

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 616**

51 Int. Cl.:

B42D 15/00	(2006.01)
C09D 11/02	(2014.01)
C09D 11/32	(2014.01)
C09D 11/328	(2014.01)
G07D 7/06	(2006.01)
G07D 7/12	(2006.01)
C09D 11/40	(2014.01)
C09D 11/50	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015 PCT/EP2015/071213**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042025**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015 E 15763033 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3194177**

54 Título: **Tinta de impresión, su uso para la autenticación de artículos, artículos así obtenidos y métodos de autenticación**

30 Prioridad:

16.09.2014 EP 14184924

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEMPERE, PABLO;
DORIER, JEAN-LUC;
ZAHAR, AMINE y
CARTESIO, SALVATORE**

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

ES 2 807 616 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tinta de impresión, su uso para la autenticación de artículos, artículos así obtenidos y métodos de autenticación

5 La presente invención se refiere a una tinta de impresión que comprende dos tinturas fluorescentes en donde una de ellas ("el donador") puede excitar la otra ("el aceptador"), lo que produce un efecto cascada en términos de transferencia de energía. La presente invención también se refiere al uso de esta tinta de impresión para autenticar artículos, tales como billetes, papeles de valor, documentos de identidad, tarjetas, boletos, etiquetas, láminas de seguridad, hilos de seguridad y similares, en donde los artículos se imprimen con tintas de impresión, y a un método para la autenticación de estos artículos.

1. Antecedentes de la invención

15 La autenticación de marcadores luminiscentes, en particular, fluorescentes, con dispositivos de imágenes se realiza, en general, mediante la obtención de imágenes/observación de la marca de autenticación en un determinado rango espectral (en general, diferente del rango de excitación), y luego mediante la verificación de que la marca de autenticación se torna luminiscente y presenta un contraste adecuado con el fondo. Sin embargo, esta técnica solo es adecuada para validar la emisión de luminiscencia de la tintura de marcación, y lo hace en un rango de longitud de onda relativamente amplio.

20 Esta técnica tiene la desventaja de que los espectros de emisión de los marcadores (por ejemplo, tinturas y pigmentos fluorescentes) son generalmente conocidos, o se pueden determinar de manera relativamente fácil. Por lo tanto, un falsificador puede simular fácilmente la emisión de fluorescencia de una tintura de marcación en un rango de longitud de onda más amplio, usando una o más tinturas fluorescentes que tienen propiedades de emisión similares, y así imita el marcador genuino. Por lo tanto, en términos de autenticación, este método no es muy confiable, ya que otras tinturas de marcación que se emiten en un rango similar (incluso si no es idéntico) pueden proporcionar un contraste suficiente para ser consideradas genuinas.

30 Una autenticación más confiable de marcas luminiscentes con dispositivos de imágenes se puede alcanzar aprovechando las propiedades espectrales de la luz emitida, es decir, analizando el espectro de emisión en el espectro visible o en otros rangos espectrales, tales como UV e IR. Sin embargo, con un sensor de imágenes estándar, la obtención de imágenes multispectrales (o hiperespectrales) en el rango NIR (rango del infrarrojo cercano) necesitaría: (1) filtros de tipo Bayer personalizados (que incluyen desarrollos costosos), (2) configuraciones de Fabry-Perot (que aun no son lo suficientemente compactas y también son costosas), (3) cámaras complejas con AOTF (filtros sintonizables acústico-ópticos), que también son voluminosas y costosas, (4) filtros sintonizables de interferencia de paso de banda (con la desventaja de tener piezas desmontables) o (5) espectrógrafo de imágenes que requiere empuje (que no es adecuado para lectoras portátiles). Por ende, la evaluación de las propiedades espectrales requiere, en general, equipos complejos voluminosos y costosos, y por lo tanto, es difícil implementarla en dispositivos portátiles o equipos de autenticación ampliamente distribuidos.

40 Otros medios para alcanzar una autenticación más confiable es el uso de espectrómetros. Sin embargo, este tipo de dispositivo no proporciona una imagen de la marca; por lo tanto, no es compatible con la verificación de códigos o los controles geométricos sobre la marca impresa.

45 US 7,079,230 B2 se refiere a dispositivos y métodos de autenticación y, más en particular, a un dispositivo portátil y a un método para autenticar productos o envases de productos. En una forma de realización del presente documento de patente, se describe un método para seleccionar un compuesto fotosensible para la aplicación a un sustrato y la posterior detección en el sustrato. El método incluye irradiar el sustrato con luz, detectar un espectro de emisión del sustrato en respuesta a la irradiación, determinar al menos una longitud de onda del pico de la luz dentro del espectro de emisión y seleccionar un compuesto fotosensible que emite o absorbe luz en una primera longitud de onda en respuesta a la irradiación de luz en donde la primera longitud de onda es diferente de al menos una longitud de onda del pico. En otra forma de realización, se describe un método de autenticación que incluye producir una tinta que contiene un primer compuesto que emite luz en una primera longitud de onda separada y un segundo compuesto que emite luz en una segunda longitud de onda separada, imprimir una imagen legible en un sustrato con la tinta, detectar una relación entre el primer compuesto y el segundo compuesto en el sustrato, indicar si la relación se encuentra dentro de un rango y leer la imagen. En una forma de realización, uno o más compuestos fotosensibles, tales como uno o más compuestos fluorescentes que emiten luz, se mezclan con la tinta que se debe imprimir en un producto o un envase de producto. El sistema del presente documento de referencia requiere la medición de al menos dos picos de emisión diferentes y, en consecuencia, requiere un dispositivo de medición que contiene dos detectores separados, uno para cada pico de emisión.

65 WO 2013/050290 A1 describe un método para la prueba automática de autenticidad de sellos y marcas de franqueo indicadoras de valor que comprenden un área luminiscente, en donde el sello o la marca de franqueo se aplican en la superficie de un artículo de correo. La superficie del artículo se irradia con luz de una longitud de onda en un rango espectral; una primera imagen de la superficie del artículo se registra mediante un sistema de cámaras, y esa primera imagen se evalúa con respecto a la ubicación de los sellos o las marcas de franqueo aplicadas en la

superficie del artículo. Una comparación de evaluación de las secciones de imágenes o secciones de imágenes con patrones de luminiscencia almacenados producirá, cuando estos coincidan, una decisión sobre la autenticidad de cada sello o marca de franqueo.

5 El documento US 2005/120907 A1 describe una tinta fluorescente a base de agua para impresión por chorro de tinta que contiene una primera tintura fluorescente y una segunda tintura fluorescente. La primera tintura fluorescente tiene una primera región de longitud de onda de absorción del ultravioleta en un espectro de absorción y una primera región de longitud de onda de emisión de fluorescencia en un espectro de fluorescencia. La segunda tintura fluorescente tiene una segunda región de longitud de onda de absorción del ultravioleta que es diferente de la
10 primera región de longitud de onda de absorción del ultravioleta en un espectro de absorción y una segunda región de longitud de onda de emisión de fluorescencia en un espectro de fluorescencia. La primera tintura fluorescente además tiene una región de longitud de onda de absorción que es diferente de la primera región de longitud de onda de absorción del ultravioleta y que solapa al menos una parte de la segunda región de longitud de onda de emisión de fluorescencia.

15

2. Problemas que se desean resolver mediante la presente invención

En general, los espectros de emisión de los marcadores disponibles en el comercio (tinturas o pigmentos) son conocidos y, además, se pueden medir fácilmente si un falsificador ya observó que se usaron marcadores para proteger la autenticidad de un artículo. Aun si dos o más tinturas o pigmentos se usaron combinados, los falsificadores pueden adquirirlos y preparar una correspondiente mezcla de estos, con el fin de imitar la marca de seguridad de un artículo.

20

Por lo tanto, la presente invención tiene como objetivo desarrollar nuevas tintas de impresión y métodos de autenticación que requieren un análisis más complejo y hacen que sea más difícil para los falsificadores imitarlas.

25

Además, es ventajoso si el nuevo método de autenticación también permite la impresión de diseños atractivos, tales como logos e imágenes, que se pueden obtener mediante tintas de impresión, pero que son casi inaccesibles con otros métodos.

30

En algunas formas de realización, la presente invención también tiene como objetivo proporcionar tintas de impresión y marcas de autenticación producidas con aquellas, que el falsificador puede fácilmente alterar o adaptar una vez que se hayan robado una tinta de impresión o una marca de seguridad, comprometer o reproducir de manera exitosa. En una forma de realización específica de este aspecto, la tinta y la marca de seguridad producida con aquella que fueron alteradas o adaptadas tienen esencialmente la misma apariencia a simple vista que la marca de seguridad robada, comprometida o reproducida de manera exitosa, en donde la alteración o la adaptación se pueden detectar únicamente con equipos técnicos, tales como analizadores de espectros y/o en determinadas condiciones de visión sin luz de día.

35

En algunas formas de realización, la presente invención tiene como objetivo proporcionar tintas y una marca de autenticación obtenida de aquellas que se pueden usar para autenticar un artículo mediante la medición de respuestas o intensidades de emisión en una única longitud de onda o dentro de un único rango de longitud de onda, en donde la respuesta o las intensidades de emisión dependen no solo de la naturaleza sino también de la composición y la concentración exactas de los componentes en la tinta o en la marca de autenticación.

40

45

3. Sumario de la invención

La presente invención resuelve estos problemas mediante el uso combinado de dos tinturas fluorescentes específicamente seleccionadas (donador y aceptador) que pueden transferir energía del donador al aceptador, es decir, mediante un efecto cascada de fluorescencia, y un método de autenticación a base de excitación.

50

En consecuencia, la presente invención proporciona:

1. La tinta de impresión que comprende una primera tintura fluorescente que actúa como donador y una segunda tintura fluorescente que actúa como aceptador,

55

en donde la primera tintura fluorescente, después de la excitación mediante radiación electromagnética dentro de un rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente, puede emitir radiación electromagnética en al menos un primer rango de longitud de onda de emisión λ_{1e} , en donde el primer rango de longitud de onda de emisión λ_{1e} de la primera tintura fluorescente se superpone con al menos un rango de longitud de onda de excitación λ_{2a} de la segunda tintura fluorescente, para excitar la segunda tintura fluorescente para que emita radiación electromagnética en un segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} , en donde $\lambda_{1a-\max} < \lambda_{1e-\max} < \lambda_{2a-\max} < \lambda_{2e-\max}$, en donde $\lambda_{1a-\max}$, $\lambda_{1e-\max}$, $\lambda_{2a-\max}$ y $\lambda_{2e-\max}$ se refieren a la longitud de onda de los picos de excitación y emisión en los respectivos rangos de longitud de onda de excitación y emisión de la primera y segunda tintura fluorescente,

60

65

en donde la primera tintura fluorescente que actúa como donador está presente en una concentración C1 relativa, que se expresa como (masa de la primera tintura/(masa total de la primera tintura y la segunda tintura)), que satisface la Fórmula (A) y/o (B)

5	$\frac{(\text{ABS}(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)}) > 0,05}{(\text{ABS}(R_{(C1)}-R_{(C1+10\%)}) / R_{(C1)}) > 0,05}$	Fórmula (A) Fórmula (B)
---	--	--------------------------------

10 en donde R se refiere al índice de emisión de luz, que se define como (emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{2a} /emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{1a}) que se observó en la concentración C1+5 %, C1-5 % o C1, C1+10 %, respectivamente, y

15 ABS se refiere al valor absoluto de la diferencia en el índice de emisión de luz que se observó en la concentración C1+5%, C1-5%, C1 y C1+10%, respectivamente.

2. La tinta de impresión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} no se superpone con el primer rango de longitud de onda de emisión λ_{1e} .

20 3. El uso de la tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 para formar una marca de autenticación en un artículo.

25 4. Conjunto de tintas que comprende dos o más tintas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde dos o más de las dos o más tintas son tintas con una concentración de la primera tintura C1 que satisface la Fórmula (A) y/o Fórmula (B) como se define en la reivindicación 1, y que solo difiere en una o ambas de las cantidades relativas y totales de la primera y segunda tintura, para obtener distintos índices de emisión R.

5. El artículo que tiene una marca de autenticación que se forma con una tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.

30 6. El método de autenticación, que comprende irradiar una marca de autenticación obtenida mediante el uso de acuerdo con la reivindicación 3 o una marca de autenticación presente en el artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la radiación electromagnética está en el rango de longitud de onda λ_{1a} para causar la excitación de la primera tintura fluorescente y detectar la presencia o ausencia de emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} .

35 7. Un método para autenticar una marca, en donde la marca se imprimió usando la tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende:

- irradiar la marca con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente;
- 40 - detectar una respuesta a la emisión de radiación electromagnética de la marca;
- realizar un proceso de decisión para decidir si la respuesta a la emisión de radiación electromagnética cumple con un criterio de autenticación asociado a la presencia de la primera y segunda tintura fluorescente en una concentración relativa predeterminada de las tinturas, y
- 45 - determinar que la marca es auténtica si el proceso de decisión indica que la marca cumple con el criterio.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la irradiación comprende generar un índice de irradiación de forma predeterminada, y el criterio de autenticación está asociado a la forma predeterminada.

50 9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8, en donde la irradiación comprende generar al menos un primer espectro de la primera forma predeterminada y un segundo espectro de la segunda forma predeterminada, en donde la primera forma es diferente de la segunda forma, y el criterio de autenticación está asociado a la primera y segunda forma predeterminada.

55 10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en donde el proceso de decisión comprende evaluar un nivel de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética dentro del segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} cuando la marca se irradia con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente.

60 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el proceso de decisión también comprende evaluar un nivel de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética dentro del segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} cuando la marca se irradia con radiación electromagnética fuera del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente, en donde dicho criterio tiene en cuenta una relación entre esos niveles evaluados.

12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde el método también comprende una etapa de irradiación de la marca de autenticación con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda λ_{2a} y de observación de la emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} causada de esta manera, y en donde el criterio de autenticación tiene en cuenta la relación entre las emisiones en el rango de longitud de onda λ_{2e} que se observaron después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{1a} y después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{2a} .

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde las emisiones en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en los rangos de longitud de onda λ_{1a} y λ_{2a} se utilizan para calcular un índice de emisión de luz R definido como (emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{2a} /emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{1a}), y el criterio de autenticación tiene en cuenta el índice de emisión de luz R.

