuevas composiciones y métodos que dificulten la falsificación de documentos de seguridad.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Los autores de la presente invención han descubierto nanosistemas fluorescentes con grandes desplazamientos de Stokes y tiempos de decaimiento muy superiores a los descritos en el estado de la técnica que no emplean elementos de las tierras raras. Estos nanosistemas comprenden una cavidad interna, o nanocavidad, donde se encuentran encapsulados clústeres cuánticos atómicos (AQC's) de metales, preferiblemente de transición, de al menos dos tamaños diferentes. La superficie interna de esta cavidad interna se encuentra funcionalizada para poder estabilizar adecuadamente los AQC's y dicha cavidad tiene un diámetro interno nanométrico lo que permite que la distancia entre los AQC's de al menos dos tamaños diferentes presentes en dicha nanocavidad sea menor o igual de aproximadamente 10 nm. Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que este hecho permite que se pueda dar Transferencia de Energía de Resonancia Förster (FRET) dando lugar a la luminiscencia. Al presentar estas nanocavidades un diámetro interior inferior a la distancia Förster, distancia menor o igual de 10 nm, y dado que solamente se encuentran presentes en dichas nanocavidades las especies activas, se impide la desactivación de la luminiscencia, en particular de la fluorescencia, pudiendo conseguirse con estos sistemas altos rendimientos cuánticos, superiores a los que se obtienen con sistemas basados en tierras raras.

Las longitudes de onda de excitación y emisión dependen del tamaño de los AQC's presentes en la nanocavidad del nanosistema. Por lo tanto, las longitudes de onda de excitación y emisión se pueden seleccionar a voluntad dirigiendo la formación de AQC's de los tamaños necesarios para que en dicha nanocavidad se dé el FRET entre los AQC's de al menos dos tamaños diferentes. Para optimizar el FRET la longitud de onda de emisión (λ_{em}) del AQC pequeño, o AQC de tamaño inferior, que es el AQC que actúa como donador, se ha de solapar lo más posible con la excitación del AQC mayor, o AQC de tamaño superior, que es el AQC que actúa como aceptor. De esta forma se puede seleccionar a voluntad el desplazamiento de Stokes que se desea obtener, liberándose así de la imposición fija y determinada que existe en los métodos de fluorescencia basados en tierras raras. Además, por las características de los AQC's utilizados no existe *photobleaching* y el empleo del proceso FRET como base del método propuesto garantiza tiempos de decaimientos largos de la fluorescencia, superiores al microsegundo.

Se pueden utilizar elementos metálicos de transición o combinación de estos. Además, la gran abundancia natural de estos elementos hace de éste un método totalmente sostenible. Los nanosistemas luminiscentes sintetizados:

- son estables en el intervalo de pH de 3 a 10,
- se pueden concentrar hasta sequedad sin perder sus propiedades fluorescentes incluso en seco, y también
- pueden redisolverse una vez secos sin pérdida de sus propiedades fluorescentes, y también

- se emplean en una concentración menor que la empleada con sistemas luminiscentes basados en elementos de las tierras raras.

El nanosistema además puede funcionalizarse en su superficie exterior para su utilización en diferentes entornos, para que se pueda emplear como marcador de los elementos, artículos o documentos de seguridad cualquiera que sea su soporte.

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención lo constituye el uso de nanosistemas que comprenden clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos de al menos dos tamaños diferentes encapsulados en una cavidad de diámetro interior menor o igual de aproximadamente 10 nm, como marcador de un documento, artículo o elemento seguridad.

En un segundo aspecto, la invención se dirige a un artículo, documento o elemento de seguridad que comprende clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos de al menos dos tamaños diferentes encapsulados en una cavidad de diámetro interior menor o igual de aproximadamente 10 nm.

En un tercer aspecto, la invención se dirige a un método para la incorporación de un nanosistema que comprende clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos como los definidos previamente, en un documento o artículo de seguridad, donde dicha incorporación se realiza:

- (i) durante la fabricación del material utilizado para hacer dicho artículo o documento;
- (ii) como parte de un aditivo que se añade a dicho artículo o documento de seguridad;
- (iii) sobre la superficie de dicho artículo o documento, o
- (iv) como parte de uno o más de los tintes o tintas empleados en la fabricación del documento o artículo de seguridad.

Asimismo, la invención se refiere a un método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad como se ha definido previamente, que comprende:

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

que presenta dicho nanosistema, con medios de detección adecuados.

En otro aspecto, la invención hace referencia a un sistema para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad tal como se ha definido previamente, que comprende:

- un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
- medios que permiten focalizar, transmitir y opcionalmente amplificar la excitación proveniente de una fuente de excitación externa sobre la parte del documento, artículo o elemento que se quiere irradiar; y
- medios de detección adecuados para medir uno o más de los siguientes parámetros: longitud de onda de emisión (λ_{em}), intensidad, tiempo de vida media o anisotropía.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la invención, donde los números se refieren a: 1, nanosistema; 2, AQC pequeño o donador; 3, AQC grande o aceptor; 4, funcionalización de la superficie externa del nanosistema; 5, funcionalización de la cavidad interna; 6, diámetro interno de la nanocavidad que entra dentro del rango de la distancia Förster, de aproximadamente 10 nm o menor; 7, excitación de los electrones a niveles de energía superiores (λ_{exc}); 8, emisión (λ_{em}); y la flecha indica la presencia de Transferencia de Energía de Resonancia Förster (FRET).

Figura 2. Representación esquemática del nanosistema, en particular un nanosoma donde los ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos forman la monocapa del nanosoma, donde esta monocapa tiene un grosor aproximado de 5 nm, observándose que los grupos ácido forman la superficie externa del nanosoma y los grupos hidroxilo, OH, y mercapto, SH, quedan hacia el interior formando la superficie de la cavidad interna del nanosoma.

Figura 3. Representación esquemática de la formación de los AQCs en el interior del nanosistema, en particular de los nanosomas de los ejemplos 1 y 2. Donde, en una primera etapa, los ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos en presencia de medio básico en agua forman el nanosoma. En una segunda etapa se añade el metal de transición o combinación de metales que, mediante reducción, darán lugar a los AQCs pequeños o donadores y a los AQCs grandes o aceptores. El ejemplo es esquemático mostrando un solo AQC de cada tipo, pero puede haber un número variado de ambos en el interior de la cavidad.

Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica HAADF STEM de los nanosistemas obtenidos en el ejemplo 1, observándose que el tamaño aproximado de las nanocavidades conteniendo los clústeres de oro es de 1,5 nm.

Figura 5. Mapa EDX de las imágenes de la figura 4 que muestran la composición de los nanosistemas, observándose que los clústeres de oro están protegidos por las moléculas que forman los nanosomas (C, O, S).

Figura 6. Espectro EDX de un nanosistema individual extraído del mapa anterior. El espectro muestra una señal importante de S y O en la región del nanosistema, lo que indica la presencia de moléculas conteniendo estos átomos (hidroxi y mercapto ácido del nanosoma) protegiendo los clústeres de Au.

Figura 7. Fluorescencia de los nanosistemas obtenidos en el ejemplo 1, donde A es la absorbancia; B es la curva de excitación para la emisión a 600 nm, observándose que tiene un máximo a una longitud de onda de excitación de aproximadamente 300 nm, y C es la curva de emisión para la excitación a 300 nm, observándose que presenta un máximo a una longitud de onda de aproximadamente 600 nm. Los resultados indican un desplazamiento de Stokes de 300 nm. La intensidad, I, se mide en unidades arbitrarias (u.a.) y las longitudes de onda (λ) en nanómetros (nm).

Figura 8. Imágenes de microscopía electrónica HAADF STEM de los nanosistemas de oro obtenidos en el ejemplo 2. Se observa que el diámetro interno aproximado de las nanocavidades que contienen los clústeres es de aproximadamente 1,8 nm. Se pueden observar así mismo los átomos individuales de los clústeres en el interior de la cavidad.

Figura 9. Fluorescencia de los nanosistemas obtenidos en el ejemplo 2, donde A representa la curva de excitación para la emisión a 620 nm, observándose que tiene un máximo a una longitud de onda de excitación de aproximadamente 250 nm, y B es la curva de emisión para la excitación a 250 nm, observándose que presenta un máximo a una longitud de onda de aproximadamente 620 nm. Los resultados indican un desplazamiento de Stokes de 370 nm. La intensidad, I, se mide en unidades arbitrarias (u.a.) y las longitudes de onda (λ) en nanómetros (nm).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la siguiente invención los siguientes términos tienen los significados que se detallan a continuación.

Nanosistemas

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

La expresión "de aspecto esferoide" se refiere a que tiene una figura geométrica sólida similar en su forma a una esfera.

Las moléculas anfifílicas que forman el nanosistema pueden ser las mismas o diferentes, preferiblemente dos tipos diferentes de moléculas, y cada molécula posee ambas propiedades, lipofílicas e hidrofílicas.

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

Las propiedades hidrofílicas vienen dadas por un grupo hidrofílico. El grupo hidrofílico puede ser un grupo cargado o un grupo polar no cargado. El grupo cargado se selecciona de grupos aniónicos, preferiblemente se selecciona del grupo formado por carboxilatos, sulfatos, sulfonatos y fosfatos. El grupo polar no cargado se selecciona del grupo formado por $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{Cl}$, $-\text{PH}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, ó $-\text{NR}-$, en donde R representa un grupo orgánico alquilo de cadena hidrocarbonada corta, C_1 - C_4 , preferiblemente un grupo metilo, etilo o propilo.

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

El término "nanosoma" en el ámbito de la presente invención se refiere a una vesícula de tamaño nanométrico preparada artificialmente y formada por una capa lipídica. Por lo tanto, el término "nanosoma" se refiere a una estructura supramolecular nanométrica esferoide formada por una capa de moléculas anfifílicas (lípidos) que tienen dos grupos hidrofílicos unidos cada uno en cada extremo de la cadena alifática $-(\text{CH}_2)_n-$, o a las posiciones χ , antepenúltima, o ψ , penúltima, de la cadena alifática $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$.

Por lo tanto, los lípidos que forman dicha monocapa en el nanosoma de la invención comprenden (ver figura 2):

- en un extremo de la cadena alifática un grupo hidrofílico, como puede ser por ejemplo, el grupo carboxilo (COO^-) o fosfato (PO_4^-) que quedan en la superficie externa de la vesícula, y
- sustituido en el otro extremo de la cadena alifática ó en las últimas posiciones de dicha cadena alifática respecto al grupo hidrófilo, posiciones χ , antepenúltima, ψ , penúltima de la cadena alifática $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$, ó ω , última, de la cadena alifática $-(\text{CH}_2)_n-$, grupos como por ejemplo $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{Cl}$, $-\text{PH}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, ó $-\text{NR}-$, en donde R representa un grupo orgánico de cadena hidrocarbonada corta, C_1 - C_4 , capaz de formar nanosomas, que quedan situados hacia el interior de la vesícula, dichos grupos formando la nanocavidad con un diámetro interno menor que o igual a 10 nm, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5 nm, más preferiblemente entre 0,8 y 4 nm. En una realización

particular, el diámetro interno de la nanocavidad es preferiblemente entre 1,5 y 1,8 nm.

El término "micela" se refiere a agregados de moléculas anfifílicas. En un medio acuoso, los dominios lipófilos de las moléculas del agregado están orientados hacia el interior de la micela, y los dominios hidrófilos están en contacto con el medio. En las "micelas inversas" las moléculas se organizan de forma que la región lipofílica queda expuesta hacia el exterior y la región hidrofílica hacia el interior.