14. Un sistema para autenticar una marca en un artículo, en donde la marca se imprimió usando la tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende:

una fuente electromagnética para irradiar la marca con radiación electromagnética dentro de al menos el rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente;
 un detector para detectar una respuesta a la emisión de radiación electromagnética de la marca;
 un procesador para realizar un proceso de decisión para decidir si la respuesta a la emisión de radiación electromagnética cumple con un criterio de autenticación asociado a la presencia de la primera y segunda tintura fluorescente, y para determinar que la marca es auténtica si el proceso de decisión indica que la marca cumple con el criterio de autenticación.

Otros aspectos y formas de realización preferidas de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción.

4. Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra esquemáticamente los picos de excitación (a) y emisión (e) λ_{1a-max} , λ_{1e-max} , λ_{2a-max} y λ_{2e-max} de las dos tinturas fluorescentes comprendidas en la tinta de acuerdo con la presente invención, así como los respectivos rangos de longitud de onda de excitación y emisión λ_{1e} , λ_{1a} , λ_{2a} y λ_{2e} .

La Figura 2 muestra los espectros de emisión y excitación para una tintura amarilla comercial (izquierda) y una tintura naranja comercial (derecha).

La Figura 3 ilustra los efectos cascada obtenidos con las tinturas fluorescentes comerciales y muestra los espectros de excitación de tinturas individuales y para las mezclas de diversas cantidades relativas.

La Figura 4 muestra los espectros de emisión de diversas mezclas de las dos tinturas para excitación a 400 nm.

La Figura 5 muestra los índices de emisión de luz obtenidos para excitaciones disponibles como una función de la concentración relativa del donador.

Las Figuras 6a y 6b muestran la variación relativa del índice de emisión de luz correspondiente a excitaciones como una función de la concentración relativa de la tintura amarilla.

Las Figuras 7, 8 y 9 muestran códigos QR impresos con diferentes composiciones de tinta e ilustran el efecto cascada en las Figuras 8 y 9.

Específicamente, la Figura 7 muestra un código QR impreso con tintura 100 % naranja captada a 580 nm +/- 10 nm en excitación azul oscuro (445 nm) (izquierda), excitación azul claro (475 nm) (centro) y excitación verde (525 nm) (derecha). La Figura 8 muestra un código QR impreso con tintura 95 % naranja y 5 % amarillo captada a 580 nm +/- 10 nm en excitación azul oscuro (445 nm) (izquierda), excitación azul claro (475 nm) (centro) y excitación verde (525 nm) (derecha). La Figura 9 muestra un código QR impreso con tintura 90 % naranja y 10 % amarillo captada a 580 nm +/- 10 nm en excitación azul oscuro (445 nm) (izquierda), excitación azul claro (475 nm) (centro) y excitación verde (525 nm) (derecha).

La Figura 10 muestra la intensidad de emisión a 580 nm para cada marca en cada longitud de onda de excitación monocromática como se usó en las Figuras 7, 8 y 9.

La Figura 11 muestra gráficos de barras que representan la relación de respuesta prevista para las excitaciones disponibles.

La Figura 12 es un diagrama de flujo que muestra una forma de realización de un método de autenticación.

La Figura 13 es una representación esquemática de una forma de realización de un sistema de autenticación.

5. Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a una tinta de impresión que comprende una primera tintura fluorescente y una segunda tintura fluorescente disueltas en la tinta, en donde la primera tintura fluorescente, después de la excitación mediante radiación electromagnética dentro de al menos un rango de longitud de onda de excitación de la primera tintura fluorescente, puede emitir radiación electromagnética en un primer rango de longitud de onda que se superpone con al menos un rango de longitud de onda de excitación de la segunda tintura fluorescente, para excitar la segunda tintura fluorescente para que emita radiación electromagnética en un segundo rango de longitud de onda que difiere del primer rango de longitud de onda:

15 En consecuencia, como se ilustra en la Figura 1, cuando la primera tintura fluorescente se excita mediante irradiación de radiación electromagnética dentro de al menos un rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura, la primera tintura fluorescente puede emitir radiación electromagnética en un primer rango de longitud de onda λ_{1e} . La emisión de la primera tintura fluorescente en un rango de longitud de onda λ_{1e} se superpone con al menos un rango de longitud de onda de excitación λ_{2a} de la segunda tintura fluorescente y se usa para excitar la segunda tintura fluorescente para que emita luz en un segundo rango de longitud de onda λ_{2e} . Este principio se denomina "efecto cascada" en la presente invención.

25 La utilización de una combinación de tinturas fluorescentes en donde la emisión de la primera tintura fluorescente puede excitar la segunda tintura fluorescente permite obtener la emisión de la segunda tintura fluorescente simplemente excitando la primera tintura fluorescente, por ejemplo, irradiando la tinta con radiación electromagnética en un rango de longitud de onda donde se lleva a cabo la excitación de la primera tintura fluorescente, y no es necesario irradiar la tinta con radiación que puede excitar la segunda tintura fluorescente para obtener la emisión de la segunda tintura. Si la proporción de la segunda tintura (aceptador) es considerablemente mayor que la proporción de la primera tintura (donador), el espectro observado después de la excitación del donador estará dominado por la emisión del aceptador, con menores proporciones que provienen de la emisión del donador que no se usa para la excitación del aceptador.

35 Teniendo en cuenta estas características de la invención, es una ventaja decisiva de la invención que el falsificador no pueda detectar, mediante análisis del espectro de emisión de la marca de la tinta, que las dos tinturas están presentes, debido a que él medirá principalmente (o exclusivamente) la emisión de la segunda tintura (aceptador), ya que la emisión del donador excita principalmente el aceptador. Por ende, la emisión del donador no se puede detectar en absoluto, o puede ser bastante débil, según las cantidades relativas de donador y aceptador. Un análisis del falsificador de la mezcla de tintas en la marca de autenticación se vuelve más difícil, ya que cantidades relativamente pequeñas de tintura donadora, por ejemplo, 5 a 10 % en función del peso total de la tinta aceptadora y la tintura donadora, pueden, en algunos casos, ser suficientes para generar el efecto cascada.

40 Otra característica única de la invención es que el método de autenticación se puede usar para observar la respuesta de intensidad de emisión (posiblemente promediada) tal como se adapta mediante el efecto cascada (es decir, en función de la elección y las relaciones del donador y aceptador) pero también mediante la iluminación específica (es decir, la forma específica del espectro de excitación, por ejemplo, la intensidad de radiación como una función de longitud de onda, que se puede ajustar, por ejemplo, variando las intensidades de iluminación específica de fuentes de radiación que emiten diferentes longitudes de onda) que se usa para generar la respuesta, y por lo tanto, la firma de la mezcla.

50 Por lo tanto, la respuesta, es decir, la emisión observada, será muy sensible a la composición precisa de la mezcla, que hace que sea más difícil de reproducir, lo cual genera una firma de espectro que proporciona una alta confiabilidad de autenticación. De hecho, el espectro de emisión, observado durante un rango espectral que no es necesariamente extenso pero idéntico para todas las imágenes adquiridas de una marca de tinta de acuerdo con la invención, no varía en forma de manera sustancial, sino que varía en nivel de intensidad mientras la relación entre donador y aceptador se modifica. Como consecuencia, un falsificador está obligado a reproducir de manera muy precisa la composición de la mezcla para generar una firma aceptable en respuesta a la iluminación específica.

60 Es una ventaja particular de la presente invención que la respuesta espectral (también denominada firma espectral) no solo dependa de la transferencia de energía del donador al aceptador (el efecto cascada), sino que también de las longitudes de onda de excitación usadas. Si se usan las mismas tinturas fluorescentes, se producirá el mismo efecto cascada, sin embargo, con longitudes de onda de excitación diferentes, la respuesta (firma) espectral observada cambiará. Por lo tanto, la preparación de composiciones de mezcla muy precisas puede producir firmas distintivas que se deberían reproducir solamente en las mismas excitaciones y para la misma relación de mezcla. Dado que un falsificador no conoce, por lo general, las longitudes de onda de excitación que se usan para la autenticación, es extremadamente difícil para él imitar la firma obtenida usando la tinta de la presente invención con una combinación de tinturas que producen una respuesta espectral similar cuando se excitan dentro de un rango
65 amplio de longitud de onda. Por ende, el falsificador necesitaría saber cuáles son las condiciones de excitación

exactas (tales como una combinación de diferentes longitudes de onda de excitación en una relación de intensidad determinada) que se usan, y luego necesitaría adaptar la respuesta espectral, tal como imitar la firma de la tinta de la presente invención.

5 Por lo tanto, el patrón de excitación usado en el método de autenticación a base de excitación reivindicado puede ser lo suficientemente complejo como para tener una característica de la tinta significativa y discriminante, y, por lo tanto, se pueden aprovechar estas propiedades mediante la formación de imágenes de la marca de tinta con luz de excitación en diferentes longitudes de onda. Se prefiere la excitación secuencial con el fin de usar respuestas de emisión lineal. Esto permite que se realice una verificación/identificación de código (o controles en la geometría de marcas) y permite, al mismo tiempo, verificar que la variación de marca de tinta con las diferentes excitaciones se comporte de acuerdo con una firma (autenticación) prevista.

15 Por lo tanto, un problema resuelto por una forma de realización de la presente invención es que permite una autenticación más resistente para las marcas luminiscentes que los métodos que simplemente obtienen imágenes de un rango espectral amplio. Las formas de realización de la invención, que usan un enfoque de espectro de excitación, pueden lograr estos objetivos de manera más compacta y económica que otras técnicas que se basan en el análisis de emisión espectral.

20 De manera adicional, las formas de realización de la presente invención también abordan el deseo de adaptar la firma de la tinta a determinados requisitos para un usuario de la tinta mediante el uso de una combinación de dos tinturas fluorescentes específicas. Otras ventajas de la presente invención serán evidentes de la siguiente descripción detallada de la presente invención.

25 Estas y otras ventajas de las formas de realización de la presente invención con respecto al arte previo se pueden resumir de la siguiente manera:

- El efecto cascada descrito anteriormente permite generar una firma de espectro única de excitación y/o emisión para aumentar la distinción. La adaptación de las tintas permite modificar rápidamente las propiedades de la tinta, lo cual aborda el caso de una tinta que se copia y que necesita una rápida acción para resolver el problema. Idealmente, no se necesita que se cambie el *hardware* del dispositivo de autenticación, dado que la modificación en las propiedades de la tinta se puede realizar actualizando simplemente el criterio de autenticación, es decir, si una respuesta medida de una marca durante la prueba muestra el comportamiento previsto de una marca auténtica. Esta actualización del criterio de autenticación se puede lograr mediante una actualización simple de *software* en un dispositivo de autenticación programable.

35 Un ejemplo de esta fácil adaptación de las propiedades de la tinta es una modificación o variación en el índice de emisión de luz R de la marca de seguridad, como se define a continuación, que se produce por un cambio mínimo en las cantidades relativas de la tintura donadora y aceptadora en la composición de la tinta. El índice de emisión de luz se puede usar como medio de autenticación, sin embargo, puede ser difícil observarlo a simple vista.

40 Dentro de determinados rangos para las cantidades relativas de tintura donadora y aceptadora, el índice de emisión de luz es altamente sensible a la composición de la tinta, como se describirá a continuación y se mostrará en las Figuras 5, 6a y 6b. Por lo tanto, el índice de emisión de luz, respectivamente para su dependencia a la composición exacta y las cantidades relativas de tintura donadora y aceptadora, forma un tipo de "llave" que representa la autenticidad de una marca de autenticación. Por consiguiente, un falsificador no solo necesitaría imitar la apariencia general de la marca de autenticación eligiendo las tinturas fluorescentes correctas, sino que también necesitaría reproducir la composición exacta, es decir, la cantidad relativa de donador y aceptador, para obtener la intensidad de emisión correcta en determinadas longitudes de onda y/o el índice de emisión de luz correcto.

- En general, los espectros de emisión de marcadores comerciales están disponibles al público. Por lo tanto, los falsificadores pueden combinar varias tinturas y/o pigmentos para imitar una firma determinada. Sin embargo, los espectros de excitación son más difíciles de obtener, y, por lo tanto, representa un problema más complejo para un falsificador seleccionar y combinar los marcadores conocidos en las cantidades necesarias, de modo tal que una forma de espectro o una relación de intensidad de emisión considerados auténticos se obtienen para una radiación de excitación seleccionada (predeterminada).

55 • Las formas de realización de la presente invención son compatibles con la iluminación por láser (excitación cuasimonocromática) para firmas más detalladas y una mayor capacidad de distinción.

60 • El método de autenticación de una forma de realización de la invención es más adecuado también para dispositivos portátiles (por ejemplo, sistemas a base de teléfonos inteligentes), en donde las piezas desmontables o los componentes voluminosos, que se necesitarían para un análisis de emisión espectral, representan una desventaja.

65 • De acuerdo con una forma de realización de la invención, es más económico y técnicamente más simple realizar una forma de análisis de excitación (por ejemplo, con iluminación por multi LED o con iluminación por multiláser) con un dispositivo de imágenes que el análisis de emisión complejo (método de Fabry-Perot; Bayer

personalizado; AOTF; paso de banda sintonizable, etc.).

• Las formas de realización de la presente invención son también más fáciles de implementar en sistemas de autenticación que detectan luminiscencia, dado que no se necesita una modificación de sensores para producir imágenes de emisión multiespectrales.

• El método propuesto de acuerdo con una forma de realización también tiene la ventaja de permitir la autenticación parcial de un código (si se usa junto con aquellos). Esto significa que incluso si una matriz de datos (o cualquier otro código 1D o 2D) se borra parcialmente hasta el punto de que no permite la decodificación, la autenticación parcial de la tinta con la presente invención es aun posible.

• De manera adicional, la firma espectral que se debe considerar genuina puede depender de cálculos relativos (por ejemplo, relaciones de intensidad o correlaciones para diferentes excitaciones). Esto permite que se eviten problemas causados por la diferencia en la concentración de tinta o el envejecimiento de la tinta.

• El método de autenticación de la invención también se puede aplicar de manera ventajosa no solo a códigos de matrices de puntos u otros, sino que también a algunos diseños finos impresos, tales como logos o imágenes, en donde la tinta de seguridad se imprime en áreas pequeñas que son casi inaccesibles con otros métodos.

De acuerdo con la invención, la firma de una marca de tinta genuina depende de las longitudes de onda de excitación usadas y las propiedades de la tinta. Por lo tanto, para que un falsificador falsifique la tinta, necesita conocer no solo las propiedades de emisión espectral de la tinta como una función de la longitud de onda de excitación, sino también las longitudes de onda de excitación usadas para generar la firma, lo que requiere ingeniería inversa del dispositivo usado. Esto también significa que la misma tinta puede tener diferentes firmas si se modifican las longitudes de onda de excitación o si se usan diferentes longitudes de onda.

Asimismo, la seguridad de la solución se puede mejorar prescribiendo el uso de varias longitudes de onda de excitación para la autenticación, y así se aumenta la complejidad de la firma que debe coincidir.

RANGOS DE LONGITUD DE ONDA Y PICOS DE ABSORCIÓN

En la presente invención,

λ_{1a} se refiere al rango de longitud de onda de excitación alrededor de un pico de excitación a una longitud de onda λ_{1a-max} de la tintura donadora,

λ_{1e} se refiere al rango de longitud de onda de emisión alrededor de un pico de emisión a una longitud de onda λ_{1e-max} de la tintura donadora;

λ_{2a} se refiere al rango de longitud de onda de excitación alrededor de un pico de excitación a una longitud de onda λ_{2a-max} de la tintura aceptadora, y

λ_{2e} se refiere al rango de longitud de onda de emisión alrededor de un pico de emisión a una longitud de onda λ_{2e-max} de la tintura aceptadora.

Como se describe anteriormente y se define en la reivindicación 1, cuando la primera tintura fluorescente se excita mediante irradiación de radiación electromagnética dentro de al menos un rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura, la primera tintura fluorescente puede emitir radiación electromagnética en un primer rango de longitud de onda λ_{1e} . Como se muestra en la Figura 1, el grado de superposición (y la intensidad) de la luz emitida por el donador debe ser suficiente para excitar el aceptador para que emita luz. La emisión de la primera tintura fluorescente en el rango de longitud de onda λ_{1e} se superpone con al menos un rango de longitud de onda de excitación λ_{2a} de la segunda tintura fluorescente y se utiliza para excitar la segunda tintura fluorescente para que emita luz en un segundo rango de longitud de onda λ_{2e} ("efecto cascada"). Por lo tanto, se necesita que la emisión de la tintura donadora se superponga con al menos un rango de longitud de onda de excitación de la tintura aceptadora. Esto se ilustra en la Figura 1.

En la presente, la expresión "rango de longitud de onda" en los rangos anteriores λ_{1a} , λ_{1e} , λ_{2a} y λ_{2e} se refiere, en general, al rango alrededor de un pico de emisión a una longitud de onda λ_{max} en donde se observa la excitación o la emisión, respectivamente. Más precisamente, define el área alrededor de un valor del pico λ_{max} en un espectro de emisión o de excitación normalizado y con fondo eliminado, como se mide en un sustrato transparente, tal como una película plástica (por ejemplo, poliéster) o un portador, que incluye el pico respectivo y los hombros de este hasta los puntos en donde la línea del espectro normalizado y con fondo eliminado cruza la línea base (es decir, la lectura en el espectro normalizado y con fondo eliminado en donde el valor observado se convierte en cero). Este rango se centra alrededor del pico respectivo λ_{max} .

Por lo tanto, un rango de longitud de onda también se puede considerar como la amplitud del pico respectivo en un espectro de emisión o de excitación. A modo de ejemplo, si una primera tintura determinada exhibe un pico en un espectro de excitación a 450 nm, y la amplitud de este pico se extiende a longitudes de onda de 440 y 460 nm, respectivamente, el rango de longitud de onda de excitación es de 440 a 460 nm.

Como se muestra en la Figura 1, el grado de superposición (y la intensidad) de la luz emitida por el donador debe ser suficiente para excitar el aceptador para que emita luz. Por lo tanto, la expresión “la emisión de la primera tintura fluorescente en el rango de longitud de onda λ_{1e} se superpone con al menos un rango de longitud de onda de excitación λ_{2a} de la segunda tintura fluorescente” se refiere a que existe una superposición en los respectivos rangos en el rango de longitud de onda de emisión de la primera tintura (donador) y el rango de longitud de onda de excitación de la segunda tintura (aceptador). Si se toma en cuenta el ejemplo anterior de una primera tintura (donador) que tiene un primer rango de longitud de onda de excitación λ_{1e} de 440 a 460 nm, ocurre una superposición si un rango de longitud de onda de excitación de la segunda tintura (aceptador) λ_{2a} incluye los valores de 440 nm o 460 nm, respectivamente. A modo de ejemplo, ocurre una superposición si el primer rango de longitud de onda de emisión λ_{1e} es de 440 a 470 nm y el rango de longitud de onda de excitación λ_{2a} de la segunda tintura fluorescente es de 450 a 470 nm. Sin embargo, una superposición en el sentido de la presente invención no ocurre si simplemente los valores finales de los rangos son los mismos, tal como en el caso de $\lambda_{1e} = 440$ a 460 nm y $\lambda_{2a} = 460$ a 480 nm.

De acuerdo con la definición anterior, una pequeña superposición en los respectivos rangos λ_{1e} y λ_{2a} es suficiente, como también luego ocurre un efecto cascada en el sentido de la presente invención. Sin embargo, la existencia del efecto cascada es más prominente si hay un mayor grado de superposición entre un rango de longitud de onda de emisión de la primera tintura y un rango de longitud de onda de excitación de la segunda tintura. En la presente invención, esto se expresa mediante una definición preferible y más limitada de la expresión “rango de longitud de onda”. En consecuencia, la expresión “rango de longitud de onda” se refiere, preferentemente, al rango alrededor de una longitud de onda del pico λ_{max} en un espectro de emisión o de excitación normalizado y con fondo eliminado, que se centra alrededor del respectivo pico a λ_{max} y que incluye los hombros de este, hasta longitudes de onda inclusive en donde la línea del pico normalizado y con fondo eliminado disminuye a 10%, con mayor preferencia, 25%, aun con mayor preferencia, 50%, del valor del pico a la longitud de onda λ_{max} . Debido a estas definiciones preferidas de la expresión “rango de longitud de onda”, se garantiza una mayor superposición entre el espectro de emisión de la primera tintura y el espectro de excitación de la segunda tintura. Por ejemplo, si el “rango de longitud de onda” se define como el área que rodea un pico de emisión o de excitación a una longitud de onda λ_{max} hasta el punto en donde el valor observado disminuye a 25% del valor a λ_{max} , al menos 12,5 % del rango espectral en donde se observa la emisión o excitación (que asume una forma de pico simétrico) se encuentra dentro del otro rango respectivo, y de esta manera se garantiza suficiente superposición.

En otra forma de realización preferida, los respectivos rangos λ_{1e} y λ_{2a} se superponen de manera tal que la superposición en los rangos (que se calcula de las longitudes de onda del pico hasta las longitudes de onda en donde la línea cruza la línea base, es decir, el valor en el respectivo espectro se convierte en cero) es tal que 20 % o más, con mayor preferencia, 50 % o más, y con particular preferencia, 70 % o más, de las longitudes de onda incluidas en el rango λ_{1e} están comprendidos por el rango λ_{2a} .

En la presente invención, se asume que la primera tintura fluorescente (donador) emite luz, que luego, debido a la superposición entre λ_{1e} y λ_{2a} , excita la segunda tintura para que emita luz en otro rango de longitud de onda. Sin embargo, sin limitarse a la teoría, la transferencia de energía de la primera tintura a la segunda tintura puede ser también una transferencia sin radiación (denominada transferencia de energía de resonancia de Foerster, FRET). Dado que es un requisito tanto para la transferencia de energía sin radiación de tipo Foerster como para la transferencia de energía mediante radiación que haya una superposición entre el espectro de emisión del donador y el espectro de excitación del aceptador, no es relevante para la presente invención si la transferencia de energía entre el donador y el aceptador es sin radiación o si incluye la emisión de radiación del donador y la absorción de la radiación (para excitación) por parte del aceptador, véase también D. L. Andrews, A UNIFIED THEORY OF RADIATIVE AND RADIATIONLESS MOLECULAR ENERGY TRANSFER; Chemical Physics 135 (1989) 195-201.

Se prefiere que la primera tintura fluorescente muestre un pico de excitación en su espectro de excitación a una longitud de onda (λ_{1a-max}) que sea más corta que la longitud de onda (λ_{2a-max}), en la cual la segunda tintura fluorescente muestre un pico de excitación en su espectro de excitación, es decir, que λ_{1a-max} (nm) < λ_{2a-max} (nm).

Se prefiere también, en esta y otras formas de realización de la invención, que la primera tintura fluorescente muestre una emisión máxima en su espectro de emisión a una longitud de onda (λ_{1e-max}) que sea más corta que la longitud de onda (λ_{2e-max}), en la cual la segunda tintura fluorescente muestre una emisión máxima en su espectro de excitación, es decir, que λ_{1e-max} (nm) < λ_{2e-max} (nm).

Asimismo, se prefiere que $\lambda_{1a-max} < \lambda_{1e-max} < \lambda_{2a-max} < \lambda_{2e-max}$, como se ilustra en la Figura 1. Sin embargo, esto no es obligatorio, dado que una superposición entre λ_{1e} y λ_{2a} también se puede realizar si $\lambda_{1e-max} > \lambda_{2a-max}$. En

consecuencia, en una forma de realización de la presente invención, $\lambda_{1a-max} < \lambda_{2a-max} < \lambda_{1e-max} < \lambda_{2e-max}$

En general, la longitud de onda del pico de emisión de la primera y segunda tintura se ubica en longitudes de onda más largas que la respectiva longitud de onda del pico de excitación, es decir, $\lambda_{2a-max} < \lambda_{2e-max}$ y $\lambda_{1a-max} < \lambda_{1e-max}$. En este caso, la emisión ocurre en longitudes de onda más largas (a menor energía) en comparación con la respectiva excitación. Sin embargo, también es posible usar, como una primera tintura fluorescente (donador), las denominadas tinturas fluorescentes anti Stokes en la presente invención, en donde la emisión ocurre en longitudes de onda más cortas en comparación con la respectiva excitación, es decir, $\lambda_{1a-max} > \lambda_{1e-max}$. En esta forma de realización, λ_{2a-max} puede estar en longitudes de onda más cortas o más largas en comparación con λ_{1e-max} .

La diferencia entre los dos picos de excitación de la primera (donadora) y la segunda (aceptadora) tintura fluorescente, respectivamente, es decir $(\lambda_{2a-max}) - (\lambda_{1a-max})$, es, por ejemplo, al menos 5 nm, por ejemplo, 5 a 500nm, 10 a 200nm, 20 a 80nm, 30 a 70nm y, preferentemente, 50 a 200nm. Se prefiere una diferencia de al menos 20 nm para evitar la excitación de la tintura aceptadora por parte de la irradiación de la radiación electromagnética que pretende excitar la tintura donadora en un método de autenticación.

La diferencia absoluta entre el pico de emisión λ_{1e-max} de la tintura donadora y el pico de excitación de la tintura aceptadora λ_{2a-max} , es decir, $ABS((\lambda_{2a-max}) - (\lambda_{1e-max}))$ es, por ejemplo, como máximo, 20 nm. Se prefiere una menor diferencia, dado que entonces se puede garantizar una mayor superposición entre λ_{2a} y λ_{1e} .

Debido a posibles interacciones entre las tinturas, una posible superposición en los respectivos picos y rangos, y las posibles dificultades resultantes en el análisis espectral, las mediciones se realizan de manera separada para cada tintura.

La longitud de onda a la que una tintura muestra un pico en el espectro de excitación (λ_{a-max}) o el espectro de emisión (λ_{e-max}), y los respectivos rangos de longitud de onda de excitación y de emisión se miden de la siguiente manera.

En particular, en la presente invención, todas las mediciones se realizan a temperatura ambiente (20 °C), y, en consecuencia, las longitudes de onda del pico λ_{1a-max} , λ_{1e-max} , λ_{2a-max} , y λ_{2e-max} así como los respectivos rangos λ_{1a} , λ_{1e} , λ_{2a} y λ_{2e} son aquellos que se miden a temperatura ambiente de acuerdo con el siguiente procedimiento:

En primer lugar, se prepara un blanco, que se garantiza que se formulará de manera tal que no interfiera con la fluorescencia de la tintura donadora y aceptadora, tanto de manera química como óptica. Una composición que se descubrió que sirve para este propósito está compuesta por 87 % en peso de metiletilcetona, 10,3 % en peso de un copolímero que contiene hidroxilo obtenido de 84 % en peso de cloruro de vinilo y 16 % en peso de éster de ácido acrílico (disponible en el comercio de Wacker Chemie con el nombre comercial VINNOL E15/40 A) y 2 % de un terpolímero obtenido de 84 % en peso de cloruro de vinilo, 15 % en peso equivalente gramo de acetato de vinilo y 1 % en peso de ácido dicarboxílico (disponible en el comercio de Wacker Chemie con el nombre comercial VINNOL E15/45 M). Si bien este sistema se usa preferentemente para la presente invención, también se pueden usar otros sistemas, siempre y cuando se garantice que no haya ninguna o muy poca interferencia con la fluorescencia de la tintura donadora y aceptadora, tanto de manera química como óptica.

Luego se prepararon dos tintas "puras" separadas disolviendo 1,23 % de la tintura aceptadora o donadora respectiva en el blanco anterior. Estas se usaron para determinar los picos de longitud de onda y los rangos de longitud de onda de emisión y de excitación, por separado para cada tintura.

Para identificar una concentración relativa adecuada para obtener un efecto cascada prominente, se prepararon mezclas de estas dos tintas "puras" mezclándolas en diferentes concentraciones: 1:99, 5:95, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10, 95:5 y 99:1, para obtener una tinta de impresión que contiene la tintura donadora y aceptadora.

Luego se prepararon las muestras que tenían un grosor de depósito de película húmeda de 12 μm usando, por ejemplo, un K Control Coater de RK Print Coat Instruments, para todas las mezclas, las dos tintas puras y el blanco usando una barra de recubrimiento, por ejemplo, la barra de recubrimiento HC2, en un sustrato blanco adecuado (por ejemplo, la parte blanca de los sustratos LENETA N2C-2), y luego se secaron a temperatura ambiente.

Luego, todas las muestras de barrido se midieron en modo de emisión y de excitación usando un Horiba Fluorolog III (FL-22) comercial como se describe a continuación.