En una realización particular el nanosistema se selecciona del grupo formado por nanosomas, micelas y micelas inversas, preferiblemente el nanosistema es un nanosoma.

En una realización particular donde el nanosistema es un nanosoma, el nanosoma comprende ω -hidroxiácidos ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$) y ω -mercaptoácidos ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_p-\text{COOH}$) donde m y p tienen un valor de entre 2 y 30, preferiblemente m y p tienen un valor de entre 10 y 20. En una realización particular m y p tienen un valor de 15. El valor de m y p puede ser diferente o igual. En el caso de que m y p sean diferentes la diferencia entre ellos es menor de 6 carbonos, preferiblemente la diferencia de los valores de m y p es de entre 1 y 4. En una realización preferida m y p son iguales. Los ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos presentes en el nanosoma están formando una monocapa esférica con los grupos ácido, $-\text{COOH}$, (o $-\text{COO}^-$, si se emplea la sal del ácido correspondiente) dirigidos hacia la superficie externa del nanosistema y los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{SH}$ dirigidos hacia el interior formando una cavidad interna en el nanosoma, de forma tal que se encuentran formando dos esferas aproximadamente concéntricas, o como se denomina en la literatura, en forma de ácidos grasos "bola". Esta monocapa esférica puede tener un grosor de entre aproximadamente 2-10 nm, preferiblemente es aproximadamente 5 nm.

En una realización particular donde el nanosistema es una micela inversa, la micela inversa comprende al menos dos surfactantes diferentes, donde al menos uno comprende un grupo tiol o tioéter como su grupo polar. En una realización más particular, los al menos dos surfactantes son un alcohol etoxilado y un ω -mercaptoácido. La cavidad interna del nanosistema es cerrada. Tal y como se comenta más arriba, el diámetro interno de dicha cavidad interna es menor o igual a 10 nm, preferiblemente es menor o igual a aproximadamente 5 nm y más preferiblemente el diámetro interno de dicha cavidad interna es entre aproximadamente 0,8 y 4 nm. En una realización particular el diámetro de esta nanocavidad interna es aproximadamente entre 1,5-1,8 nm. En la realización particular de los nanosomas, dicha nanocavidad está formada por grupos hidroxilo, $-\text{OH}$, y mercapto, $-\text{SH}$, sin embargo es posible intercambiar estos grupos funcionales por otros que también interaccionan con los metales, tales como, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{Cl}$, $-\text{PH}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}-$, en donde R representa un grupo orgánico de cadena hidrocarbonada corta, $\text{C}_1\text{-C}_4$, capaz de formar nanosomas.

Un ejemplo particular de estos nanosomas está descrito en Gaillard, C., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 337, 2, 610-613, que describe la síntesis de partículas de oro dentro de estos nanosistemas.

El término "clúster cuántico atómico", abreviado como AQC, se entiende, tal como se ha comentado antes, como un clúster cuántico atómico metálico. Los clústeres cuánticos atómicos metálicos están formados exclusivamente por átomos metálicos de estado de oxidación cero, M_n , con menos de 200 átomos de metal (M_n , $n < 200$) y con un tamaño de menos de 2 nm. Los AQCs son estables en el tiempo.

El nanosistema descrito comprende, en el interior de su cavidad interna, es decir, encapsulados, clústeres cuánticos atómicos que son conocidos por ser una familia de metales de valencia cero que dejan de comportarse de una manera "metálica" y su comportamiento se vuelve de naturaleza molecular. Por tanto, aparecen nuevas propiedades en estos clústeres que no se observan en las nanopartículas, micropartículas o materiales metálicos en masa. Por lo tanto las propiedades fisicoquímicas de los AQC no pueden simplemente extrapolarse a partir de aquellas de las nano/micropartículas.

En la presente invención dichos AQCs, encapsulados dentro de la mencionada cavidad interna, están formados por elementos metálicos, M_n , de metales de transición o sus combinaciones bimetalicas y están presentes en el nanosistema en al menos dos tamaños diferentes donde n , que es el número de átomos metálicos presentes, tiene un valor de:

- entre 2 y 309 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 309$),
- entre 2 y 102 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 102$),
- entre 2 y 55 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 55$), o
- entre 2 y 25 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 25$).

Los AQCs de la invención tienen tamaños comprendidos entre aproximadamente 0,3 y 2,2 nm, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y 2 nm, más preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y 1,8 nm.

Lo que permite usar los nanosistemas descritos como nanosistemas luminiscentes es la presencia en la nanocavidad interior de AQCs de al menos dos tamaños diferentes. La presencia de los grupos OH y SH, presentes en la cavidad interna del nanosoma, permite seleccionar la producción de los al menos dos tipos de clústeres y sus tamaños, es decir, variando la relación OH/SH se puede seleccionar el tamaño de los dos tipos de clústeres producidos, tal como se puede ver esquemáticamente en las figuras 2 y 3.

Los tamaños de los clústeres a sintetizar vienen determinados por la relación de concentraciones $[mercapto]/[M] = R1$ y $[hidroxi]/[mercapto] = R2$.

La relación R1 determina el tamaño del clúster más pequeño, clúster donador, de forma tal que un aumento de la relación disminuye el tamaño de los clústeres más pequeños producidos (“arrested growth”).

La relación R2 determina el tamaño del clúster mayor (clúster aceptor), de forma tal que un aumento de esta relación aumenta el tamaño de los clústeres más grandes producidos.

La expresión “tamaño diferente” de los AQC’s se refiere a que los al menos dos AQC’s se diferencian en número en al menos tres átomos metálicos. Preferiblemente se diferencian en al menos cuatro átomos metálicos. Más preferiblemente se diferencian en al menos cinco átomos metálicos.

Sin estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que la luminiscencia se produce por la Transferencia de Energía de Resonancia Förster (FRET) que implica la absorción por parte de un fluoróforo de una energía a una longitud de onda de excitación (λ_{exc}), seguida de la emisión por parte de otro fluoróforo de una longitud de onda de emisión (λ_{em}) mayor que la longitud de onda de excitación, es decir, $\lambda_{em} > \lambda_{exc}$. La interacción para que se de FRET ocurre sólo a muy corta distancia, menor o igual de aproximadamente 10 nm, entre dos estados de excitación electrónica de dos moléculas fluorescentes en la que la longitud de onda de emisión de una de ellas coincide con la de excitación de la otra. Esa energía de excitación se transfiere a través de un acoplamiento intermolecular dipolo-dipolo, sin radiación. Ambas longitudes de onda, λ_{exc} y λ_{em} , están separadas por decenas o centenas de nanómetros. Esta diferencia entre las longitudes de onda es lo que se denomina desplazamiento de Stokes, $\delta_{stokes} = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$.

Por lo tanto, en el ámbito de la presente invención, para que se de lugar la luminiscencia a través de Transferencia de Energía de Resonancia Förster (FRET) entre los AQC’s de al menos dos tamaños diferentes, el AQC de menor tamaño o clúster de excitación, que actúa como AQC donador, recibe la excitación externa a una longitud de onda determinada de excitación, por lo que pasa a estar en un estado electrónico excitado. Esa energía de excitación se transfiere al AQC aceptor o clúster de emisión que está a una distancia menor o igual de 10 nm, distancia Förster, tal como se representa esquemáticamente en la figura 1.

Una estimación aproximada de las longitudes de onda de excitación y de emisión de los clústeres puede determinarse de forma aproximada mediante el modelo de Jellium (véase por ejemplo J.Calvo et al., *Encyclopedia of Nanotechnology*, Ed. by B. Bhushan, Springer Verlag, 2011). Este modelo predice de forma bastante aproximada la banda de energías prohibida (bandgap) de los clústeres y, por lo tanto, la posición de la banda de emisión de los mismos. Por su parte, la banda de excitación de los clústeres se puede predecir a partir de la banda de emisión teniendo en cuenta que el desplazamiento Stokes en

clústeres de un tamaño determinado es de aprox. 50-100 nm. En la siguiente tabla, tabla 1, se muestran los datos teóricos para AQCs de Au o Ag según este modelo, es decir, se han calculado las longitudes de onda aproximadas de excitación, $\lambda_{exc.}$, y emisión, $\lambda_{em.}$, con un error de ± 50 nm, en AQCs de Au o Ag mediante dicho modelo Jellium: $E_{em} = E_F/N^{1/3}$; donde E_{em} = energía de emisión; N= nº de átomos en el AQC; y E_F = nivel de Fermi, que para oro y plata es aproximadamente el mismo, 5.5 eV.

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

Tabla 1.

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

En el contexto de la presente invención, los nanosistemas luminiscentes descritos presentan desplazamientos de Stokes mayores que aproximadamente 150 nm, preferiblemente mayores que aproximadamente 300 nm.

Es decir, que con la tabla anterior se puede decidir el tipo de clústeres a utilizar para obtener una longitud de onda de excitación y emisión determinadas. Así, por ejemplo, si se requiere obtener un sistema con una longitud de onda de excitación a 300 nm, una longitud de onda de emisión a 550 nm y un desplazamiento de Stokes de 250 nm, deberíamos seleccionar los siguientes tamaños de clústeres:

- clúster de excitación ("dador"): A₃/A₄,
- clúster de emisión ("aceptor"): A₁₂.

Los nanosistemas descritos poseen grupos funcionales en su exterior, por ejemplo, los nanosomas poseen grupos COOH que pueden ser utilizados o funcionalizados por

ejemplo para unirse a la masa del sustrato, o superficie del elemento, documento o artículo, ser estables en la composición de seguridad que comprende la tinta de seguridad, etc.

Por lo tanto un aspecto de la presente invención se refiere a al uso de un nanosistema, como el descrito más arriba, que comprende clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos de al menos dos tamaños diferentes encapsulados en una cavidad de diámetro interior menor o igual a 10 nm, preferiblemente menor o igual a 5 nm, como nanosistema luminiscente, como marcador de un documento, artículo o elemento seguridad. Preferiblemente se usa un nanosistema fluorescente como marcador de un documento, artículo o elemento seguridad. El metal M de los AQC's es un metal de transición o combinación de los mismos. Preferiblemente el metal de transición se selecciona de entre Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd, Ni, Rh y combinaciones de los mismos, preferiblemente se selecciona de entre Au, Ag, Cu y combinaciones de los mismos y más preferiblemente se selecciona de entre Au, Ag y la combinación de los mismos. A lo largo de este texto nos referiremos a los nanosistemas que comprenden clústeres cuánticos atómicos como "nanosistemas luminiscentes".

En el ámbito de esta invención el término "combinación de metales de transición" se refiere a AQC's de átomos de al menos dos metales de transición diferentes así como a la presencia de AQC's de un único metal de transición en presencia de AQC's de otro metal de transición diferente al primero. De tal manera que los al menos dos AQC's de tamaño diferente pueden ser AQC's del mismo metal de transición, AQC's de diferente metal de transición, o bien AQC's de la misma o diferente combinación bimetálica.

Documentos, artículos y elementos de seguridad

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un elemento de seguridad que comprende nanosistemas que comprenden clústeres cuánticos atómicos (AQC's) de al menos dos distribuciones de tamaños diferentes encapsulados en una cavidad de diámetro interior menor o igual de aproximadamente 10 nm.