Condiciones de medición de Horiba Fluorolog III:

El instrumento que se usó para llevar a cabo la medición de espectros de emisión y de excitación es un monocromador doble comercial equipado con una lámpara de arco Xe continua como fuente de iluminación y un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928P que funciona en modo contador de fotones como detector. La muestra lisa se ubicó de manera que su dirección normal es en un ángulo de 30 grados con respecto al eje óptico de irradiación. El método de recolección de luz de tipo Fluorolog-III utilizado es "Front Face". En este modo de recolección, la

recolección de emisión se llevó a cabo a un ángulo de 22,5 grados con respecto al rayo de irradiación. Usando este método de recolección y esta configuración, se garantiza que se evita la recolección de reflejo especular directo. Los monocromadores de excitación y de emisión son monocromadores dobles adaptados con redes holográficas de 1200 red/mm marcadas a 500 nm.

5 Para la medición del espectro de excitación, como se muestra, por ejemplo, en las curvas a la izquierda de ambos lotes de la Figura 2, se adoptó el siguiente procedimiento: el monocromador de emisión se configuró en una longitud de onda determinada (en la que se quería medir la emisión, por ejemplo, 530 nm a la izquierda de la Figura 2) y el monocromador de excitación se escaneó a un incremento de 1 nm en el rango de longitud de onda en el que se quería medir el espectro de excitación (por ejemplo, 400 a 510 nm). En cada incremento de la longitud de onda de excitación, el detector registró una medición de la señal de emisión usando un tiempo de integración de 100 ms. Como bien sabe la persona del oficio de nivel medio, ya que la fuente de irradiación no es espectralmente lisa, se aplica una corrección de irradiación adecuada a la señal medida en cada longitud de onda usando una calibración espectral adecuada. También se aplica una corrección espectral de la sensibilidad del detector. Por lo tanto, el espectro de excitación corregido espectralmente puede reconstruirse.

20 Para la medición del espectro de emisión, el monocromador de excitación se configura a la longitud de onda de excitación deseada (por ejemplo, a 480 nm para la curva izquierda del trazo izquierdo de la Figura 2), y el monocromador de emisión se escanea en el rango espectral de emisión deseado (500 a 800 nm para la curva derecha del gráfico izquierdo de la Figura 2, por ejemplo) a un incremento de 1 nm, a la vez que se registra la señal del detector a cada longitud de onda con un tiempo de integración de 100 ms. El espectro de emisión luego se construye a partir de todos los puntos de datos registrados y después de haber aplicado las correcciones de sensibilidad espectral adecuadas del instrumento.

25 La calibración espectral del canal de excitación Fluorolog III se realiza usando un procedimiento generalmente aplicado por personas del oficio de nivel medio: la irradiación espectral se mide con un detector calibrado (por ejemplo, un fotodiodo de referencia) colocado donde se ubica la muestra. Esto se realiza para todas las longitudes de onda mediante el escaneo de los monocromadores de excitación. Este detector de referencia tiene una respuesta espectral conocida (sensibilidad como una función de la longitud de onda de la radiación que lo afecte) que se determinó previamente midiendo un estándar de irradiación (por ejemplo, una lámpara de filamento de cinta calibrada) en un laboratorio. Luego se calcula una curva de calibración espectral de excitación dividiendo la sensibilidad espectral real del detector de referencia usado por la irradiación espectral medida. Esta curva de calibración luego se puede usar para corregir la respuesta espectral a la excitación de cualquier otra medición mediante multiplicación simple.

35 Una calibración de sensibilidad espectral del canal de medición de la emisión del Fluorolog III se realiza de manera análoga usando un estándar de irradiación espectral (por ejemplo, una lámpara de filamento de cinta, cuya irradiación espectral se determinó en un laboratorio). Esta lámpara se coloca donde se ubica la muestra, y se registra la emisión espectral mediante el detector Fluorolog III durante el escaneo de los monocromadores de emisión. Una curva de sensibilidad espectral de emisión se obtiene dividiendo la curva de irradiación espectral de la fuente de irradiación estándar por la curva espectral medida. Luego se corrigen otras mediciones multiplicándolas por la curva de calibración de emisión espectral.

45 Estos procedimientos de calibración se repiten regularmente para garantizar la corrección de cualquier deriva de los instrumentos o envejecimiento del detector/lámpara de Xe.

La resolución espectral total del instrumento tanto para las mediciones de emisión como de excitación es de 0,54 nm de FWHM (anchura de banda a media altura), para la configuración de las ranuras usada en las condiciones de medición descritas anteriormente.

50 Se aplica el mismo procedimiento anterior para todas las mediciones de muestra diferentes; solo los rangos espectrales para las mediciones espectrales de emisión y excitación, junto con las longitudes de onda fijas de emisión y excitación, pueden diferir en función de la composición de la tintura de las muestras.

55 Como se puede deducir de lo anterior, debido a que las mediciones deben servir para evaluar las propiedades espectrales en la impresión de tinta final, la tintura donadora o la tintura aceptadora se disuelven en una composición en blanco a una concentración de 1,23 % en peso. Luego, se registran los espectros de emisión y excitación, por separado para cada tintura, y en las mismas condiciones que para el blanco. Para cada tintura, se elimina el fondo y se normaliza el espectro (en donde el pico más alto tiene una intensidad de 1,0), y la longitud de onda del pico λ_{\max} y los rangos de longitud de onda de emisión y excitación λ_{1a} , λ_{1e} , λ_{2a} y λ_{2e} se determinan estableciendo los puntos donde el espectro regresa al inicio (o a 10, 25 o 50 % por encima del inicio, según la definición de la expresión "rango de longitud de onda" analizada anteriormente).

65 Por lo tanto, estas mediciones proporcionan los rangos de longitud de onda λ_{1a} , λ_{1e} , λ_{2a} y λ_{2e} y las longitudes de onda respectivas de los picos $\lambda_{1a-\max}$, $\lambda_{1e-\max}$, $\lambda_{2a-\max}$ y $\lambda_{2e-\max}$. Luego estos se usan para determinar si se cumplen los requisitos de la presente invención. Estas mediciones también se pueden usar para identificar tinturas adecuadas

como tinturas aceptadoras y tinturas donadoras para los fines de la presente invención.

En las explicaciones anteriores, se asumió que cada tintura exhibe un solo pico de excitación (λ_{1a-max} , λ_{2a-max}) y un solo pico de emisión (λ_{1e-max} , λ_{2e-max}), y un solo rango de longitud de onda de excitación correspondiente (λ_{1a} , λ_{2a}) y un solo rango de longitud de onda de emisión (λ_{1e} , λ_{2e}). Si bien esto es cierto para muchas tinturas, una cantidad considerable de tinturas muestra múltiples picos de excitación y múltiples picos de emisión (véase la Figura 2). En tales casos, cada pico del espectro normalizado que alcanza una intensidad de 0,5 o más (preferentemente, 0,75 o más) puede funcionar como pico de emisión (λ_{1e} , λ_{2e}) o como pico de absorción (λ_{1a} , λ_{2a}) para los fines de la presente invención, de modo que puede haber múltiples λ_{1e} y λ_{1a} , o múltiples λ_{2e} y λ_{2a} .

Las explicaciones anteriores se aplican luego a cada uno de los picos y rangos de longitud de onda. Por ejemplo, es evidente que basta con que haya una superposición entre cualquier λ_{1e} y cualquier λ_{2a} , de modo que la energía se transfiere del donador al aceptador.

Cuando un espectro de excitación o de emisión de una tintura contemplada para usar en la presente invención muestra varios picos superpuestos, los picos y los rangos de longitud de onda se obtienen adaptando el espectro mediante el uso de un software adecuado (método de los mínimos cuadrados), por ejemplo, OCTAVE. En la presente, un espectro de picos superpuestos se puede simular satisfactoriamente (bondad de ajuste $<0,1$) si se asume una superposición de dos (o, rara vez, tres) picos, y se consideran los valores simulados para la identificación de las longitudes de onda del pico y para la identificación de los rangos de longitud de onda.

TINTURAS

En líneas generales, tanto la primera como la segunda tintura/pigmento muestran, preferentemente, bandas de excitación y bandas de emisión en el rango de 40 a 2400 nm, en particular, 300 a 1100 nm. Preferentemente, la tintura donadora muestra bandas de emisión, en particular, la emisión máxima, en el rango UV o rango visible (en particular, 300 a 700 nm), y las bandas de excitación de la tintura aceptadora (que serán excitadas por el donador), en particular, la excitación máxima, en el rango visible o IR (en particular, 400 a 1100 nm). "Rango visible" significa de 400 a 700 nm, "rango UV", de 40 a menos de 400 nm y "rango IR", más de 700 nm a 2400 nm. Más específicamente, la tintura donadora muestra, preferentemente, bandas de emisión que coincidan con las bandas de excitación de la tintura aceptadora en el rango 250-900 nm

Las tinturas fluorescentes útiles para preparar la tinta de impresión de la invención y para implementar el método de autenticación pueden seleccionarse adecuadamente de tinturas disponibles en el comercio. Por ejemplo, pueden seleccionarse de las siguientes clases de sustancias:

Cianinas (polimetinas) y los cromóforos de tipo cianina relacionados, quinonas y los cromóforos de tipo quinona relacionados, porfinas, ftalocianinas y los cromóforos macrocíclicos relacionados, además de cromóforos aromáticos policíclicos.

Las tinturas de cianina (polimetina) son conocidas en el estado de la técnica y se usan como sensibilizadores fotográficos (D.M. Sturmer, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 30, John Wiley, Nueva York, 1977, pp 441-587; Eastman Kodak). En una solicitud más reciente, también se usaron como tinturas láser representantes estables de esta clase de compuesto, seleccionados de las coumarinas y rodaminas (J.B. Marling, J.H. Hawley, E.M. Liston, W.B. Grant, *Applied Optics*, 13(10), 2317 (1974)). Las tinturas de rodamina fluorescente conocidas incluyen, por ejemplo, rodamina 123, rodamina 6G, sulforhodamina 101 o sulforhodamina B.

Las ftalocianinas y tinturas relacionadas son la "variante industrial" de las porfinas e incluyen una mayor cantidad de tinturas fluorescentes conocidas. Generalmente, absorben en el terminal de la longitud de onda larga del espectro visible. La clase de ftalocianinas en general comprende también los análogos conjugados más altos, como las naftalocianinas, que absorben más lejos en el IR, además de los análogos heterosustituídos de ftalocianinas; el punto en común que define esta clase de compuesto es que todos sus miembros derivan de ácidos ortodixarboxílicos aromáticos o de sus derivados.

Las tinturas de quinona son conocidas en el estado de la técnica y se usan para aplicaciones textiles y de tinción relacionadas (por ejemplo, tinturas de indigoides, tinturas de antraquinona, etc.). Los grupos o átomos electronegativos en el esqueleto de quinona pueden estar presentes para mejorar la intensidad de la banda de absorción, o para desplazarla a longitudes de onda más largas.

Las tinturas policíclicas aromáticas fluorescentes incluyen una estructura molecular plana rígida (similar a la red de grafito), que puede tener sustituyentes. Generalmente, la estructura molecular plana comprende al menos dos anillos de benceno aromáticos fusionados (por ejemplo, 2 a 6 anillos). En uno de los anillos aromáticos fusionados, por ejemplo, el anillo central de tres anillos aromáticos de seis miembros fusionados, 1 o 2 átomos de carbono se pueden reemplazar por C=O, O y/o N. Los miembros fluorescentes de esta clase de tinturas y pigmentos se pueden seleccionar, por ejemplo, de perilenos (por ejemplo, Lumogen F amarillo 083, Lumogen F naranja 240, Lumogen F

rojo 300, disponibles de BASF AG, Alemania), naftalimidias (por ejemplo, Lumogen F violeta 570, disponibles de BASF AG, Alemania) quinacridonas, acridinas (por ejemplo, naranja de acridina, amarillo de acridina), oxazinas, dioxazinas o fluoronas (por ejemplo, amarillo indio), como ejemplos de esas tinturas.

- 5 Un par adecuado de tintura donadora y tintura aceptadora se puede seleccionar correctamente de estas y otras tinturas fluorescentes en función de sus propiedades espectrales que, como regla, son publicadas por el fabricante y se pueden medir fácilmente, como se explicó anteriormente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el comportamiento de excitación en la composición de tinta impresa seca es crucial para obtener el efecto de la invención, por lo que, generalmente, los datos publicados deberían verificarse midiendo el espectro de emisión y de absorción de acuerdo con el método descrito anteriormente para una tinta impresa en el sustrato final. Esto se debe al hecho de que los datos publicados pueden relacionarse con soluciones de las tinturas en un solvente particular (por ejemplo, CH_2Cl_2), en donde las propiedades espectrales pueden ser diferentes de la tinta impresa, por ejemplo, debido a la interacción con el sustrato.
- 10
- 15 Incluso si tan solo las máximas de excitación y emisión están disponibles (antes de que se midan los espectros de absorción y emisión), será posible realizar una evaluación de cuán probable es que el espectro de emisión del donador se superponga con el espectro de excitación de la tintura aceptadora, lo que permitirá seleccionar los candidatos adecuados. La descripción anterior se proporcionó para una tinta de impresión que contiene una tintura donadora y una tintura aceptadora. Sin embargo, también se puede usar más de una (por ejemplo, dos o tres) tintura donadora, y estas se pueden usar para excitar más de una (por ejemplo, dos o tres) tintura aceptadora. Asimismo, es posible usar una sola tintura donadora, que emite en un rango de longitud de onda λ_{1e} que se superpone con un rango de absorción λ_{2a} de una tintura aceptadora para provocar la emisión en un rango de longitud de onda λ_{2e} y un rango de absorción λ_{3a} de otra tintura aceptadora para provocar la emisión en un rango de longitud de onda λ_{3e} . Esto podría ser particularmente ventajoso, ya que el espectro de emisión resultante será aún más difícil de analizar y falsificar.
- 20
- 25

Asimismo, en el caso de una tintura aceptadora que muestra dos picos de emisión diferentes en rangos de longitud de onda de emisión λ_{2e} , λ_{3e} diferentes, en respuesta a la excitación en dos rangos de longitud de onda de excitación λ_{2a} , λ_{3a} diferentes, esta tintura aceptadora se puede usar en combinación con dos tinturas donadoras que tienen rangos de emisión λ_{1e} y λ_{3e} respectivos. Preferentemente, las dos tinturas donadoras usadas en esta forma de realización tienen rangos de excitación λ_{1a} y λ_{3a} superpuestos, de modo que la excitación con una sola longitud de onda (por ejemplo, de un láser) puede excitar ambas tinturas donadoras para provocar la emisión en ambos rangos de longitud de onda de emisión de la tintura aceptadora.