De acuerdo con la presente invención, el término elemento de seguridad se refiere a un elemento que es integrado en un documento o artículo de seguridad con el fin de autenticarlo. El elemento de seguridad puede ser integrado en el artículo o documento de seguridad en su masa, como por ejemplo en la masa del sustrato, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, capas de encolados, barnices, estucos, planchetes u otros elementos habitualmente empleados, o en su superficie, como por ejemplo los hologramas añadidos en diferentes billetes y tarjetas de crédito, tintas de seguridad, láminas plásticas u otros elementos que son habitualmente utilizados.

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

El elemento de seguridad puede estar distribuido aleatoriamente o fijado en posiciones concretas del documento o artículo, y otorga las características de seguridad al documento o artículo que lo contiene, pudiendo ser estas características de muy diversa índole, siempre que tengan por objeto dificultar la falsificación de los documentos o artículos de seguridad o facilitar su autenticación.

De acuerdo con una realización particular, el elemento de seguridad se selecciona, por ejemplo, entre masa del sustrato, papel de seguridad, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, tintas de seguridad, marcas de agua, efectos táctiles, tiras celulósicas, planchetes, hologramas, pigmentos o sustancias de seguridad y láminas. Estos elementos de seguridad se pueden preparar a partir de la incorporación de los nanosistemas o a partir de composiciones de seguridad que comprenden los nanosistemas siguiendo los métodos habituales conocidos por el experto en la materia.

En una realización particular de la invención, los nanosistemas se depositan en soportes con forma de fibras. Así, es posible depositar dichos nanosistemas sobre fibras naturales, preferentemente fibras de algodón, de manera que se dispone de fibras de seguridad que se incorporan al elemento de seguridad como parte de las propias fibras que componen el papel de seguridad.

En otra forma de realización particular, los nanosistemas luminiscentes de la invención se depositan sobre partículas soporte, donde éstas a su vez se incorporan a la formulación de una tinta, dando lugar así a tintas de seguridad. En otra forma de realización los nanosistemas se incorporan a la formulación de una tinta directamente.

En una forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por una composición de seguridad que comprende un tipo de nanosistemas luminiscentes de la invención, en otra realización particular el elemento de seguridad está formado por una composición de seguridad que comprende la combinación de, al menos, dos tipos de nanosistemas luminiscentes de la invención. En otra forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por la combinación de, al menos, dos composiciones de seguridad, donde cada una de dichas composiciones de seguridad comprende un tipo de nanosistema lumíniscente de la invención tal como se ha definido previamente.

En otra forma de realización particular, el elemento de seguridad está formado por la combinación de dos tintas de seguridad, donde cada una de dichas tintas de seguridad comprende un tipo de nanosistemas luminiscentes de la invención como se ha definido previamente. En esta forma de realización, los tipos de nanosistemas comprendidos en ambas tintas de seguridad presentan la misma composición química pero presentan diferente tamaño de sus AQC's, es decir, diferentes desplazamientos de Stokes.

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

En el caso particular de utilizar tintas, el elemento de seguridad está formado no sólo por un material con unas propiedades bien definidas en cuanto a que presenta un desplazamiento de Stokes, longitud de onda de emisión (λ_{em}), intensidad, tiempo de vida media o anisotropía concretas sino también por un determinado código, bien sea una imagen bidimensional, un anagrama o un código binario como un código de barras. Este método simplifica la detección del elemento de seguridad, dado que éste se encuentra localizado en una región bien definida del documento de seguridad.

Adicionalmente, estos elementos de seguridad se pueden usar como marcadores de artículos o documentos de seguridad.

En otro aspecto, la invención también se dirige a un artículo o documento de seguridad que comprende los nanosistemas luminiscentes de la invención según se ha definido previamente. Asimismo, la invención se dirige a un artículo o documento de seguridad que comprende un elemento de seguridad tal como se ha descrito previamente.

De acuerdo con la presente invención, el término artículo o documento de seguridad se refiere a aquél que presenta unas características particulares que aseguran su origen y, por lo tanto, su autenticidad. Entre estos artículos o documentos de seguridad se encuentran todos aquellos utilizados por las administraciones públicas y sus organismos públicos, así como los utilizados en el sector privado, cuando éstos circulan de forma masiva entre el conjunto de ciudadanos y empresas, y que contiene medios o dispositivos de identificación, autenticación o antifalsificación. De forma preferente, los documentos o artículos de seguridad se seleccionan entre los documentos de identificación, como tarjetas de identificación, pasaportes, pases y similares, y los documentos de valor, como billetes, cheques, sellos, certificados y similares.

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

Los nanosistemas luminiscentes de la invención, se puede incorporar al artículo o documento de seguridad:

- (i) durante la fabricación del material utilizado para hacer dicho artículo o documento;

(ii) como parte de un aditivo que se añade a dicho artículo o documento;

(iii) sobre la superficie de dicho artículo o documento; o

(iv) como parte de uno o más de los tintes o tintas empleados en la fabricación del documento o artículo de seguridad.

En una forma de realización particular, los nanosistemas luminiscentes empleados en la invención pueden formar parte de una única composición de seguridad que se incorpora al artículo o documento de seguridad según cualquiera de los procedimientos i)-iv) descritos anteriormente.

Los nanosistemas luminiscentes de la invención pueden añadirse a la masa de papel de los documentos de seguridad como una dispersión, formando parte de la propia masa del sustrato. No obstante, se prefiere su incorporación en la superficie del documento como holograma o hilo de seguridad aventanillado, o formando parte del encolado o barnizado. También puede ser incorporada en filmes poliméricos, como por ejemplo filmes de alcohol polivinílico, que pueden recubrir el artículo o documento de seguridad. Asimismo, los nanosistemas pueden ser incorporados en las tintas empleadas para la impresión del documento de seguridad, pudiendo formar parte imperceptible de imágenes, figuras, leyendas, códigos de barras o elementos de marcación táctil.

La funcionalización de los nanosistemas sobre micropartículas permite, además, solucionar el problema de que los nanosistemas atraviesen los poros de la trama del sustrato, dado que las micropartículas, por su mayor tamaño, quedan retenidos en la masa del sustrato.

Así, los tamaños de los nanosistemas definidos en la invención garantizan su incorporación y permanencia en el sustrato, preferiblemente en el papel. De esta forma, se dota al documento o artículo de seguridad del código correspondiente al nanosistema luminiscente o a la combinación de nanosistemas luminiscentes elegida.

En una realización particular de la invención, los nanosistemas luminiscentes se depositan en sustratos con forma de fibras. Así, es posible depositar dichos nanosistemas sobre fibras naturales, preferentemente fibras de algodón, de manera que se dispone de fibras de seguridad que se incorporan al material de seguridad de forma directa, como parte de las propias fibras que componen el papel.

En otra realización particular, los nanosistemas luminiscentes de la invención se depositan sobre micropartículas, donde éstas a su vez se incorporan a la masa del sustrato o se incorporan a la propia formulación de la tinta, formando así tintas de seguridad tal como se ha mencionado previamente para los elementos de seguridad.

En una realización particular, el porcentaje de los nanosistemas luminiscentes de la invención incorporados al documento, artículo o elemento de seguridad es inferior al 5 %

en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, y superior al 0,001% en peso del total del documento o artículo de seguridad. Esta baja concentración dificulta la identificación composicional por técnicas al uso como pueden ser análisis químico, difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas o similares. No obstante, la identificación de la composición no representa en sí mismo al marcador de seguridad, puesto que la respuesta específica se consigue por la excitación externa de los nanosistemas luminiscentes midiendo la emisión que transmiten dichos nanosistemas tras dicha excitación o cualquiera de los otros parámetros característicos de los nanosistemas luminiscentes de la invención.

El número de diferentes marcadores de seguridad aumenta con el número de diferentes tamaños de AQC's, metales de transición y combinación de los mismos empleados, que vienen caracterizados por su composición química así como tamaño de los nanosistemas; por tanto, el número de marcadores de seguridad diferentes que pueden generarse es prácticamente ilimitado. Esto permite generar marcadores de seguridad codificados, de tal forma que un determinado marcador de seguridad corresponda a documentos que han sido creados en un determinado momento, o para un determinado valor o finalidad particular, o por un determinado organismo, haciendo por lo tanto trazables los documentos de seguridad y aumentando además la seguridad de los mismos.

Las composiciones de seguridad que comprenden los nanosistemas luminiscentes de la invención están siempre activas, no siendo posible que una composición de seguridad no muestre la luminiscencia tras la aplicación de la excitación externa. La excitación externa es siempre lumínica. De esta forma, es imposible que un documento de seguridad pueda ser tomado por una falsificación por no presentar las características correspondientes a la composición de seguridad. Asimismo, los materiales comprendidos en las composiciones de seguridad no pueden modificar su respuesta luminiscente sin que se destruya el documento de seguridad del que forman parte insoluble, por lo que las composiciones de seguridad se caracterizan por ser permanentes y no desactivables.

Los nanosistemas luminiscentes empleados en la invención están formados por materiales muy estables, no siendo en general sensibles a procesos de oxidación o hidratación. No obstante, los nanosistemas pueden en ocasiones ser recubiertas con capas de materiales inertes, tales como la alúmina, vidrios, silicatos, u otros materiales óxidos para protegerlos del medio ambiente. Igualmente, los nanosistemas podrán ser también recubiertos con polímeros u otros materiales orgánicos, para mejorar su adherencia a las fibras del papel o para su mejor vehiculización en el caso de que formen parte de tintas.

La combinación de los nanosistemas luminiscentes de la invención descrita en la presente invención permite realizar el marcado de artículos o documentos de seguridad de forma eficiente, presentando un sistema de codificación seguro. Las composiciones de

seguridad descritas son permanentes, no desactivables y presentan una respuesta codificada que requiere el empleo de un sistema de detección diseñado al efecto.

Método de autenticación

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad, que comprende medir la luminiscencia de dicho documento o artículo de seguridad para determinar la presencia del marcador de seguridad, es decir, para determinar la presencia de los nanosistemas que presentan luminiscencia, preferiblemente fluorescencia.

Debido a que no hay presentes en la nanocavidad interna del nanosistema otras moléculas, la energía no se disipa o pierde, es decir, la luminiscencia se mantiene. En una realización particular, no presentan parpadeo ("*blinking*") ni "*photobleaching*", al menos durante 500 minutos excitando las muestras a 300 nm cada 30 segundos.

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

En una realización particular, la invención se dirige a un método para determinar la autenticidad de un documento o artículo de seguridad que comprende los nanosistemas de la invención, que comprende:

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

que presenta dicho nanosistema, con medios de detección adecuados.

La "fuente de excitación externa" puede ser cualquier clase de fuente de radiación intensa pulsada o continua, por ejemplo diodos de emisión de luz, diodos láser, láseres de formación de pulsos gigantes y fuentes de luz derivadas de los mismos por medio de

ópticas no lineales, así como pulsos de rayos X o haces de partículas, en particular haces de electrones pulsados.

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

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

que presenta dicho nanosistema, con medios de detección adecuados;

y opcionalmente,

- c) comparar la longitud de onda de emisión obtenida, la intensidad, el tiempo de vida media o la anisotropía obtenida en la etapa b) con un valor de la longitud de onda de emisión, la intensidad, el tiempo de vida media o la anisotropía de referencia, correspondiente a un documento o artículo de seguridad que comprende los nanosistemas luminiscentes.

La autenticidad del documento o artículo de seguridad se comprueba en la etapa c) tras verificar si el valor de los parámetros obtenidos en la etapa b), coincide con los parámetros de referencia del marcador de seguridad, o está dentro de unos límites pre-establecidos.

De acuerdo con otra realización particular, la longitud de onda de emisión, la intensidad, el tiempo de vida media o la anisotropía obtenida tras hacer incidir sobre el documento o artículo de seguridad la radiación externa representa una codificación.

Detector

En una forma de realización particular, el sistema para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad tal como se han definido previamente comprende:

- un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
- medios que permiten focalizar, transmitir y opcionalmente amplificar la excitación proveniente de una fuente de excitación externa sobre la parte del documento, artículo o elemento que se quiere irradiar; y
- medios de detección adecuados para medir uno o más de los siguientes parámetros: longitud de onda de emisión (λ_{em}), intensidad, tiempo de vida media o anisotropía.

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

En el ámbito de la presente invención se entiende por “excitar” a irradiar el nanosistema con una radiación lumínica de una longitud de onda determinada.

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

En otra forma de realización particular, este sistema comprende, además, un dispositivo que permite comparar los parámetros obtenidos con parámetros de referencia, y verificar así si el documento, artículo o elemento analizado comprende el marcador de seguridad.

Tal como se usa en el presente documento, el término “aproximadamente” significa una ligera variación del valor especificado, preferiblemente dentro del 10 por ciento del valor especificado. No obstante, el término “aproximadamente” puede significar una mayor tolerancia de variación dependiendo de, por ejemplo, la técnica experimental usada. El experto entiende dichas variaciones de un valor especificado y éstas se encuentran dentro del contexto de la presente invención. Además, para proporcionar una descripción más concisa, algunas de las expresiones cuantitativas facilitadas en el presente documento no van calificadas con el término “aproximadamente”. Se entiende que, se use o no de manera explícita el término “aproximadamente”, cada cantidad dada en el presente documento pretende referirse al valor dado real, y también pretende referirse a la aproximación de tal valor dado que se deduciría de manera razonable basándose en la experiencia común en la técnica, incluyendo equivalentes y aproximaciones debidas a las condiciones experimentales y/o de medición para tal valor dado.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Síntesis de nanosomas de AQCs de oro con desplazamiento de Stokes de 300 nm.

Para este ejemplo se siguió el procedimiento representado esquemáticamente en la figura 3.

Una disolución acuosa del ácido 16-hidroxipalmitico (2 ml, 10 mg/ml) se mezcló con una disolución acuosa del ácido 16-mercaptopalmitico (0.622 ml, 10 mg/mL) con agitación vigorosa en 5,4 ml de agua, y el volumen necesario de hidróxido de tetrabutilamonio hasta llegar a medio básico. A la disolución resultante de nanosomas se añadió un volumen de 400 µL de una disolución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de cloruro de Au (III), metales base al 99,999%, Aldrich) (5,8 mg/ml) con la consiguiente reducción mediante la adición de 400 µL de una disolución de NaBH_4 (0,05 M). Para las concentraciones utilizadas, los valores de R1 y R2 son 3,7 y 3,4 respectivamente. Esta disolución madre de nanosomas de oro se agitó a 35 °C durante 1 h. Para purificar los nanosomas conteniendo los clústeres se precipita añadiendo ácido acético 0,5 M hasta pH 7,8 y se centrifuga para separar el sólido conteniendo el exceso de reactivos y nanosomas del sobrenadante que contiene los nanosomas con los clústeres. Finalmente se filtra este sobrenadante a través de un filtro de 0,45 micras. Una imagen de microscopia electrónica STEM (scanning transmission electron microscopy), obtenido mediante un microscopio Tecnai OSIRIS equipado con detectores HAADF (high angular annular dark field) y EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy), de las muestras de nanosomas de los AQCs de Au obtenidas en el presente ejemplo se muestra en la figura 4, observándose que el tamaño aproximado de las nanocavidades de los nanosomas conteniendo los AQCs es de aproximadamente 1,5 nm. En la figura 5 se muestra el análisis químico de la figura 4 mediante EDX, observándose que los clústeres de Au están protegidos por las moléculas que forman los nanosomas (C, O, S). En la figura 6 se muestra el resultado EDX del análisis típico de uno de los nanosomas individuales observados en la figura 4. El espectro muestra una señal importante de S y O en la región del nanosistema, lo que indica la presencia de moléculas conteniendo estos átomos (hidroxi y mercapto ácido del nanosoma) protegiendo los clústeres de Au. Por su parte, imágenes de HR-STEM (alta resolución) obtenidas con el mismo equipo muestran la ausencia total de cristalinidad característico de la presencia del Au en forma de clústeres (AQC). La figura 7 muestra los espectros de absorción (medido con un espectrofotómetro Hewlett-Packard HP8452A en una cubeta de cuarzo de 1mmx1cmx3cm), excitación y emisión (medidos con un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse Varian) de los nanosomas de AQC de Au, observándose que presentan el máximo de excitación a 300 nm y el máximo de emisión a 600 nm, lo que indica un desplazamiento de Stokes de 300 nm. Por su parte, la excitación a 300 nm indica, de acuerdo con la tabla 1, que los clústeres dadores de excitación presentes en los

nanosomas tienen entre 3 y 5 átomos, mientras que los clústeres aceptores de emisión tienen alrededor de 15 átomos.

Ejemplo 2. Síntesis de nanosomas de AQCs de Au con desplazamiento de Stokes de 370 nm.

Para conseguir un desplazamiento de Stokes mayor que el descrito en el ejemplo 1 es necesario disminuir el tamaño de los clústeres aceptores y aumentar el de los donadores. Según lo descrito en la memoria eso se consigue aumentando los valores de R1 y R2, respecto de los valores utilizados en el ejemplo 1. Los valores elegidos en este ejemplo fueron R1=4,1 y R2=4,3. Se procedió entonces de la siguiente forma. Una disolución acuosa del ácido 16-hidroxipalmítico (2,52 ml, 10 mg/mL) se mezcló con la disolución acuosa de ácido 16-mercaptopalmítico (0,622 ml, 10 mg / mL) con agitación vigorosa en 4,9 ml de agua, y el volumen necesario 5 de hidróxido de tetrabutilamonio hasta la neutralización. A la disolución resultante de nanosomas se añadió un volumen de 360 µL de una disolución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de cloruro de Au (III), metales base al 99,999%, Aldrich) (5,8 mg / ml) con la consiguiente reducción mediante la adición de 400 µL de una disolución de NaBH_4 (0,05 M). Esta disolución madre de nanosomas de oro se agitó a 25 ° C durante 30 minutos. Para purificar los nanosomas conteniendo los clústeres se precipitan añadiendo ácido acético 0,5 M hasta pH 7,8 y se centrifuga para separar el sólido conteniendo el exceso de reactivos y nanosomas del sobrenadante que contiene los nanosomas con los clústeres. Finalmente se filtra este sobrenadante a través de un filtro de 0,45 micras. La figura 8 muestra una imagen de HAADF-STEM de alta resolución obtenido mediante un microscopio Jeol JEM-ARM200F equipado con corrección de aberración esférica, donde se pueden observar claramente los clústeres de Au ocupando las cavidades de los nanosomas de tamaño aproximado de 1,8 nm. La imagen nos permite ver los átomos que forman los clústeres encerrados dentro de las nanocavidades de los nanosomas. La figura 9 muestra los espectros de excitación y emisión (medidos con un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse Varian) de los nanosomas de AQCs de Au, observándose que presentan el máximo de excitación a 250 nm y el máximo de emisión a 620 nm, lo que indica un desplazamiento de Stokes de 370 nm. Por su parte, la posición de los máximos de excitación y emisión nos indica, de acuerdo con la tabla 1, que los clústeres dadores de Au presentes en los nanosomas tienen entre 2 y 3 átomos, mientras que los clústeres aceptores de emisión tienen alrededor de 20 átomos.

Ejemplo 3. Síntesis de nanosomas de AQCs de Ag

En primer lugar se preparan disoluciones madre de los ácidos 16-mercaptopalmítico y 16-hidroxipalmítico a una concentración de 10 mg/ml, se les añade un volumen determinado de una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) (1,5M en agua) para asegurar una relación molar de ácido graso/TBAOH de 1. A continuación, se preparan los nanosomas mezclando una cantidad determinada de cada disolución madre de ácido

graso con 25 ml de agua destilada (3,11 ml del ácido 16-mercaptopalmítico y 10 ml del ácido 16-hidroxipalmítico).

En un segundo paso se prepara una disolución madre de 0,0147M de AgNO_3 en agua destilada. A continuación se añaden 2,7 ml de esta disolución sobre la muestra de nanosomas. Se añade a la mezcla una cantidad extra de la disolución de TBAOH para asegurar la redispersión del material. Entonces se añade a la muestra, lentamente y bajo agitación fuerte, 2,7 ml de una disolución madre 0,05M de NaBH_4 preparada en el momento. La reacción se da por terminada tras 1 hora bajo agitación en un baño termostatzado a 35°C.

Ejemplo 4. Síntesis de nanosomas de AQCs de Au de cadena corta

En primer lugar se preparan disoluciones madre de los ácidos 12-mercaptododecanoico y 12-hidroxidodecanoico a una concentración de 10 mg/ml, se les añade un volumen determinado de una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) (1,5M en agua) para asegurar una relación molar de ácido graso/TBAOH de 1. A continuación, se preparan los nanosomas mezclando una cantidad determinada de cada disolución madre de ácido graso con 25 ml de agua destilada (3,11 ml del ácido 12-mercaptododecanoico y 10 ml del ácido 12-hidroxidodecanoico).

En un segundo paso se prepara una disolución madre de 0,0147M de HAuCl_4 en agua destilada. A continuación se añaden 2,7 ml de esta disolución sobre la muestra de nanosomas. Se añade a la mezcla una cantidad extra de la disolución de TBAOH para asegurar la redispersión del material. Entonces se añade a la muestra, lentamente y bajo agitación fuerte, 2,7 ml de una disolución madre 0,05M de NaBH_4 preparada en el momento. La reacción se da por terminada tras 1 hora bajo agitación en un baño termostatzado a 35°C.

Ejemplo 5. Síntesis de AQCs de Au encapsulados por micelas inversas (microemulsiones).

Los clústeres de oro encapsulados por micelas inversas (microemulsiones) se preparan mezclando dos microemulsiones diferentes preparadas previamente: una que contiene la sal HAuCl_4 y otra que contiene NaBH_4 .

La primera microemulsión se prepara disolviendo 15,4 ml de Tergitol® 15S5, 1,37 ml de 1-butanotiol y 2,7 ml de una disolución acuosa de HAuCl_4 (0.0147M) en 80.6 ml de isooctano. La segunda microemulsión se prepara disolviendo 15,4 ml de Tergitol® 15S5, 1,37 ml de 1-butanotiol y 2,7 ml de una disolución acuosa de NaBH_4 (0.05M) en 80,6 ml de isooctano.

A continuación se mezclan ambas microemulsiones y la reacción de agita durante 24 h.