30

35 **COMPOSICIÓN DE LA TINTA DE IMPRESIÓN**

La tinta de impresión de la presente invención comprende al menos una tintura fluorescente que actúa como donador, y al menos una tintura fluorescente que actúa como aceptador, como se explicó anteriormente. Sin embargo, generalmente, la tinta de impresión no es simplemente una solución de estas dos tinturas en un solvente, pero contiene componentes adicionales que la tornan adecuada para usar como tinta de impresión. En general, tales componentes incluyen al menos un solvente y un aglutinante.

40

La tinta de impresión de la invención se puede formular de una manera conocida en el estado de la técnica, en función del método de impresión que se utilice, por ejemplo, como tinta de impresión para calcografías, tinta *offset* seca, por ejemplo, tinta *offset* seca de secado UV, tinta para grabado o similar. También puede proporcionarse como una tinta de impresión en un conjunto de tintas de impresión. La tinta de impresión de la invención comprende un solvente (orgánico o acuoso), en donde la tintura donadora y la tintura aceptadora se pueden disolver, un aglutinante, opcionalmente otras tinturas o pigmentos, en particular, no luminiscentes y, opcionalmente, aditivos.

45

- 50 El solvente se puede seleccionar de solventes comúnmente usados en el campo de la formulación de tinta, tales como alcoholes alifáticos o aromáticos (por ejemplo, alcoholes de etanol, isopropanol o bencilo), ésteres, (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo), cetonas (por ejemplo, acetona, metiletilcetona), carboxamidas (por ejemplo, diametilformamida) o hidrocarburos, que incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como xileno o tolueno y glicoles.
- 55

El aglutinante también puede seleccionarse de aglutinantes comúnmente usados en el arte de la tinta, tales como aglutinantes poliméricos de tipo resina, por ejemplo, resina de alquido, poliamida, acrílico, vinilo, poliestireno o silicona.

60

- Los ingredientes de la tinta de impresión y las concentraciones de la tintura donadora y de la tintura aceptadora se seleccionan, preferentemente, de modo que sus concentraciones aún permanezcan por debajo de sus límites de solubilidad en el blanco durante el proceso de secado.
- 65

En una forma de realización, la tinta de impresión de la invención también puede comprender otras tinturas o pigmentos, en particular, no luminiscentes. Estas otras tinturas o pigmentos se seleccionan de modo que oculten la

presencia de la tinta/el pigmento donador y aceptador, garantizando que estos permanezcan cubiertos. Este ocultamiento se realiza, preferentemente, usando otras tinturas que no absorben considerablemente en el rango de longitud de onda de emisión del donador-aceptador λ_{1e} , λ_{2e} .

5 Sin embargo, a fin de evitar cualquier interferencia en el efecto cascada de la presente invención, la tinta de impresión preferentemente no contiene ningún otro aditivo colorante, tal como tinturas y pigmentos adicionales. No obstante, en este caso, la presencia de la tinta de impresión puede ocultarse imprimiendo la tinta de la presente invención en una región de un sustrato que tiene un color intenso, por ejemplo, en negro.

10 En función del tipo de tinta de impresión que se desee formular, esta también puede incluir uno o más de los siguientes aditivos opcionales: aceites, diluyentes, plastificantes, ceras, agentes de relleno, agentes de secado, antioxidantes, tensioactivos, removedores de espuma, catalizadores, estabilizadores UV, compuestos polimerizables y fotoiniciadores.

15 Al seleccionar componentes adecuados para la tinta de impresión, la persona del oficio de nivel medio considerará que sus propiedades, en particular, su capacidad potencial para absorber y/o emitir luz, no afecte de manera negativa la transferencia de energía (efecto cascada) de la tinta donadora a la tinta aceptadora.

20 En la tinta de impresión de la invención, la relación de masa total de la primera y segunda tinta fluorescente en función del contenido seco total de la tinta es, preferentemente, 0,05 % en peso a 20 % en peso.

En una forma de realización preferida, el peso de la primera tinta fluorescente (donador), en función del peso total de la primera y segunda tinta fluorescente (concentración relativa del donador), puede alcanzar la concentración C_1 , que es la que verifica la siguiente condición:

25 Dado el índice de emisión de luz: $R = \text{emisión para la excitación a una longitud de onda } \lambda_{2a} / \text{emisión para la excitación a una longitud de onda } \lambda_{1a}$, en donde R es una función de la concentración de donador con respecto al aceptador, entonces, para una variación de +/- 5 % en concentración ($C_{1+5\%}$ y $C_{1-5\%}$), la variación relativa inducida del índice de emisión de luz R a esas concentraciones ($R(C_{1+5\%})$ y $R(C_{1-5\%})$) en comparación con el valor a C_1 ($R(C_1)$) debería ser superior a 5 %; es decir, según se expresa mediante la siguiente Fórmula (A):

$$\frac{(\text{ABS}(R_{(C_{1+5\%})}) - R_{(C_{1-5\%})})}{R_{(C_1)}} > 0,05 \quad \text{o}$$

$$100 * \frac{(\text{ABS}(R_{(C_{1+5\%})}) - R_{(C_{1-5\%})})}{R_{(C_1)}} > 5(\%). \quad \text{Fórmula (A)}$$

35 Esta fórmula es, de hecho, un criterio de sensibilidad que especifica que una variación de $\pm 5\%$ en la concentración C_1 debe causar una variación relativa del índice de emisión de luz R mayor de 5 %.

40 La Figura 5 ilustra cómo los índices R cambian como una función de la concentración en el ejemplo suministrado. Cabe aclarar que en la Figura 5, se trazan tres índices, que son $R_{G/DB}$, $R_{G/LB}$ y $R_{LB/DB}$, en función de las longitudes de onda de excitación usadas.

45 La Figura 6a muestra las variaciones relativas del parámetro R (en este caso, $R_{G/DB}$) para un cambio de +/- 5 % en la concentración, calculado de acuerdo con la expresión proporcionada en el párrafo anterior. La concentración más alta a la cual las variaciones se mantienen por encima de 5 % es, en este ejemplo, ~38 %.

Por lo tanto, en adelante, la fórmula anterior también puede denominarse "criterio de sensibilidad", ya que refleja la sensibilidad del espectro de excitación a una variación en las cantidades relativas de donador y aceptador.

50 Como se definió anteriormente, R es el índice de emisión de luz calculado de las emisiones en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la excitación a diferentes longitudes de onda en los rangos de longitud de onda λ_{2a} y λ_{1a} , respectivamente, es decir, en los rangos de longitud de onda de excitación de la tinta donadora y la tinta aceptadora. En la práctica, R se obtiene iluminando la tinta, respectivamente la marca de autenticación formada de esa manera, con la radiación de excitación en el rango de longitud de onda λ_{2a} y midiendo la emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} . La emisión observada luego se divide por la emisión medida en el mismo rango de longitud de onda λ_{2e} después de la excitación en el rango de longitud de onda λ_{1a} para obtener el índice de emisión de luz R para una determinada tinta o marca de autenticación que tiene la concentración de tinta donadora C_1 (como la masa de tinta donadora dividida por el total de la masa de la tinta donadora y la tinta aceptadora).

60 La detección de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética se puede llevar a cabo usando cualquier dispositivo de detección de radiación adecuado, por ejemplo, un diodo o un acoplamiento de diodos sensibles a la radiación electromagnética. Un detector puede comprender, por ejemplo, un generador de imágenes que arroja como resultado valores de intensidad para un conjunto de píxeles.

65 De esta manera, R se puede determinar para una determinada tinta o marca de autenticación. Para verificar si se cumple el criterio de sensibilidad anterior, por ejemplo, con el criterio de sensibilidad $(\text{ABS}(R_{(C_{1+5\%})}) - R_{(C_{1-5\%})}) / R_{(C_1)})$

>5 %, es también necesario determinar R para dos tintas que tienen una concentración de tintura donadora de C1 +5 % y C1 -5 %. Como ejemplo, si la concentración de tintura donadora C1 es de 20 % y la concentración de tintura aceptadora es de 80 %, la concentración C1+ 5 % es 25 % de tintura donadora y 75 % de tintura aceptadora, y la concentración C1-5 % es 15 % de tintura donadora y 85 % de tintura aceptadora.

5 Se deduce de lo anterior que la cantidad relativa de tintura donadora debe ser 5 % o más en caso de que se cumpla la Fórmula (A) anterior : $(ABS(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)}) >5\%$, ya que, de otro modo, $R_{(C1-5\%)}$ no se puede determinar. ABS indica el valor absoluto de la diferencia obtenida restando $R_{(C1-5\%)}$ a $R_{(C1+5\%)}$, que puede ser una figura positiva o negativa. R se puede determinar para la excitación a cualquier longitud de onda dentro del rango de longitudes de onda λ_{2a} y λ_{1a} , y cualquier emisión dentro del rango de longitud de onda λ_{2e} , pero se obtiene preferentemente para λ_{2a-max} , λ_{1a-max} y λ_{2e-max} .

15 En los casos donde la concentración de la tintura donadora es lo suficientemente alta, se maximiza la fluorescencia del aceptador que provoca la emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} , y, en consecuencia, se obtiene la intensidad de emisión más alta posible del aceptador a través del efecto cascada para una irradiación determinada. Esto se obtiene, generalmente, si la concentración relativa del donador C1 es alta, tal como 80 % de tintura donadora y 20 % de tintura aceptadora. En este caso, el 20 % de la tintura aceptadora se excita por completo a través del efecto cascada a una irradiación determinada. Esta situación no cambia en casos de variaciones pequeñas en las concentraciones relativas, es decir, en comparación con las situaciones de 75 % como C1 y 25 % de concentración relativa de aceptador, u 85 % como C1 y 15 % de concentración relativa de aceptador, ya que, de cualquier manera, la emisión del donador en el rango de longitud de onda λ_{1e} es suficiente para excitar la cantidad total de aceptador para la emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} . Este es el caso, por ejemplo, de las cantidades relativas superiores a 50 % en la Figura 6a, en donde la variación relativa de R es 0 o casi 0.

25 Sin embargo, si la masa del donador con respecto a la masa total de donador y aceptador es menor, una pequeña variación en la cantidad de donador provoca una gran variación en el índice de emisión observado. Esto se debe al hecho de que, a concentraciones relativamente bajas del donador, se puede utilizar prácticamente la emisión total de donador para excitar el aceptador, y para, de esta manera, provocar la emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} . Este no es el caso para las concentraciones más altas de donador, como se describió anteriormente.

30 En consecuencia, en una forma de realización preferida, la concentración del donador satisface la Fórmula (A) anterior:

$$(ABS(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)}) >0,05 \quad \text{Fórmula (A)}$$

35 que expresa que una variación en la masa del donador con respecto a la masa total de donador y aceptador de ± 5 % (10 % en total) provoca una variación en el índice de emisión que es superior al 5 %. Por ejemplo, esto se obtiene para cantidades relativas de donador de menos de 38% en la Figura 6a. Como se puede observar en la Figura 6a, en cantidades relativas menores de donador, la variación en R es mayor. Por ejemplo, para C1 de 10 %, $(ABS(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)})$ es de alrededor de 40 %, y es de alrededor de 180 % para C1 de 5%. En consecuencia, el índice de emisión obtenido es altamente sensible a la concentración exacta de donador con respecto al total de donador y aceptador, y una pequeña variación en la concentración de donador provoca un gran cambio en el índice de emisión R. Esto se puede aprovechar para fines de autenticación, ya que un falsificador no solo debería averiguar las tinturas exactas usadas como donador y aceptador, sino que primero debería comprender que el índice de emisión nunca se utiliza para fines de autenticación, y luego tendría que imitar exactamente el índice de emisión reproduciendo también las cantidades relativas de donador y aceptador que determinan R.

50 Por lo tanto, esta sensibilidad en el índice de emisión R también se puede usar para modificar fácilmente la tinta y la marca de autenticación, respectivamente, en caso de que la tinta o la marca de autenticación usada originalmente haya sido comprometida, robada o reproducida de manera exitosa. El fabricante del producto genuino puede cambiar R fácilmente mediante una leve variación en la cantidad relativa de donador (es decir, masa del donador/(masa del donador + masa de tintura aceptadora)). La impresión general a simple vista (por ejemplo, a simple vista en condiciones de visión normales, tales como luz del día o lámpara incandescente) puede ser la misma o muy similar, pero la diferencia significativa en R se puede detectar fácilmente mediante iluminación en dos condiciones de iluminación diferentes que comprenden radiación dentro de los rangos de longitud de onda λ_{1a} y λ_{2a} , respectivamente, y la observación de la emisión obtenida en el rango de longitud de onda λ_{2a} y el cálculo de R a partir de esta. Por lo tanto, el fabricante de un artículo auténtico puede reaccionar ante un falsificador dentro de un período corto, por ejemplo, horas o días, cambiando la concentración de donador C1 y las normas de autenticación correspondientes en base al índice R.

60 En otra forma de realización, un criterio de sensibilidad expresado en forma diferente que es, funcionalmente, el mismo que (A) se satisface con la tinta y la marca de autenticación de la presente invención, que se expresa en la Fórmula (B):

$$65 \quad (ABS(R_{(C1)}-R_{(C1+10\%)}) / R_{(C1)}) > 0,05 \quad o$$

$$100*(ABS(R(C1)-R(C1+10 \%))/R(C1)) >5(\%) \quad \text{Fórmula (B)}$$

5 En la presente, R, C1 y ABS se definen como se describieron anteriormente para la Fórmula (A). Esta fórmula describe que un aumento en la concentración relativa de donador C1 (en peso) de 10 % produce una variación relativa en el índice de emisión R de más de 5 %. Esta fórmula también se puede determinar para concentraciones C1 de menos de 5 %.

10 La Fórmula B expresa que una variación en la masa del donador en relación con la masa total de donador y aceptador de 10 % produce una variación relativa en el índice de emisión que es mayor a 5 %. Por ejemplo, esto se obtiene para cantidades relativas de donador de menos de 20 % en la Figura 6b. Como se puede observar en la Figura 6b, en cantidades relativas menores de donador, la variación en R es mayor. Por ejemplo, para C1 de 10 %, $(ABS(R_{(C1+10\%)}-R_{(C1)}) / R_{(C1)})$ es alrededor de 14 %, y es alrededor de 32 % para C1 de 5 %. Como consecuencia, el índice de emisión obtenido es altamente sensible a la concentración exacta de donador en relación con el total de donador y aceptador, y una variación pequeña en la concentración de donador produce un gran cambio en el índice de emisión R.

En una forma de realización, la tinta y la marca de autenticación de la presente invención satisfacen solo una de las Fórmulas (A) y (B). En otra forma de realización, las Fórmulas (A) y (B) se satisfacen en forma simultánea.