Ejemplo 6. Uso nanosistemas de 2 clústeres de oro de 3-5 y 20-25 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados superficialmente en papel de seguridad para imprimir billetes de curso legal.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Panday-Graph, un cilindro de huecograbado fabricado por Ziraba, papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la FNMT, barniz de larga duración y reticulante fabricados por Sicpa y una disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

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

Condiciones del cilindro de huecograbado

- Tipo de grabado: químico
- Lineatura: 60 lin/cm
- Profundidad de alveolo: 54 micras
- Tabla: 910 mm
- Diámetro: 200 mm

Condiciones del barniz y reticulante:

- Denominación comercial del barniz: Primer 803696W
- Denominación comercial del reticulante: Aditivo Primer 370010
- Viscosidad del barniz tras adición del reticulante: 20 s CP4
- Viscosidad del barniz para aplicación: 18 s CP4

Condiciones principales del papel:

- Composición fibrosa: 100% celulosa
- Gramaje: 90 g/m²
- Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m²
- Espesor: 115 micras
- Lisura Bendtsen en cara fieltro: < 700 ml/min
- Lisura Bendtsen en cara tela: < 800 ml/min
- Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min
- Porosidad Bendtsen tras arrugado: <140 ml/min
- Grado Cobb: 40 – 70 g/cm²
- Cenizas: < 3%
- Opacidad: 84%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocado el cilindro de huecograbado, colocada la bobina de papel

en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la mezcla del barniz con el reticulante en una proporción del 1,5% en peso del segundo sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el propio bidón de 20 kg del barniz. A esta mezcla se añaden 100 ml de la disolución acuosa de los clústeres de oro encapsulados en nanosomas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se acciona el posicionamiento del papel sobre el cilindro de impresión comenzando la aplicación del barniz en todo el ancho de la banda de papel en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad del barniz y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión. Una vez bobinado el papel a la salida de máquina se extrae la bobina de la bobinadora y se coloca en la desbobinadora en el sentido de desbobinado adecuado para imprimir el barniz en la cara opuesta. Tras la finalización del proceso se deja la bobina en reposo en un tiempo mínimo de maduración de 24 horas a temperatura ambiente (23°C y 50% HR).

Ejemplo 7. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de oro de 2-10 y 25-50 átomos respectivamente encapsulados en una micela inversa como marcadores de seguridad aplicados en la masa del papel de seguridad con destino a la impresión de pasaportes.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de papel de forma redonda y una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos que junto a distintos productos químicos como antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, cargas minerales como dióxido de titanio o silicato de alúmina, colorantes pigmentarios, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco como carboximetilcelulosa (todos ellos añadidos en cantidades determinadas en función de las características del papel a fabricar y que no se mencionan por no ser relevantes con las propiedades a alcanzar con los marcadores de seguridad), confirman la pulpa base para la fabricación de papel con una consistencia o concentración en torno al 3% en peso sobre la cantidad de agua utilizada con pH entre 7 y 8.

Asimismo en un tanque de dilución de 1000 kg se encuentran los clústeres de oro encapsulados en micelas inversas funcionalizados para tener carácter catiónico y capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilo de las fibras de celulosa.

La dosificación de los clústeres de oro encapsulados por micelas inversas hacia la tina de cabecera de máquina provoca en primer lugar una atracción electrostática entre las micelas inversas funcionalizadas y las fibras aniónicas para después formar el enlace covalente indicado.

Posteriormente se añade a la pulpa de papel la resina de resistencia en húmedo basada en poliamida-epiclorhidrina la cual es también de fuerte carácter catiónico y con

posibilidad de formar enlaces covalentes semejantes al indicado y lo realizan con tantas fibras de celulosa queden con esta opción y también consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que se encuentre especificado.

Toda esta masa de fibras de celulosa y aditivos químicos llegan posteriormente desde la tinta de cabecera de máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel que tras los procesos de prensado, secado, encolado y posteriores secados y calandrado conforman la hoja final de papel.

El papel fabricado por estos medios posteriormente se emplea para la impresión de pasaportes.

Ejemplo 8. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de oro de 3-5 y 20-25 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en tinta de impresión serigráfica de banda iridiscente en papel de seguridad para etiquetas de seguridad.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de serigráfica fabricada por Stork, una pantalla serigráfica fabricada por Stork, papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado en una máquina de papel de forma redonda en la FNMT, tinta iridiscente, antiespumante y reticulante fabricados por Sicpa y una disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

Temperatura de túnel de secado: 145 °C
 Velocidad de máquina: 70 m/min
 Velocidad de aspiración: 2500 rpm
 Velocidad de soplado: 2400 rpm
 Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

Condiciones de la pantalla serigráfica

Referencia: RSI900
 Desarrollo: 25 2/8 "
 Malla: 105
 Área abierta: 15 %
 Espesor: 105 micras
 Ancho: 910 mm

Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Denominación comercial de la tinta: Tinta serigráfica 5W R1241
 Denominación comercial del antiespumante: Aditivo 880775
 Denominación comercial del reticulante: Aditivo 370010

Viscosidad de la tinta tras adición del reticulante: 20 s CP4

Viscosidad de la tinta para impresión: 18 s CP4

Condiciones principales del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa de algodón

Gramaje: 90 g/m²

Gramaje tras el proceso de barnizado: 96 g/m²

Espesor: 115 micras

Lisura Bendtsen en cara fieltro: < 700 ml/min

Lisura Bendtsen en cara tela: < 800 ml/min

Porosidad Bendtsen: < 20 ml/min

Porosidad Bendtsen tras arrugado: < 140 ml/min

Grado Cobb: 40 – 70 g/cm²

Cenizas: < 3%

Opacidad: 84%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la pantalla serigráfica, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la mezcla de la tinta con el reticulante en una proporción del 1,5% en peso del segundo sobre el primero, en condiciones de agitación suave en el propio bidón de 20 kg de la tinta. A esta mezcla se añaden 100 ml de la disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas y antiespumante en la medida que resulte necesaria en caso de aparición de espumas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se acciona el posicionamiento del papel sobre la pantalla serigráfica de impresión comenzando la impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión.

Ejemplo 9. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de plata de 2-8 y 15-30 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en la superficie del papel de seguridad con destino a la impresión de pasaportes.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de papel de forma redonda y una dispersión acuosa de fibras celulósicas convenientemente blanqueadas y refinadas en procesos productivos previos que junto a distintos productos químicos como antiespumantes, agentes retentivos de cargas, agentes fijadores de color, cargas minerales como bióxido de titanio o silicato de alúmina, colorantes pigmentarios, reguladores iónicos y de pH y resinas de resistencia en seco como carboximetilcelulosa

(todos ellos añadidos en cantidades determinadas en función de las características del papel a fabricar y que no se mencionan por no ser relevantes con las propiedades a alcanzar con los marcadores de seguridad), confirman la pulpa base para la fabricación de papel con una consistencia o concentración en torno al 3% en peso sobre la cantidad de agua utilizada con pH entre 7 y 8.

Posteriormente se añade a la pulpa de papel la resina de resistencia en húmedo basada en poliamida-epiclorhidrina la cual es también de fuerte carácter catiónico y con posibilidad de formar enlaces covalentes semejantes al indicado y lo realizan con tantas fibras de celulosa queden con esta opción y también consigo misma para formar la red polimérica necesaria para dotar al papel del nivel de resistencia en húmedo que se encuentre especificado.

Toda esta masa de fibras de celulosa y aditivos químicos llegan posteriormente desde la tinta de cabecera de máquina a la forma redonda donde se forma la capa de papel que tras los procesos de prensado y secado.

Tras el secado el papel pasará a la zona de encolado donde se sumergirá en una bandeja que contendrá una dilución de agentes de encolado basados en alcohol de polivinilo (referencia Airvol 103 fabricado por Air Products & Chemical) en donde se habrá añadido 100 ml por cada 100 litros de encolante de una disolución acuosa de clústeres de plata encapsulados en nanosomas convenientemente funcionalizados para tener capacidad de formar enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo del agente encolante.

Posteriormente el papel es secado y calandrado hasta obtener una humedad absoluta del papel del 5%.

El papel fabricado por estos medios posteriormente se emplea para la impresión de pasaportes.

Ejemplo 10. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de oro de 3-5 y 20-25 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en la capa estucada de papel con destino a impresión de etiquetas de seguridad autoadhesivas.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de estucado de labio soplador que se alimenta de una salsa de estucado preparada previamente con arreglo a la siguiente fórmula especialmente indicada para un uso del papel estucado en impresión por técnicas de offset para etiquetas autoadhesivas de seguridad.

Cargas minerales: 80% de carbonato cálcico (Ref Albacar HO Slurry fabricado por Specialty Minerals) y 20% de caolín (referencia Supragloss 95 fabricado por Imerys) para obtener 50 partes de la salsa.

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

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

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa

Insolubilizante: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF)

Aditivos: Hidróxido sódico 1 parte

Disolución acuosa clústeres de oro encapsulados en nanosomas: 1 parte

Água: El resto hasta las 100 partes.

El papel autoadhesivo que se usa para ser estucado tiene las siguientes características:

Gramaje total: 200 g/m²

Gramaje soporte siliconado: 82 g/m²

Gramaje adhesivo: 20 g/m²

Composición fibrosa del frontal: 100% celulosa procedente de pasta mecánica

Condiciones de la máquina de estucado:

Temperatura de túnel de secado: 145 °C

Velocidad de máquina: 150 m/min

Humedad residual del papel tras secado: 6,5%

Características del papel estucado:

Gramaje total: 220 g/m²

Gramaje capa estuco: 20 g/m²

Lisura Bekk en cara estucada: 200 seg

Cenizas: 20%

Opacidad: 84%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de estucar para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la dosificación de la salsa de estuco a la bandeja del labio soplante y se comienza el proceso de estucado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina.

Tras el proceso de estucado, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de las etiquetas de seguridad.

Ejemplo 11. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de oro de 2-5 y 10-20 átomos encapsulados en nanosomas de cadena corta como marcadores de seguridad aplicados en la masa de fibrillas de seguridad con destino a su inclusión en la masa de papel de seguridad.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de extrusión de materiales plásticos compuesta por una tolva de dosificación de sección circular donde se dosificarán la granza de material polimérico, un dosificador de pistón donde se dosificarán los clústeres de oro encapsulados en nanosomas de cadena corta, una extrusora monohusillo

con mezcladora tipo Maddock y con cabezal hilador, un sistema de refrigeración de aire, un sistema de templado o tensionado de las fibras y una cortadora. A continuación se indican los principales parámetros de proceso en el empleo y de configuración de esta máquina

Configuración del husillo de la extrusora:

Diámetro del husillo: 5 cm
 Longitud del husillo en la zona de alimentación: 50 cm
 Longitud del husillo en la zona de compresión: 30 cm
 Longitud del husillo en la zona de dosificación: 20 cm
 Ángulo de las paletas: 17,65 °
 Paso de rosca: 5 cm
 Claro entre cilindro y husillo: 0,5 cm
 Profundidad de canal de dosificación: 0,25 cm
 Profundidad de canal de alimentación: 0,75 cm
 Diámetro exterior del cilindro: 7,01 cm
 Diámetro interior del cilindro: 5,01 cm
 Longitud del mezclador: 10 cm
 Número de agujeros del cabezal de hilado: 50
 Diámetro de los agujeros: 0,15 mm

Parámetros de proceso de la extrusora:

Rango de temperaturas a lo largo del cilindro: 120 – 185 °
 Caudal de fibras a la salida del cabezal hilador: 10 l/h
 Velocidad de salida: 3,14 m/s (7,5 kg de fibra/hora)

Características del material polimérico:

Composición: polipropileno fabricado por LyondellBasell (ref.: HM 560 R)
 Densidad de la granza: 0,91 g/cm³
 Temperatura de fusión: 145 °C
 Índice de fluidez: 25 g/10 min (230°C/2.16 kg)

Características de las fibrillas de seguridad:

Espesor: 0,02 mm
 Longitud: 3 mm

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina extrusora en la configuración y parámetros de proceso indicados, se prepara para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, se alimenta la tolva calefactada de la granza de polipropileno. Los marcadores compuestos por los clústeres de oro encapsulados por nanosomas de cadena corta se introducirán mediante el empleo de un dosificador de pistón vertical colocado entre la zona de alimentación y la zona de compresión de la extrusora. El material se va mezclando y presurizando a medida que avanza por el husillo, comenzando con presión atmosférica en

la tolva y aumentando hasta la salida por la boquilla. Los componentes antes de alcanzar el mezclador pasan a través de una malla o filtro. Tras atravesar el mezclador el material se encuentra sometido a su máxima presión y pasa a través de un cabezal de hilar provisto de pequeñas perforaciones donde se producirán las fibras.