20 En una forma de realización, la presente invención también proporciona un conjunto de tintas que comprende dos o más de las tintas descritas anteriormente; cada una de las tintas satisface la expresión de la Fórmula (A) de $(ABS(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)}) >0,05$ y/o de la Fórmula (B) $(ABS(R(C1)-R(C1+10 \%))/R(C1)) >0,05$.

25 Preferentemente, las tintas consisten en los mismos componentes o los comprenden (en diferentes cantidades absolutas o relativas) y proporcionan la misma impresión general cuando están impresas a simple vista, pero proporcionan diferente R. En una forma de realización, las tintas son idénticas, excepto por las cantidades relativas de tintura donadora y tintura aceptadora, para proporcionar diferente R.

30 Como se indicó anteriormente, en una forma de realización de la invención, la concentración del donador es la concentración C1 en donde se satisface la expresión de la Fórmula (A), es decir, $(ABS(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)}) >0,05$. Preferentemente, la concentración es tal que $(ABS(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)})$ es mayor a 10 %, con mayor preferencia, mayor a 30 %, aun con mayor preferencia, mayor a 50 %.

35 En otra forma de realización, en forma alternativa o adicional, la concentración del donador es la concentración C1 en donde se satisface la expresión de la Fórmula (B), es decir, $(ABS(R(C1)-R(C1+10 \%))/R(C1)) >0,05$. Preferentemente, la concentración C1 es tal que $(ABS(R(C1)-R(C1+10 \%))/R(C1))$ es mayor a 10 %, con mayor preferencia, mayor a 30 %, aun con mayor preferencia, mayor a 50 %.

40 Se puede deducir que, en caso de que la Fórmula (A) se satisfaga, la concentración relativa del donador C1 solo puede ser entre 5 % y 95 % en peso, ya que, de lo contrario, las intensidades de emisión en C1+ 5 % y C1-5 % no se pueden determinar. Si la Fórmula (B) se satisface, la concentración del donador C1 puede ser, en general, entre más de cero (ya que, para una concentración de cero, no ocurre el efecto cascada) y hasta 90 % o menor, ya que, para cantidades mayores a 90 % en peso, no se puede determinar la intensidad de emisión en C1+10 %.

45 En determinadas formas de realización de la presente invención la concentración de la tintura donadora es de 50 % en peso o menor, expresada como (peso de tintura donadora/peso total de tintura donadora y tintura aceptadora). Preferentemente, en estas formas de realización, los requisitos de las Fórmulas (A) y/o (B) se cumplen.

50 La presente invención también proporciona un conjunto de tintas que comprende dos o más tintas como se describieron anteriormente. Un conjunto de tintas de este tipo se puede usar de manera que se use inicialmente una de las tintas del conjunto para producir marcas de autenticación hasta que se cumpla una condición predeterminada, para luego cambiar y usar otra tinta del conjunto que tenga los mismos componentes, pero una relación diferente de donador y aceptador y, por ende, un índice R diferente. La condición predeterminada se puede elegir de cualquier manera adecuada o deseada, por ejemplo, puede ser la detección de una indicación de que la tinta inicial se comprometió. La condición también puede ser un evento recurrente, tal como el lapso de una cantidad de tiempo determinada o la producción de una cantidad determinada de marcas de autenticación.

60 En una forma de realización, la presente invención proporciona un conjunto de tintas, que comprende dos o más tintas de acuerdo con cualquiera de los ítems 1 a 7 anteriores, en donde, preferentemente, dos o más de las dos o más tintas son tintas que tienen una concentración de la primera tintura C1 que satisface la Fórmula (A) y/o la Fórmula (B) como se definió anteriormente, y que solo difiere en las cantidades relativas y/o totales de primera y segunda tintura para producir índices de emisión R diferentes. Aquí, una diferencia solo en las cantidades relativas significa una variación en las cantidades relativas de primera tintura y de segunda tintura en la misma cantidad total de primera y segunda tintura (por ejemplo, 20 % de contenido total de tintura en las tintas, es decir, la masa total de primera tintura y segunda tintura en la masa de la tinta es de 20 %, con 8 % de primera tintura y 12 % de segunda tintura en la primera de las dos o más tintas (que corresponde a una concentración $C1 = 8/20 = 40 \%$), y 5 % de

primera tintura y 15 % de segunda tintura en la segunda de las dos o más tintas), y una diferencia solo en las cantidades totales significa concentraciones totales de tintura diferentes en las dos tintas en las mismas cantidades relativas (por ejemplo, 5 % de la primera tintura y 10 % de la segunda tintura en la primera tinta, y 10 % de la primera tintura y 20 % de la segunda tintura en la segunda tinta).

5 De acuerdo con una forma de realización preferida, el conjunto de tintas comprende diferentes tintas n que producen, cada una, un índice de emisión R distintivo, en donde cada una de las tintas n se usa para producir marcas de autenticación asociadas a un lote correspondiente de productos. Por lo tanto, la tinta y su firma asociada o R clave se correlaciona con el lote asociado y, por lo tanto, constituye otro mecanismo de seguridad, porque, incluso si un falsificador reprodujera una de las tintas del conjunto, no es posible que todas las tintas se reproduzcan de manera correcta, y eso sería aparente porque no coincidiría la identificación del lote y el índice de emisión R .

15 La presente invención también se refiere al uso de la tinta de impresión de la invención para autenticar un artículo, y a artículos que tienen una marca de autenticación que comprende la tinta de impresión de la invención. El término "artículo" debe entenderse en un sentido amplio e incluye, entre otros, billetes, papeles de valor, documentos de identidad, tarjetas, boletos, etiquetas, láminas de seguridad, hilos de seguridad, productos y envases de productos.

20 Para los fines de la presente invención, la expresión "al menos uno" significa uno o más, preferentemente, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete, con mayor preferencia, uno, dos, tres, cuatro o cinco, aun con mayor preferencia, uno, dos o tres, y, con máxima preferencia, uno o dos.

25 Si en la presente descripción se indica que una forma de realización, una característica, un aspecto o un modo de la invención es preferido, significa que es preferible combinarlo con otros aspectos, formas de realización, características o modos preferidos de la invención, a menos que haya incompatibilidades evidentes. Las combinaciones resultantes de las formas de realización, las características, los aspectos o los modos preferidos son parte de la descripción de la presente.

EJEMPLO

30 El siguiente ejemplo se proporciona para fines ilustrativos únicamente, y la presente invención no se limita al ejemplo.

35 Para ilustrar el efecto cascada que permite adaptar los espectros de excitación, se usaron Lumogen® F amarillo 083 (BASF) (lum 1) y Lumogen® F naranja 240 (BASF) (lum 2). La emisión espectroscópica y sus propiedades de excitación se muestran en la Figura 2 como se midieron en un espectrofluorímetro Horiba Fluorolog-III.

40 La tintura amarilla (lum 1) actuó como tintura donadora. Su espectro de emisión mostró dos picos superpuestos a ca. 530 y 550 nm cuando se excitaron a 480 nm. 530 nm es exactamente un pico de excitación de la tintura naranja (que actuó como tintura aceptadora, lum2) que emitió a 580 nm cuando se excitó a 530 nm.

45 En consecuencia, por ejemplo, a una excitación de 400 nm, la tintura naranja sola se excita poco, ya que 400 nm no está dentro de λ_{2a} (intensidad de emisión $\sim 1 \times 10^7$). Por el contrario, si la tintura aceptadora naranja se mezcla con la tintura donadora amarilla, la emisión de la tintura donadora a 530 nm en el rango λ_{1e} (que emite 4 veces más en comparación con la tintura aceptadora naranja, a $\sim 4 \times 10^7$, cuando se excita a 400 nm) excita la tintura naranja, ya que λ_{1e} (alrededor de 530 nm) se superpone con λ_{2a} , y, por lo tanto, incrementa la fluorescencia. Esto produce un cambio en la respuesta en excitación a 400 nm, que será ~ 4 veces mayor, lo que constituye, por lo tanto, una adaptación de la excitación.

50 Lo anterior demuestra que, combinando la tintura donadora y la tintura aceptadora, es posible obtener un comportamiento de excitación/emisión que no se puede lograr mediante una combinación de tinturas fluorescentes en donde no haya efecto cascada, en particular, para una combinación específica de longitud de onda de excitación fuera de λ_{2a} y una detección dentro de λ_{2e} .

55 Las pruebas experimentales que demuestran que el espectro de excitación de una mezcla luminiscente con emisión medida a 580 nm se puede adaptar usando diferentes concentraciones de las dos tinturas (amarilla y naranja) se indican en la Figura 3.

60 Como se puede ver en la Figura 3, la adición de 5 % de amarillo a la tintura naranja cambia significativamente la distribución de intensidad de los espectros de excitación registrados para la longitud de onda de emisión a 580 nm. Sin embargo, cabe también destacar que la forma cualitativa del espectro está dominada por la tintura naranja, lo cual dificulta al falsificador la detección de la presencia de tintura amarilla.

65 Debido al efecto cascada, los espectros de emisión de la composición que incluye la tintura amarilla y la tintura naranja también mantienen la forma del naranja, pero con mayores intensidades debido a la emisión del amarillo en longitudes de onda de excitación del naranja.

La Figura 4 demuestra que la adaptación de los espectros de excitación descrita anteriormente se produce por el efecto cascada.

5 En este lote, los espectros de emisión obtenidos para el naranja (aceptador) con concentraciones de 5 % y 10 % de
amarillo (donador) coinciden bien con la forma del naranja solo. Si la cascada no estuviera presente, se esperaría
que la tintura amarilla genere un espectro de emisión que coincida con el del amarillo, caracterizado por un perfil liso
sin la estructura en picos del naranja. Sin embargo, se obtiene el espectro característico naranja, pero con mayores
intensidades, lo que confirma el efecto cascada descrito. Además, esto muestra que, si un falsificador depende solo
de un análisis mayormente cuantitativo del espectro de emisión, es posible que no detecte la presencia de la tintura
10 amarilla y no podrá detectar la cantidad precisa de tintura amarilla en la tinta.

Sistema y método de autenticación

15 En general, las longitudes de onda de excitación se encuentran en los rangos λ_{1a} , λ_{2a} , pero cabe destacar que una o
más longitudes de onda de excitación que se usan para excitar la tintura donadora no deben incluir el máximo de
excitación del donador. Con el fin de hacer que el análisis de la tinta de impresión sea más difícil para el falsificador,
puede ser beneficioso excitar la tintura donadora con una o más longitudes de onda que no incluyen el máximo de
excitación.

20 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la tinta de impresión de cualquiera de las formas
de realización antes descritas se usa para formar una marca de autenticación en un artículo. La impresión se puede
realizar de cualquier manera adecuada y deseada en la que se use la tinta, por ejemplo, mediante impresión por
inyección de tinta, calcografía, impresión tipográfica, etc. En consecuencia, un artículo con esa marca de
autenticación también constituye una forma de realización de la presente invención. Los artículos que se pueden
25 marcar se pueden elegir de cualquier manera adecuada y deseada, por ejemplo, pueden ser artículos comerciales
para la venta, tales como botellas (en donde la marca se puede imprimir en la botella o en una etiqueta fijada a la
botella) o envases para productos que deben autenticarse, tales como productos de tabaco, bebidas alcohólicas,
perfumes o similares, pero también artículos de valor, como sellos postales, billetes o documentos de valor similares.

30 Una forma de realización básica de un método de autenticación comprende irradiar la marca de autenticación
presente en el artículo con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda λ_{1a} para producir la
excitación de la primera tintura fluorescente y detectar la presencia o ausencia de emisión en el rango de longitud de
onda λ_{2e} . La decisión de si hay o no hay emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} se puede tomar de cualquier
manera adecuada o deseada, por ejemplo, detectando el nivel de radiación en el rango de longitud de onda λ_{2e} y
35 comparando una medición del nivel detectado (por ejemplo, el nivel promedio) con un umbral predeterminado, en
donde se determina la presencia si el nivel excede el umbral.

La Figura 12 muestra un diagrama de flujo de otra forma de realización del método de autenticación de la invención.
40 En una primera etapa S12-1, la marca se irradió con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de
onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente. La etapa S12-2 comprende detectar una respuesta a la
emisión de radiación electromagnética de la marca. En la etapa S12-3, se lleva a cabo un proceso de decisión para
decidir si la respuesta a la emisión de radiación electromagnética cumple un criterio asociado a la presencia de la
primera y la segunda tintura fluorescente. Si el criterio se cumple, se determina que la marca es auténtica (S12-4), y,
de lo contrario, se determina que no es auténtica (S12-5).
45

La Figura 13 muestra una representación esquemática de un sistema para autenticar una marca en un artículo que
se imprimió usando la tinta de impresión antes descrita. El sistema comprende una fuente electromagnética 13-1
para irradiar la marca 13-2 (que se proporciona en el artículo 13-3) con radiación electromagnética 13-4 dentro al
menos el rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente. Se proporciona un detector
50 13-5 para detectar una respuesta a la radiación electromagnética 13-6 de la marca. Se proporciona un procesador
13-7 para recibir la información de detección del detector 13-5 y para realizar un proceso de decisión para decidir si
la respuesta a la radiación electromagnética cumple un criterio asociado a la presencia de la primera y la segunda
tintura fluorescente. El procesador 13-7 también se dispone para determinar si la marca es auténtica si el proceso de
decisión indica que la marca 13-2 cumple el criterio.
55

El criterio se puede elegir de cualquier manera adecuada o deseada. Por ejemplo, puede consistir en establecer si
hay o no hay emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} , como se describió anteriormente. Sin embargo,
preferentemente, la etapa de irradiación S12-1 y la fuente electromagnética 13-1 se disponen de manera que se
genera un espectro de irradiación (es decir, la distribución de la radiación electromagnética que se irradia en la
60 marca) de la forma predeterminada $I(\lambda)$, y el criterio se asocia a la forma predeterminada $I(\lambda)$. En otras palabras, el
criterio depende de la determinación de la presencia de una o más características predeterminadas en la respuesta
a la emisión de radiación electromagnética de la marca 13-2, en donde las características se asocian con el espectro
de irradiación específico $I(\lambda)$ aplicado a la marca 13-2. Las características se pueden definir en términos de cualquier
parámetro adecuado que se puede determinar de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética, tal como
65 la intensidad de la señal en valores de longitud de onda predeterminados, la intensidad de la señal integrada en un

rango de longitud de onda predeterminado, el cambio en la intensidad de la señal en un rango de longitud de onda predeterminado, etc. El criterio se puede elegir de cualquier manera adecuada o deseada comparando una o más de las características con una o más condiciones predeterminadas, por ejemplo, una condición de rango, una condición umbral, etc.

5 El comportamiento de una marca en términos de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética se puede considerar la "firma" de la marca, y esta firma se puede comparar con una firma predeterminada que se espera de una marca auténtica, es decir, una marca que se imprimió con las dos tinturas fluorescentes antes descritas. En otras palabras, el criterio se elige para establecer si una firma es auténtica o no.

10 Como ya se mencionó, la firma auténtica depende de la forma $I(\lambda)$ del espectro de irradiación. De acuerdo con una forma de realización preferida, el método de autenticación se puede llevar a cabo de modo que la fuente de irradiación electromagnética genere al menos dos espectros de irradiación diferentes de diferentes formas $I_1(\lambda)$ y $I_2(\lambda)$, y el criterio de la etapa S12-3 se asocia a la primera y a la segunda forma $I_1(\lambda)$ y $I_2(\lambda)$. En otras palabras, la autenticación comprende evaluar no solo si una firma predeterminada relacionada a un espectro de irradiación correspondiente está presente, sino que también si una segunda firma diferente está presente que esté relacionada a un espectro de irradiación diferente correspondiente. De esta manera, aumenta la confianza en la autenticación, ya que, incluso si un falsificador puede componer una tinta que imite el comportamiento de la tinta auténtica para un espectro de irradiación, es muy difícil componer una tinta que imite la tinta auténtica para una forma de irradiación diferente, a menos que se determine la composición real de la tinta. Sin embargo, el análisis completo y detallado de la tinta de impresión auténtica es difícil y costoso, y, por lo tanto, la necesidad de ese análisis disuade a los falsificadores.

20 En general, la forma $I(\lambda)$ del espectro es tal que comprende picos N, en donde N es un entero de al menos uno. Preferentemente, el espectro tiene dos o más picos.

25 Las fuentes comprendidas en el elemento 13-1 y que se usaron en la etapa S12-1 se pueden elegir de cualquier manera adecuada o deseada y pueden comprender uno o más diodos emisores de luz, láser, tubos fluorescentes, lámparas de arco y lámparas incandescentes. Preferentemente, se eligen fuentes electromagnéticas que emiten a longitudes de onda distintas y diferentes entre sí, y en donde la etapa de irradiación S12-1 comprende operar de manera sucesiva e individual una pluralidad de fuentes de radiación electromagnética que cada una emite a longitudes de onda diferentes. Por ejemplo, se puede usar un conjunto de diferentes LED, en donde cada uno emite un espectro predeterminado diferente de un LED de diferente tipo. De esta manera, la forma de irradiación predeterminada $I(\lambda)$ antes mencionada se puede generar como una suma de los espectros específicos de las fuentes individuales.

30 La etapa S12-2 de detección de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética de la marca se puede llevar a cabo haciendo que un usuario o una máquina programada sostengan la marca ante la ventana receptora de un detector de una manera predeterminada. Igualmente, puede comprender un proceso de generación de imágenes del artículo e identificación de una región de interés en la imagen, en donde la región de interés comprende la marca, por ejemplo, un tipo de código predeterminado. Estos procesos son conocidos en el estado de la técnica y, por lo tanto, no se describen más detalladamente en la presente.

35 La etapa S12-2 de detección de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética se puede llevar a cabo usando cualquier dispositivo de detección de radiación adecuado, por ejemplo, un diodo o un acoplamiento de diodos sensibles a la radiación electromagnética. De acuerdo con una forma de realización preferida, el detector 13-5 comprende un generador de imágenes que arroja como resultado valores de intensidad para un conjunto de píxeles. De acuerdo con otra forma de realización, el detector comprende un solo generador de imágenes.

40 La etapa S12-2 además comprende, preferentemente, ajustar un detector 13-5 al rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} de la tintura aceptadora, preferentemente, de modo que uno o más de los picos de emisión fluorescente de la tintura aceptadora pueda pasar. Esto se puede lograr, por ejemplo, introduciendo un filtro de radiación electromagnética en el detector, por ejemplo, un filtro con una banda de paso que se superpone con el rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} y se coloca dentro del alcance óptico. Preferentemente, la banda de paso del filtro incluye uno o más picos de emisión fluorescente de la tintura aceptadora.

45 En virtud del hecho de que la tintura donadora y aceptadora interactúan para transferir energía del donador al aceptador, es posible simplificar la disposición del detector en comparación con un sistema que se usaría para mezclas de tintura fluorescente normales. A saber, como el donador puede excitar la tintura aceptadora cuando la tinta se irradia con radiación electromagnética en el rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} del donador, no es necesario observar la tinta en dos longitudes de onda de emisión, ya que se pueden observar todas las reacciones a la radiación en el rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} del aceptador. En otras palabras, si, con fines comparativos, se considerara una tinta que incluya dos tinturas de fluorescencia independiente, entonces evaluar el comportamiento exigiría irradiar la tinta en rangos de longitud de onda que incluyan cada rango de excitación de ambas tinturas y observar la reacción en los dos rangos de longitud de onda de emisión de ambas tinturas. En consecuencia, un sistema de autenticación para usar estas tintas es complejo, dado que requiere diferentes

detectores para distintos rangos de longitud de onda de emisión. Por el contrario, al usar una tinta de la presente invención, es posible una estructura de sistema de autenticación simplificada, como puede observarse en un rango de longitud de onda de emisión simple, pese a usar dos tinturas fluorescentes diferentes en la tinta.

5 Por lo tanto, de acuerdo con otra forma de realización de la invención, el proceso de decisión S12-3 comprende evaluar un nivel de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} de la tintura aceptadora cuando la marca se irradia con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la tintura donadora. De acuerdo con una forma de realización preferida, el proceso de decisión S12-3 también comprende evaluar un nivel de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} de la tintura aceptadora cuando la marca se irradia con radiación electromagnética fuera del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la tintura donadora, en donde el criterio de la etapa de decisión S12-3 tiene en cuenta una relación entre los niveles evaluados. La relación es, preferentemente, la relación de los niveles evaluados, pero otras relaciones lineales o no lineales también son explotables. La irradiación con radiación electromagnética fuera del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la tintura donadora puede realizarse, por ejemplo, con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de excitación λ_{2a} de la tintura aceptadora. La medición de una relación relativa entre el nivel de reacción y las dos longitudes de onda de excitación que se irradian significa que la respuesta o firma de la marca se vuelve insensible a la concentración absoluta de las dos tinturas en la tinta, y a su vez, los efectos del envejecimiento en la tinta y el detector, así como los problemas de calibración en el detector, se vuelven irrelevantes para la autenticación.

De acuerdo con otra forma de realización, el método también puede comprender una etapa, no solo de irradiar la marca con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda λ_{1a} , sino también de irradiar la marca de autenticación con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda λ_{2a} y observar la emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} causada de esta manera. El criterio en la etapa S12-3 puede tener en cuenta la relación entre las emisiones en el rango de longitud de onda λ_{2e} que se observaron después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{1a} y después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{2a} . Por ejemplo, las emisiones en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en los rangos de longitud de onda λ_{1a} y λ_{2a} se pueden utilizar para calcular un índice de emisión de luz R como se definió anteriormente, y el criterio puede tener en cuenta el índice de emisión de luz R de cualquier manera adecuada o deseada, por ejemplo, lo que puede definir el criterio es exigir que el valor medido de R concuerde con un valor predeterminado de R de una tinta auténtica dentro de una tolerancia predefinida.

La ilustración esquemática del sistema de autenticación en la Figura 13 mostró que la fuente electromagnética 13-1 es independiente del detector 13-5 y el procesador 13-7. Sin embargo, es igualmente posible proporcionar la fuente 13-1, el detector 13-5 y el procesador 13-7 en una unidad.

Asimismo, es preferible que el sistema comprenda una salida 13-8 para darle al usuario una indicación de la decisión de autenticación. Por ejemplo, la salida puede comprender una o ambas de una pantalla que da una indicación visible (por ejemplo, indicación verde para auténtico, indicación roja para no auténtico) y una salida de audio que da una indicación audible.

El procesador 13-7 se puede proporcionar de cualquier manera adecuada o deseada para la tarea de decisión y la tarea de determinar la autenticidad. Como tal, el procesador se puede realizar mediante un dispositivo de procesamiento de datos con un procesador de datos y una memoria de datos, en donde la memoria de datos guarda *software* ejecutable mediante el procesador de datos para proporcionar las funcionalidades indicadas. Sin embargo, también se puede proporcionar el procesador mediante *hardware* específico, o una mezcla de *hardware* y *software*.

Preferentemente, el sistema de autenticación comprende un dispositivo portátil que contiene un procesador de datos y una cámara, en donde la cámara, que comprende un generador de imágenes, forma parte del detector 13-5, y el procesador de datos forma parte del procesador 13-7.

Ejemplos detallados

55 Los siguientes ejemplos detallados se proporcionan para fines ilustrativos únicamente, y la presente invención no se limita al ejemplo.

La marca a analizar puede ser un código, por ejemplo, un código de barras unidimensional, o como se presenta en las Figuras 7-9, un código de barras bidimensional. Usando un dispositivo que (a) capte la imagen de una marca impresa en el rango 580 nm +/- 10 nm (por ejemplo, con un filtro de paso de banda), y (b) que excite la muestra con el mismo poder óptico de la luz láser a 445 nm (azul oscuro), 475 nm (azul claro) y 525 (verde), y luego, captando la imagen de las marcas impresas con las mezclas de tintura descritas en el ejemplo de tinta anterior (100 % naranja, 95 % naranja con 5 % amarillo y 90 % naranja con 10 % amarillo) con las tres longitudes de onda de excitación, se obtuvieron intensidades de píxeles proporcionales a la circunvolución de los espectros de excitación y la longitud de onda discreta mencionada anteriormente (debido al ancho de banda espectral estrecho de láser).

Una metodología para autenticar/discriminar las tintas se puede basar en las siguientes etapas:

- 5 - Elegir la imagen entre las captadas que muestre la emisión más fuerte (en este ejemplo, aquella captada bajo luz verde)
- Aplicar un algoritmo para detectar los puntos más brillantes en la imagen, por ejemplo, cualquier algoritmo de umbral como Otsu o cualquier otro algoritmo de reconocimiento de patrones adecuado, si se desea detectar un patrón específico. Además, se puede usar cualquier algoritmo conocido de la literatura que se use para separar el primer plano del plano secundario. Los puntos más brillantes corresponderán al código y, por ende, a la tinta que debe autenticarse.
- 10 - La región de interés que contiene la tinta se extrae de la información de la imagen. Luego, se pueden calcular las coordenadas de la caja circundante que cubre el código.
- Se aplica una máscara correspondiente a la región de interés, por ejemplo, en base a las coordenadas de la caja circundante, en todas las imágenes capturadas. Luego, las estadísticas de tinta correspondientes se extraen de las imágenes capturadas. Por ejemplo, se puede calcular la respuesta de tinta promedio en las tres excitaciones. Se pueden obtener los tres valores: AverageDot_Excitation_DarkBlue, AverageDot_Excitation_LightBlue y AverageDot_Excitation_Green. Las relaciones de estos valores se pueden usar para distinguir entre tintas genuinas y falsas.
- 15
- 20 El aspecto de los códigos impresos con las tinturas descritas en excitación azul oscuro, azul claro y verde es como se muestra en las Figuras 7 – 9, en donde la Figura 7 muestra un código impreso con tinta 100 % naranja captada a 580 nm +/- 10 nm en excitación azul oscuro (445 nm) (izquierda), excitación azul claro (475 nm) (centro) y excitación verde (525 nm) (derecha), la Figura 8 muestra un código impreso con tinta 95 % naranja y 5 % amarillo captada a 580 nm +/- 10 nm en excitación azul oscuro (445 nm) (izquierda), excitación azul claro (475 nm) (centro) y excitación verde (525 nm) (derecha) y la Figura 9 muestra código impreso con tinta 90 % naranja y 10 % amarillo captada a 580 nm +/- 10 nm en excitación azul oscuro (445 nm) (izquierda), excitación azul claro (475 nm) (centro) y excitación verde (525 nm) (derecha).
- 25
- 30 La Figura 10 muestra la intensidad de emisión a 580 nm para cada marca en cada longitud de onda de excitación monocromática como un gráfico de barra, elaborado aplicando el algoritmo sugerido anteriormente para identificar estructuras brillantes y analizar estadísticamente aquellas estructuras en diferentes excitaciones.
- Como es evidente, la intensidad medida a 580 nm para 445 nm de excitación aumenta al agregar tintura amarilla, mientras que aquella a 525 nm solo lo hace en menor medida.
- 35
- La Figura 11 muestra gráficos de barra que representan la relación de respuesta esperada para las excitaciones disponibles, que proporciona un ejemplo de un criterio para un método de autenticación en función de la relación de las intensidades obtenidas en diferentes excitaciones.
- 40
- Los gráficos de barra representados en la Figura 11 muestran que el espectro de excitación, caracterizado por la metodología descrita en la presente por las relaciones 3,9, 2,2 y 1,8 (para verde / azul oscuro, verde / azul claro y azul claro / azul oscuro, respectivamente) se pueden modificar sustancialmente mediante el efecto cascada inducido con la presencia de 5 % o 10 % de amarillo, de manera tal que las relaciones se reducen a 1,5, 1,2, 1,2 para 5 % de concentración de amarillo, y 1,1, 0,9, 1,1 para 10 % de concentración de amarillo.
- 45
- Estos resultados ilustran que un conjunto de reglas (como ejemplo de un criterio) en función de las relaciones mencionadas anteriormente que autentican la tinta 100 % naranja (por ejemplo: relación verde / azul oscuro en el rango 3,5 a 4,5 y relaciones verde / azul claro y relaciones azul claro / azul oscuro en el rango 1,5 a 2,5) excluirían tintas adaptadas con 5 % o 10 % de amarillo, y de esta manera, habilitarían la discriminación de tinta.
- 50
- De acuerdo con otro ejemplo, que usa un generador de imágenes y comprende identificar una marca o una región de interés que contiene la marca en una imagen generada mediante un generador de imágenes, se pueden usar tres excitaciones LED para obtener tres imágenes sucesivas como resultado de respectivas iluminaciones secuenciales en violeta (405 nm), verde (530 nm) y amarillo (580 nm) de una marca impresa con una tinta que incluye pigmentos fluorescentes, que fluorescen alrededor de 660 nm, y se puede analizar cada imagen dentro de la banda espectral de 620-700 nm.
- 55
- Más precisamente, luego de una operación de calibración preliminar, para cada imagen adquirida, se encuentra (por ejemplo por medio de algoritmos de erosión y algoritmos de reconocimiento de patrones, conocidos en el estado de la técnica) un patrón de posicionamiento (en la presente, puntos) para determinar una región de interés (o máscara) en la imagen. Se puede encontrar una región de interés (por ejemplo, detectar zonas más brillantes o puntos en una imagen) con cualquiera de los diversos algoritmos de procesamiento de imágenes conocidos, como Otsu, un algoritmo de erosión, etc... Luego de identificar la región de interés, se pueden analizar solo las emisiones locales de esta región de interés en las imágenes resultantes de las respectivas iluminaciones en violeta, verde y amarillo dentro de la banda espectral de 620-700 nm.
- 60
- 65

Para cada imagen, las intensidades de píxeles adquiridos de la región de interés se pueden promediar con respecto a la región de interés para obtener intensidades de respuesta promedio (por ejemplo, de histogramas bimodales). Una firma de la tinta dentro de la región de interés luego se calcula en función de las tres intensidades promedio obtenidas IV, IG e IY. Por ejemplo, se pueden usar relaciones de intensidad para crear un vector (IV / IG, IV / IY, IG / IY) que se puede usar como una firma de la tinta. Un vector de referencia, con valores de tolerancia determinados para cada componente, puede servir para autenticar una tinta: en donde la tinta es genuina si un vector que surge de la obtención de imágenes de una marca real durante una prueba coincide (dentro de los valores de tolerancia) con el vector de referencia. De manera alternativa, algunos valores (escalares) calculados de los componentes del vector pueden servir para autenticar la tinta.