Una vez obtenidas las fibras, estas deben enfriarse mediante una corriente de aire y son posteriormente recogidas por un rodillo conductor que alimentan a la unidad de tensionado. En esta unidad las fibras alinean su estructura cristalina en dirección del eje del filamento posibilitando un alargamiento de estas que se producirá por la acción de un rodillo que se encuentra al final de la cámara de secado y que gira a una velocidad 4 veces superior a la de la salida del cabezal de hilado.

Posteriormente otro rodillo conducirá las fibras hasta la máquina cortadora donde un juego de cuchillas estacionarias procederá al corte de las mismas en la longitud especificada.

Ejemplo 12. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de oro de 3-5 y 20-25 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en tinta de impresión serigráfica de sustratos poliméricos para tarjetas de identificación.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de serigráfica fabricada conjuntamente por Stork y Thieme con secado ultravioleta, una pantalla serigráfica Rotaplate fabricada por Stork, sustrato polimérico basado en poliéster, tinta serigráfica fabricada por Sicpa y una disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

Velocidad de máquina: 4000 pliegos/hora

Condiciones de secado: 60%

Condiciones de la pantalla serigráfica Rotaplate 125W

Malla: 125 hpi

Espesor: 120 micras

Área abierta: 43 %

Díametro: 140 micras

Condiciones de la tinta iridiscente y aditivos:

Denominación comercial de la tinta: Tinta serigráfica 3Z1Q09

Viscosidad de la tinta para impresión: 120 s CP4

Condiciones principales del sustrato polimérico:

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

Espesor: 200 micras

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la pantalla serigráfica, y posicionadas las de poliéster se bombeará en el tintero una mezcla de tinta serigráfica a la que previamente se habrán añadido 100 ml de la disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas. Posteriormente se comienza la impresión de la tinta a través de los agujeros de la pantalla según el diseño gráfico establecido en la misma en una de las caras, controlando la viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión.

Ejemplo 13. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de plata de 2-8 y 15-30 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en la capa estucada de papel con destino a impresión de sellos de correo postal.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de estucado film press que se alimenta de una salsa de estucado preparada previamente con arreglo a la siguiente fórmula de forma que el tipo y características del estuco obtenido es especialmente indicado para un uso del papel estucado en impresión por técnicas de huecograbado para sellos de correo postal.

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

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

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

Espesante: 1 parte de carboximetilcelulosa

Insolubilizante: 1 parte (referencia Basocoll OV fabricado por BASF)

Aditivos: Hidróxido sódico 1 parte

Disolución acuosa de clústeres de plata encapsulados en nanosomas: 1 parte

Agua: El resto hasta las 100 partes.

El papel soporte que se usa para ser estucado tiene las siguientes características:

Gramaje total: 90 g/m²

Espesor: 120 micras

Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pasta mecánica

Condiciones de la máquina de estucado:

Temperatura de túnel de secado: 150 °C

Velocidad de máquina: 170 m/min

Humedad residual del papel tras secado: 5,5%

Características del papel estucado:

Gramaje total: 110 g/m²

Gramaje capa estuco: 20 g/m²

Lisura Bekk en cara estucada: 1800 seg

Cenizas: 15%

Opacidad: 80%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de estucar para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la dosificación de la salsa de estuco a la bandeja del alimentación de los cilindros en contacto con el papel y se comienza el proceso de estucado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina.

Tras el proceso de estucado, la bobina de papel se calandra hasta alcanzar la lisura establecida y se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de los sellos de correo postal.

Ejemplo 14. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de oro de 3-5 y 20-25 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados en la capa engomada de papel con destino a impresión de precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomados.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de estucado film press que se alimenta de una salsa de goma rehumectable acondicionada previamente y que es especialmente indicada para el uso del papel engomado para impresión por técnicas de Offset para precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomadas.

La salsa de goma rehumectable empleada está basada en acetato de polivinilo, empleándose la referencia A-4524 fabricada por Henkel Adhesives & Technologies. Por cada tanque de 1000 kg de salsa de goma se añade 1 litro de una disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas y 1400 gramos de colorante alimentario de color verde de referencia Verde Carta DAM Líquido fabricado por Clariant previamente preparado mediante la mezcla de 1 parte del colorante señalado con 3 partes de agua.

El papel soporte que se usa para ser engomado tiene las siguientes características:

- Gramaje total: 95 g/m²
- Espesor: 98 micras
- Composición fibrosa: 100% celulosa procedente de pasta mecánica

Condiciones de la máquina de estucado:

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

Características del papel engomado:

- Gramaje total: 105 g/m²
- Gramaje capa estuco: 10 g/m²
- Adherencia goma rehumectable: 25 gF/mm
- Cenizas: 10%
- Opacidad: 80%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de estucar empleada para aplicar la goma rehumectable para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la dosificación de la salsa de goma a la bandeja del alimentación de los cilindros en contacto con el papel y se comienza el proceso de engomado según las condiciones de máquina establecidas hasta acabar la bobina.

Tras el proceso de engomado, la bobina de papel se corta al formato necesario para el posterior proceso de impresión en pliego o en bobina de los precintos fiscales o etiquetas de seguridad engomadas.

Ejemplo 15. Uso de nanosistemas de 2 clústeres de oro de 3-5 y 20-25 átomos encapsulados en nanosomas como marcadores de seguridad aplicados superficialmente en cintas celulósicas para su inserción dentro de la masa de papel de seguridad con destino a imprimir billetes de curso legal.

Para la ejecución de este ejemplo se utiliza una máquina de impresión de huecograbado fabricada por Giave, un cilindro de huecograbado fabricado por Artcyl y grabado por Ziraba, papel de composición fibrosa basada en celulosa natural fabricado por Miquel y Costas, tinta de huecograbado fabricada por Sicpa y una disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas.

A continuación se detallan las principales características de las instalaciones y materiales indicados:

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

Temperatura de túnel de secado: 45 °C

Velocidad de máquina: 80 m/min

Tensión bobina: 150 N

Heliofun (sistema antiestático): 60%

Condiciones del cilindro de huecograbado

Tipo de grabado: químico

Lineatura: 90 lin/cm

Profundidad de alveolo: 34 micras

Tabla: 510 mm

Diámetro: 24" = 194,02 mm

Condiciones de la tinta:

Denominación comercial de la tinta: 67E9011

Viscosidad de la tinta: 32 s CP4

Viscosidad del barniz para aplicación: 32 s CP4

Condiciones principales del papel:

Composición fibrosa: 100% celulosa

Gramaje: 18 g/m²

Espesor: 30 micras

Porosidad Bendtsen: 144 ml/min

Opacidad: 25%

Método de realización:

Una vez puesta en marcha la máquina de impresión para alcanzar las condiciones de máquina establecidas, colocado el cilindro de huecograbado, colocada la bobina de papel en el eje desbobinador y distribuida la banda de papel en el circuito de la máquina se realiza la mezcla de la tinta con 100 ml de la disolución acuosa de clústeres de oro encapsulados en nanosomas. Una vez asegurada la perfecta dispersión de los componentes se bombea el contenido del bidón al tintero de la máquina de impresión. Se acciona el posicionamiento del papel sobre el cilindro de impresión comenzando la impresión de la tinta sobre el papel en una de las caras, controlando la humedad final del papel, viscosidad de la tinta y las condiciones de máquina en todo el proceso de impresión. Tras la finalización del proceso se deja la bobina en reposo en un tiempo mínimo de maduración de 24 horas a temperatura ambiente (23°C y 50% HR).

REIVINDICACIONES

1. Uso de un nanosistema que comprende clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos de al menos dos tamaños diferentes encapsulados en una cavidad de diámetro interior menor o igual de aproximadamente 10 nm, como marcador de un documento, artículo o elemento seguridad.
2. Uso según la reivindicación 1 donde la cavidad es el núcleo de un nanosistema seleccionado del grupo formado por nanosoma, micela y micela inversa.
3. Uso según las reivindicaciones anteriores donde la cavidad es el núcleo de un nanosoma, donde el nanosoma comprende ω -hidroxiácidos y ω -mercaptoácidos.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los AQC's metálicos están compuestos de entre 2 y 309 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 309$), preferiblemente de entre 2 y 102 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 102$), más preferiblemente de entre 2 y 55 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 55$) y más preferiblemente de entre 2 y 25 átomos de metal (M_n , $2 \leq n \leq 25$).
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la diferencia de átomos entre los AQC's de al menos dos tamaños diferentes es de al menos tres átomos.
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los metales de los AQC's son metales de transición o combinaciones de los mismos, preferiblemente se seleccionan de entre Au, Ag, Co, Cu, Pt, Fe, Cr, Pd, Ni, Rh y combinaciones de los mismos.
7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde tras una excitación del nanosistema por una fuente de excitación externa se produce luminiscencia en el nanosistema, preferiblemente fluorescencia.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el desplazamiento de Stokes es mayor que aproximadamente 150 nm, preferiblemente mayor que aproximadamente 300 nm.
9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el nanosistema fluorescente tiene un tiempo de decaimiento mayor de 0,1 microsegundo, preferiblemente mayor de un microsegundo.
10. Elemento, artículo o documento de seguridad que comprende nanosistemas que comprenden clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos de al menos dos tamaños diferentes encapsulados en una cavidad de diámetro interior menor o igual de aproximadamente 10 nm.
11. Elemento de seguridad según la reivindicación anterior seleccionado de entre masa del sustrato, hilos de seguridad, fibrillas de seguridad, marcas de agua,

efectos táctiles, tiras celulósicas de seguridad, capas de encolados, barnices, estucos, planchetes, hologramas, tintas de seguridad y láminas plásticas.

12. Documento o artículo de seguridad según la reivindicación 10 seleccionado de entre papel de seguridad, sobres, cheques, billetes de banco, documentos de identidad, tickets, sellos, entradas, papeles timbrados y certificados.

13. Método de fabricación de un elemento, documento o artículo de seguridad según las reivindicaciones 10-12, que comprende incorporar un nanosistema que comprende clústeres cuánticos atómicos (AQC's) metálicos según están descritos en las reivindicaciones 1 a 9,

- i) durante la fabricación del material empleado para fabricar el documento o artículo de seguridad,
- ii) como parte de un aditivo que se añade al elemento, documento o artículo de seguridad,
- iii) sobre la superficie de dicho artículo o documento, o
- iv) como parte de uno o más de los tintes o tintas empleados en la fabricación del documento o artículo de seguridad.

14. Método para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad según se define en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 que comprende:

(a) irradiar el documento, artículo o elemento de seguridad con una fuente de excitación externa a una longitud de onda de excitación, $\lambda_{exc.}$, predeterminada para excitar el nanosistema, y

(b) detectar uno o más de los siguientes parámetros:

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

que presenta dicho nanosistema, con medios de detección adecuados.

15. Sistema para determinar la autenticidad de un documento, artículo o elemento de seguridad según las reivindicaciones 10-12 que comprende:

- un posicionador donde se coloca el documento, artículo o elemento de seguridad;
- medios que permiten focalizar, transmitir y opcionalmente amplificar la excitación proveniente de una fuente de excitación externa sobre la parte del documento, artículo o elemento que se quiere irradiar; y
- medios de detección adecuados para medir uno o más de los siguientes parámetros: longitud de onda de emisión ($\lambda_{em.}$), intensidad, tiempo de vida media o anisotropía.

RESUMEN

La presente invención se relaciona con el uso de nanosistemas como marcadores de seguridad no desactivables que comprenden clústeres cuánticos atómicos (AQCs) metálicos de al menos dos distribuciones de tamaños diferentes encapsulados en una cavidad de diámetro interior menor o igual de aproximadamente 10 nm. Estos nanosistemas son luminiscentes tras la excitación externa, particularmente fluorescentes. La invención también se refiere a documentos, artículos o elementos de seguridad que incorporan estos marcadores, así como a un método y a un sistema de detección de los mismos.

FIGURAS

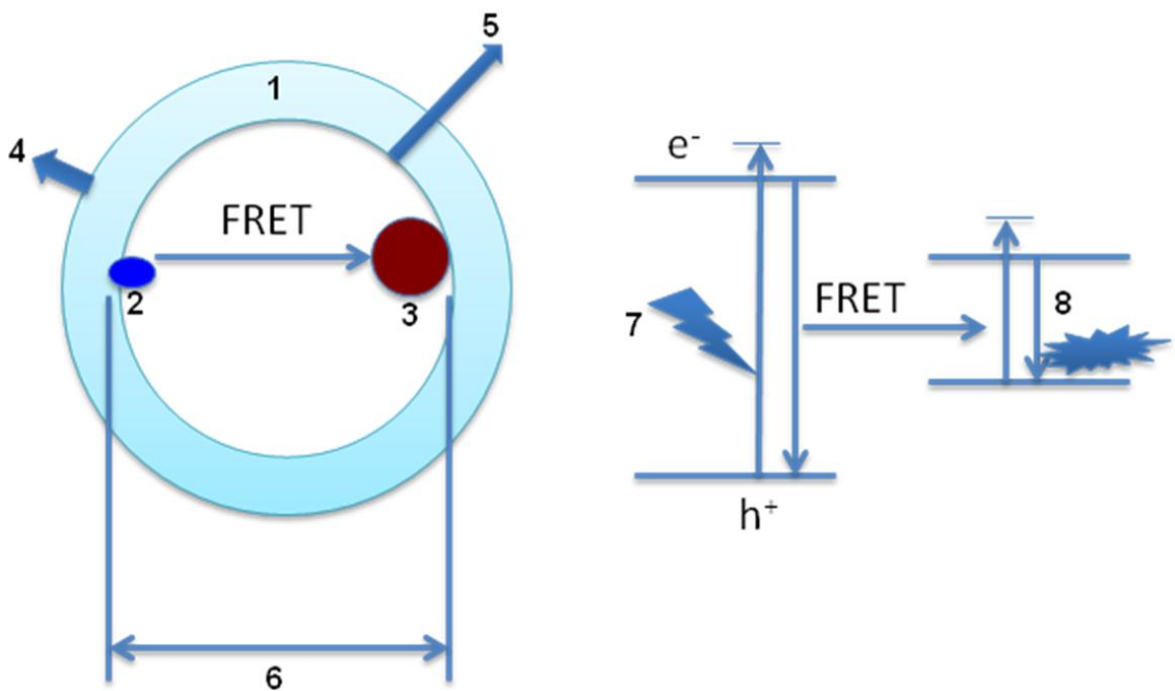


Fig . 1

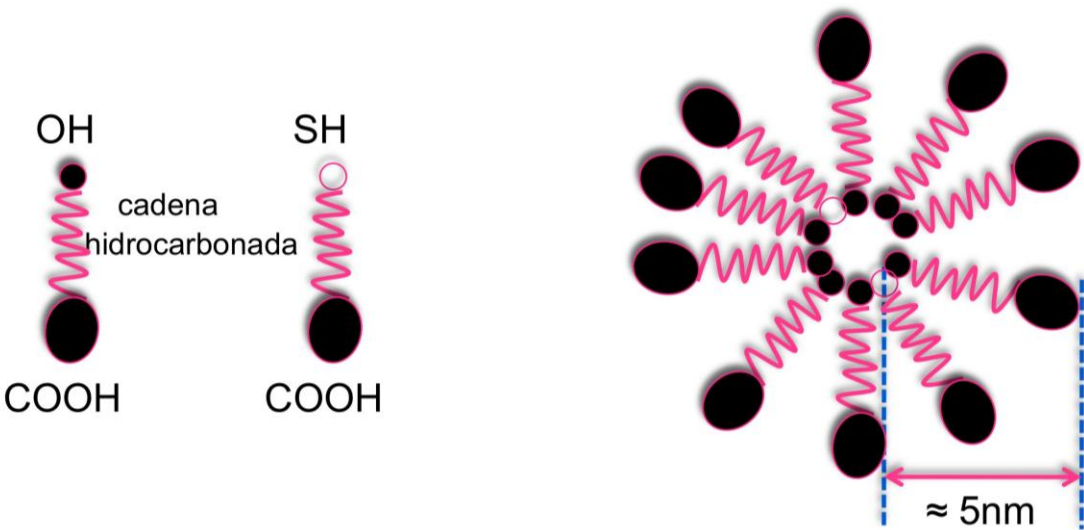


Fig . 2

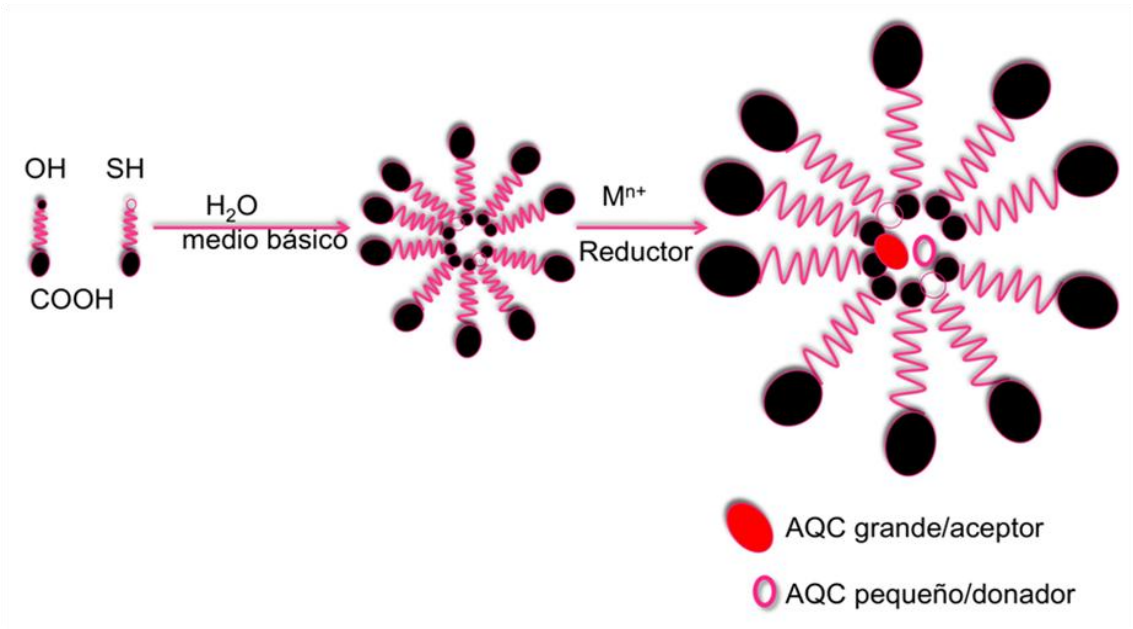


Fig .3

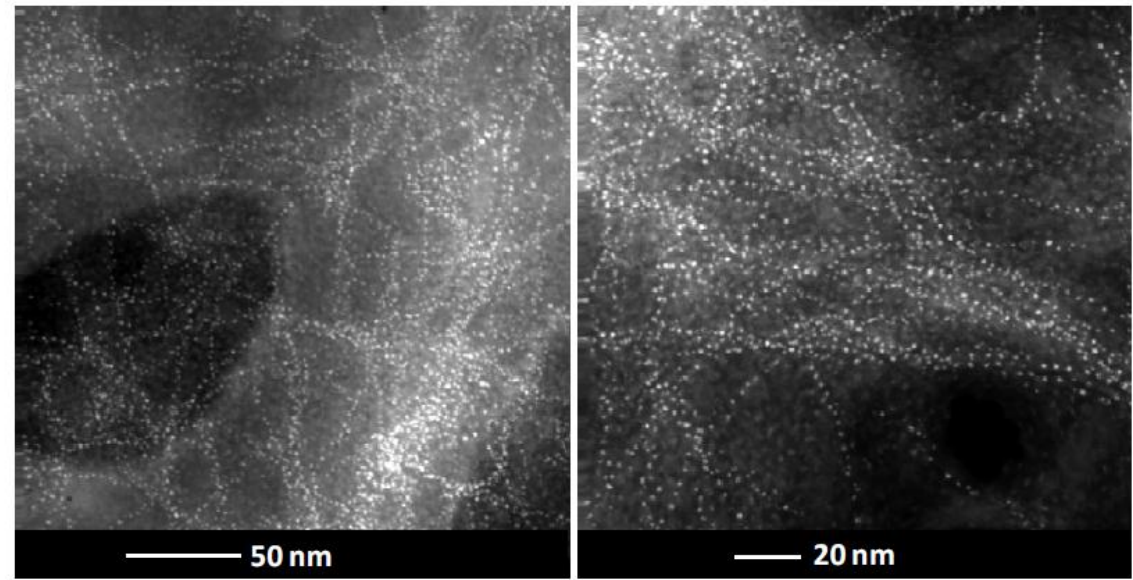


Fig . 4

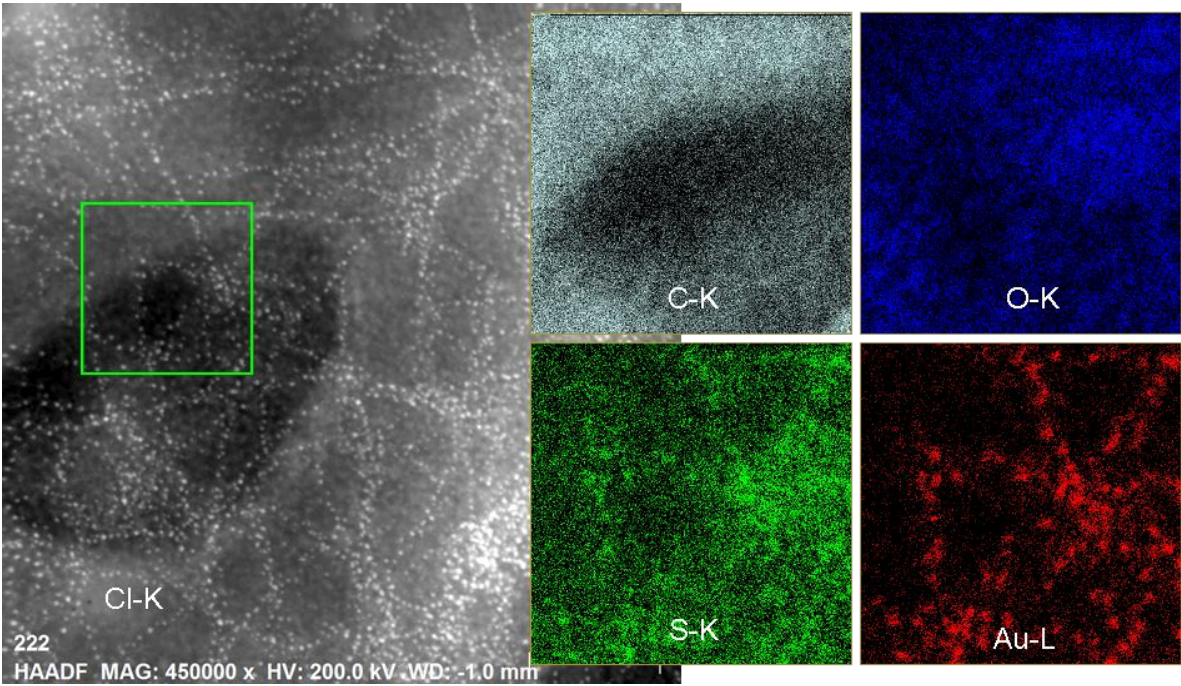


Fig. 5

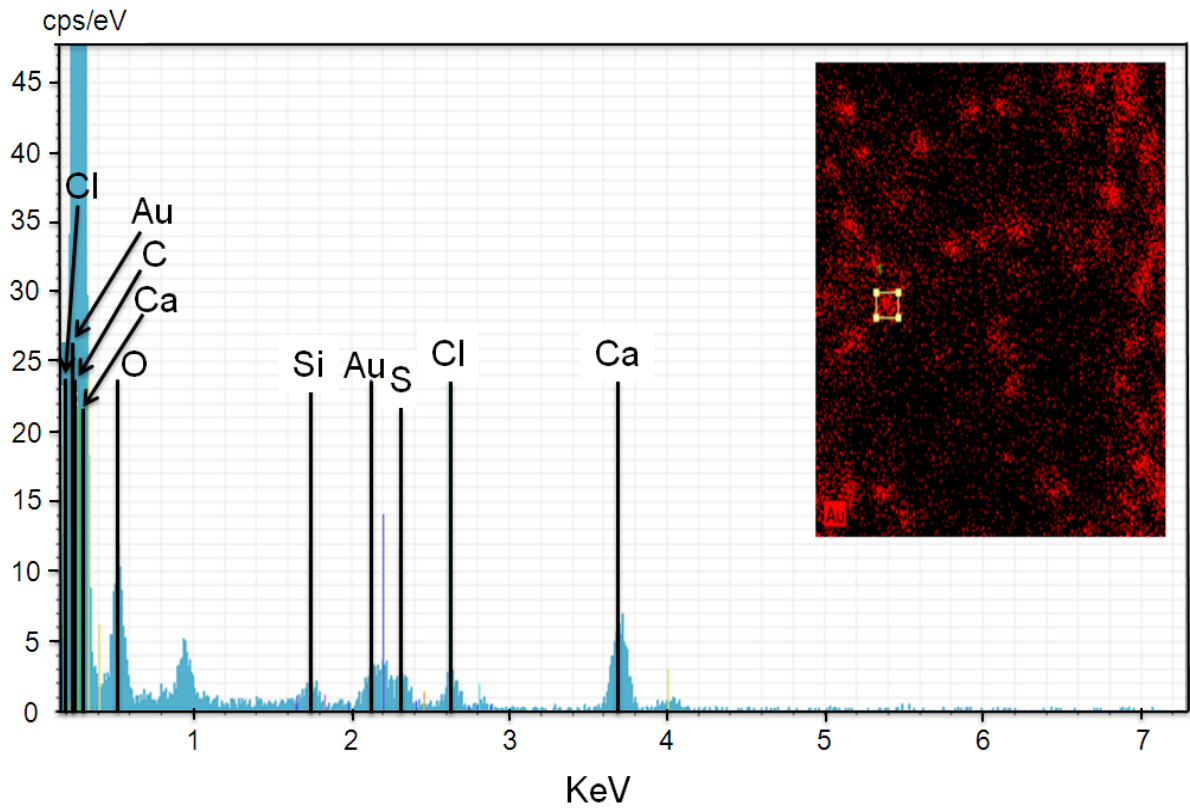


Fig. 6

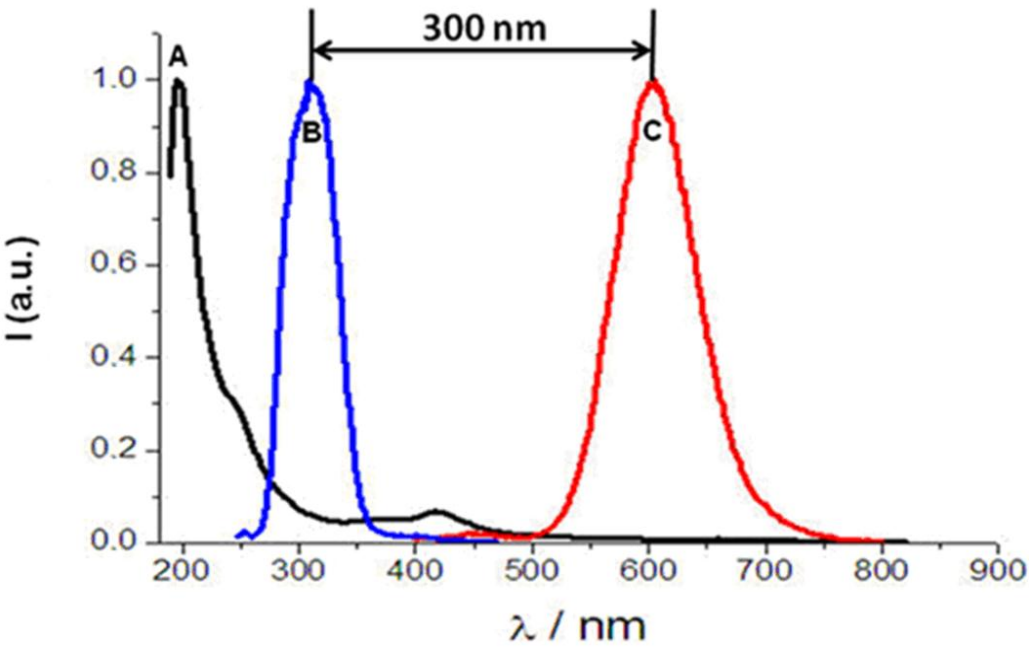


Fig . 7

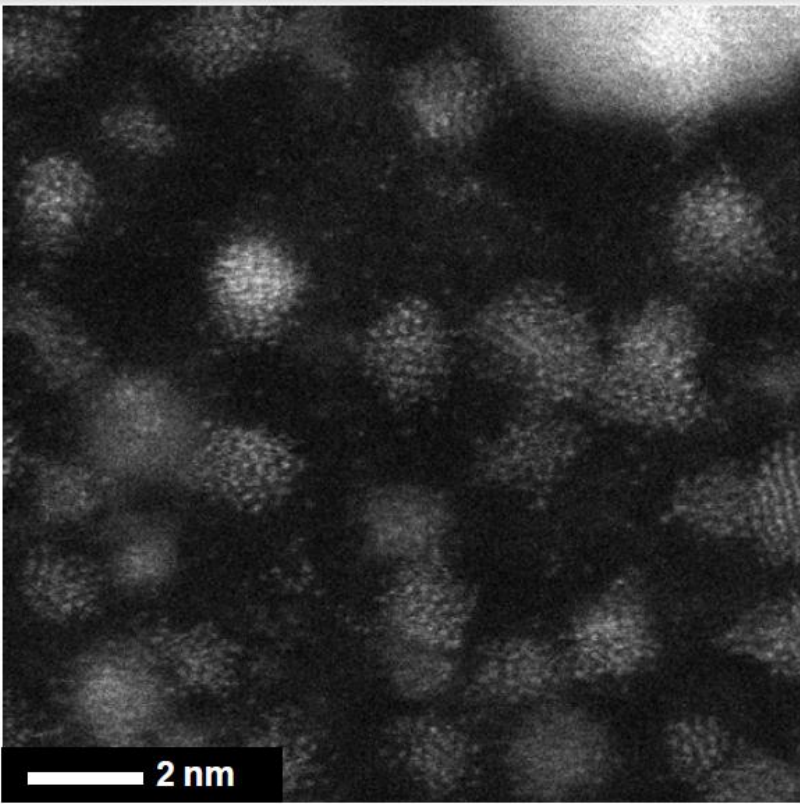


Fig . 8

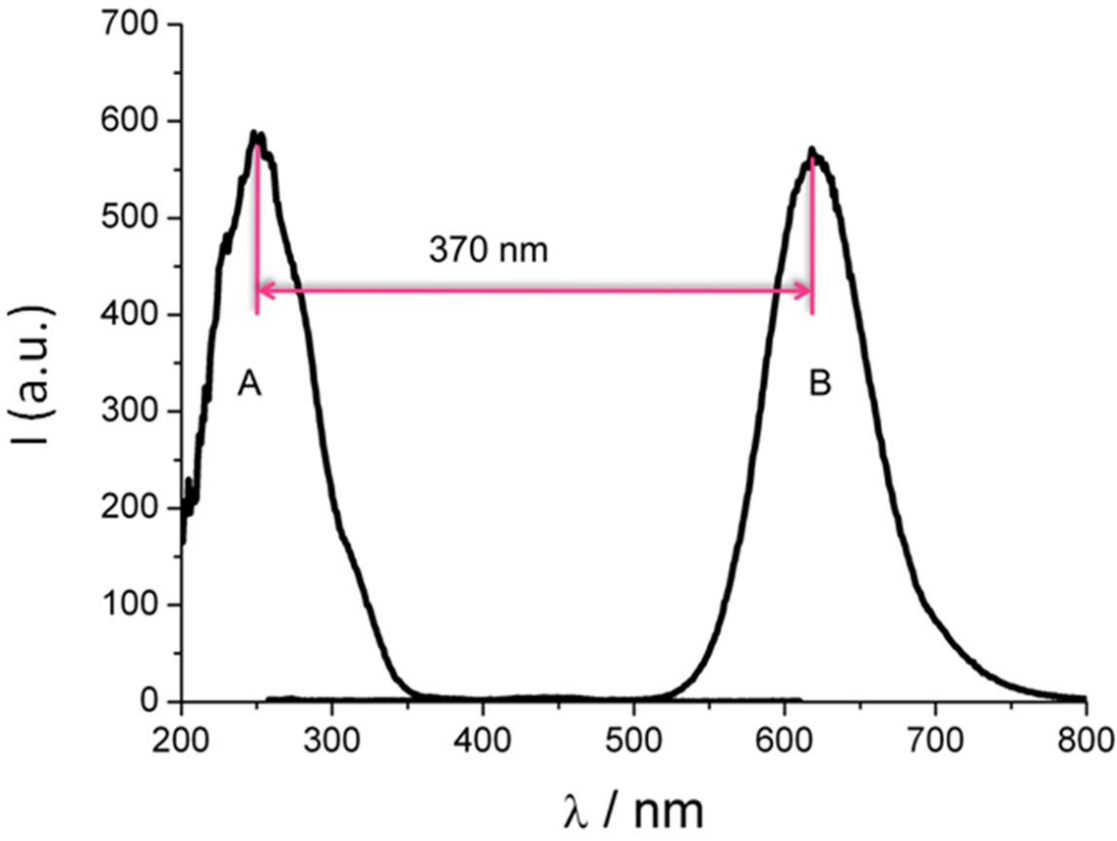


Fig. 9