Muchas variantes son posibles para obtener una firma (por ejemplo, obtener algunas relaciones entre la media de las intensidades, que posiblemente mejor caracterizan la composición de la tinta): por ejemplo, una puede medir intensidades en las subregiones de la región de interés (obtenidas mediante operaciones de máscara respectivas), o calcular la diferencia entre la media de intensidad de píxeles I y la media de intensidad de fondo I_{BG} (relación de brecha) para formar $(IV-I_{BG}V)/(IG-I_{BG}G)$, $(IV-I_{BG}V)/(IY-I_{BG}Y)$ y $(IG-I_{BG}G)/(IY-I_{BG}Y)$. En este último caso, cada relación de brecha se puede asociar con uno de los tres ejes de un sistema de coordenadas de un espacio 3D (euclidiano) y luego, para una tinta determinada, los valores experimentales se pueden obtener de estas relaciones de brecha de diversas secuencias de imágenes, y se pueden usar resultados (estadísticos) para obtener un eje en este espacio 3D alrededor del cual se concentran las mediciones. Dentro de un valor de tolerancia determinado para cada relación de brecha, este eje puede servir para autenticar una tinta: si las relaciones de brecha medidas están cerca del eje y se desvían del eje solo dentro de los valores de tolerancia, luego la tinta se considera genuina. También es posible usar un sistema de coordenadas esféricas en el espacio 3D antes mencionado y definir los valores de tolerancia en función de las coordenadas esféricas.

Además, el concepto de la presente invención se puede usar para autenticar marcaciones con múltiples tintas, es decir, marcaciones que tienen una pluralidad de zonas, en donde cada zona específica se marca con una tinta determinada: luego, una pluralidad de regiones de interés (correspondientes a diferentes zonas) se puede usar para extraer la media de intensidades de píxeles que surgen de diversas iluminaciones y forman una firma de cada tinta.

También es posible seleccionar solo una imagen para determinar la región de interés (por ejemplo, en el caso de las iluminaciones en violeta, verde y amarillo, seleccionar la imagen que surge de la iluminación de violeta si la tinta tiene una mayor respuesta en iluminación con luz violeta, para tener una imagen con mejor contraste) y usar esta región de interés para cada imagen posterior (es decir, en verde y amarillo) para extraer las intensidades de píxeles de la región de interés.

REIVINDICACIONES

1. La tinta de impresión que comprende una primera tintura fluorescente que actúa como donador y una segunda tintura fluorescente que actúa como aceptador,

5 en donde la primera tintura fluorescente, después de la excitación mediante radiación electromagnética dentro de un rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente, puede emitir radiación electromagnética en al menos un primer rango de longitud de onda de emisión λ_{1e} , en donde el primer rango de longitud de onda de emisión λ_{1e} de la primera tintura fluorescente se superpone con al menos un rango de longitud de onda de excitación λ_{2a} de la segunda tintura fluorescente, para excitar la segunda tintura fluorescente para que emita radiación electromagnética en un segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} ,

15 en donde $\lambda_{1a-max} < \lambda_{1e-max} < \lambda_{2a-max} < \lambda_{2e-max}$, en donde λ_{1a-max} , λ_{1e-max} , λ_{2a-max} y λ_{2e-max} se refieren a la longitud de onda de los picos de excitación y emisión en los respectivos rangos de longitud de onda de excitación y emisión de la primera y segunda tintura fluorescente,

en donde la primera tintura fluorescente que actúa como donador está presente en una concentración C1 relativa, que se expresa como (masa de la primera tintura/(masa total de la primera tintura y la segunda tintura)), que satisface la Fórmula (A) y/o (B)

20
$$(ABS(R_{(C1+5\%)}-R_{(C1-5\%)}) / R_{(C1)}) > 0,05. \qquad \text{Fórmula (A)}$$

$$(ABS(R_{(C1)}-R_{(C1+10\%)}) / R_{(C1)}) > 0,05 \qquad \text{Fórmula (B)}$$

25 en donde R se refiere al índice de emisión de luz, que se define como (emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{2a} /emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{1a}) que se observó en la concentración C1+5%, C1-5% o C1, C1+10%, respectivamente, y

30 ABS se refiere al valor absoluto de la diferencia en el índice de emisión de luz que se observó en la concentración C1+5%, C1-5%, C1 y C1+10%, respectivamente.

2. La tinta de impresión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} no se superpone con el primer rango de longitud de onda de emisión λ_{1e} .

35 3. El uso de la tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 para formar una marca de autenticación en un artículo.

40 4. Conjunto de tintas que comprende dos o más tintas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde dos o más de las dos o más tintas son tintas con una concentración de la primera tintura C1 que satisface la Fórmula (A) y/o Fórmula (B) como se define en la reivindicación 1, y que solo difiere en una o ambas de las cantidades relativas y totales de la primera y segunda tintura, para obtener distintos índices de emisión R.

45 5. El artículo que tiene una marca de autenticación que se forma con una tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.

6. El método de autenticación, que comprende irradiar una marca de autenticación obtenida mediante el uso de acuerdo con la reivindicación 3 o una marca de autenticación presente en el artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la radiación electromagnética está en el rango de longitud de onda λ_{1a} para causar la excitación de la primera tintura fluorescente y detectar la presencia o ausencia de emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} .

7. Un método para autenticar una marca, en donde la marca se imprimió usando la tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende:

- 55
- irradiar la marca con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente;
 - detectar una respuesta a la emisión de radiación electromagnética de la marca;
 - realizar un proceso de decisión para decidir si la respuesta a la emisión de radiación electromagnética cumple con un criterio de autenticación asociado a la presencia de la primera y segunda tintura fluorescente en una concentración relativa predeterminada de las tinturas, y
 - determinar que la marca es auténtica si el proceso de decisión indica que la marca cumple con el criterio.
- 60

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la irradiación comprende generar un índice de

irradiación de forma predeterminada, y el criterio de autenticación está asociado a la forma predeterminada.

- 5 9. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8, en donde la irradiación comprende generar al menos un primer espectro de la primera forma predeterminada y un segundo espectro de la segunda forma predeterminada, en donde la primera forma es diferente de la segunda forma, y el criterio de autenticación está asociado a la primera y segunda forma predeterminada.
- 10 10. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, en donde el proceso de decisión comprende evaluar un nivel de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética dentro del segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} cuando la marca se irradia con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente.
- 15 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el proceso de decisión también comprende evaluar un nivel de la respuesta a la emisión de radiación electromagnética dentro del segundo rango de longitud de onda de emisión λ_{2e} cuando la marca se irradia con radiación electromagnética fuera del rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente, en donde dicho criterio tiene en cuenta una relación entre esos niveles evaluados.
- 20 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde el método también comprende una etapa de irradiación de la marca de autenticación con radiación electromagnética dentro del rango de longitud de onda λ_{2a} y de observación de la emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} causada de esta manera, y en donde el criterio de autenticación tiene en cuenta la relación entre las emisiones en el rango de longitud de onda λ_{2e} que se observaron después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{1a} y después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{2a} .
- 25 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde las emisiones en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en los rangos de longitud de onda λ_{1a} y λ_{2a} se utilizan para calcular un índice de emisión de luz R definido como (emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{2a} / emisión en el rango de longitud de onda λ_{2e} después de la irradiación en el rango de longitud de onda λ_{1a}), y el criterio de autenticación tiene en cuenta el índice de emisión de luz R.
- 30 14. Un sistema para autenticar una marca en un artículo, en donde la marca se imprimió usando la tinta de impresión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende:
- 35 una fuente electromagnética para irradiar la marca con radiación electromagnética dentro de al menos el rango de longitud de onda de excitación λ_{1a} de la primera tintura fluorescente;
- un detector para detectar una respuesta a la emisión de radiación electromagnética de la marca;
- 40 un procesador para realizar un proceso de decisión para decidir si la respuesta a la emisión de radiación electromagnética cumple con un criterio de autenticación asociado a la presencia de la primera y segunda tintura fluorescente, y para determinar que la marca es auténtica si el proceso de decisión indica que la marca cumple con el criterio de autenticación.

Figura 1

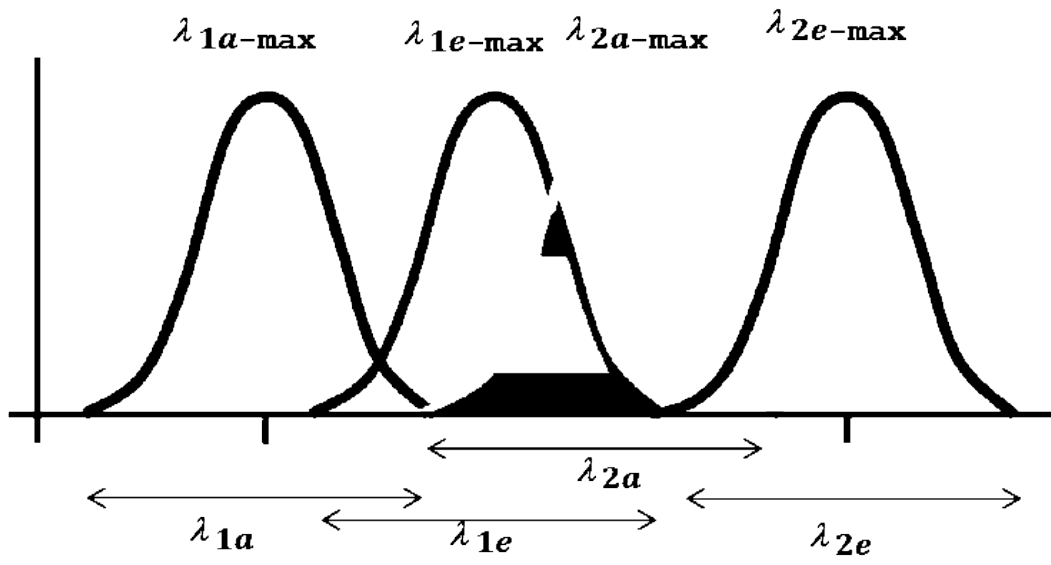


Figura 2

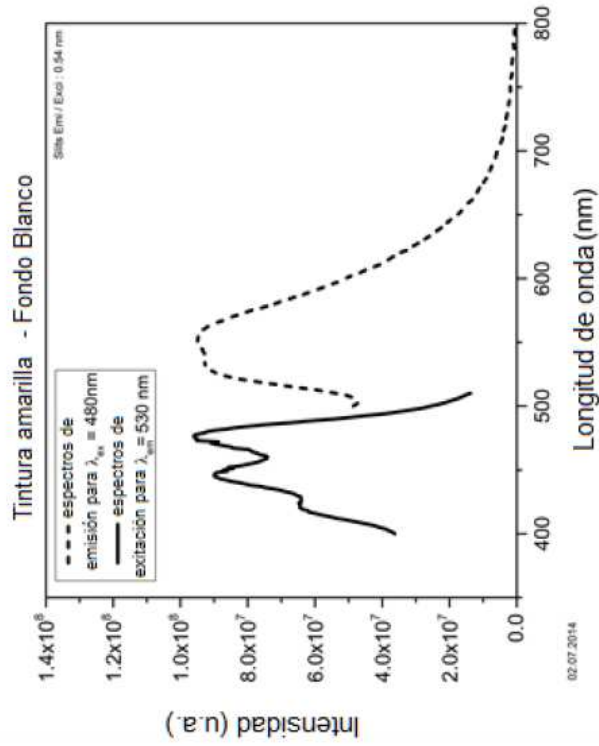
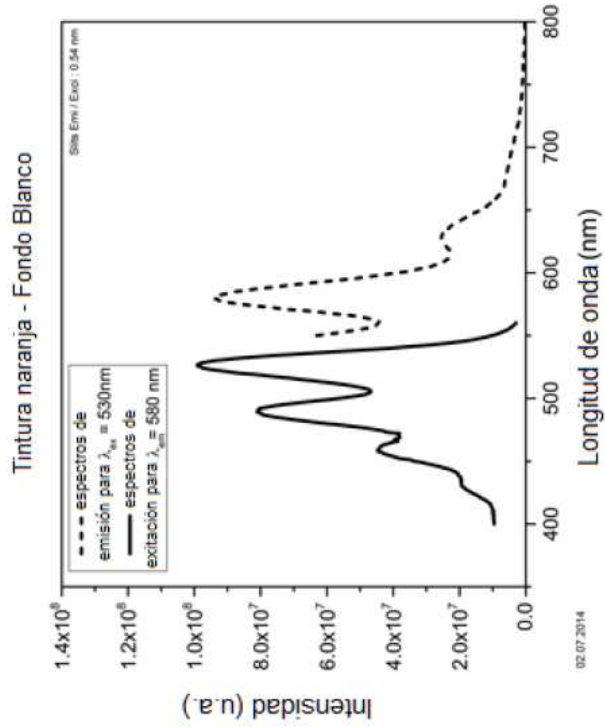


Figura 3

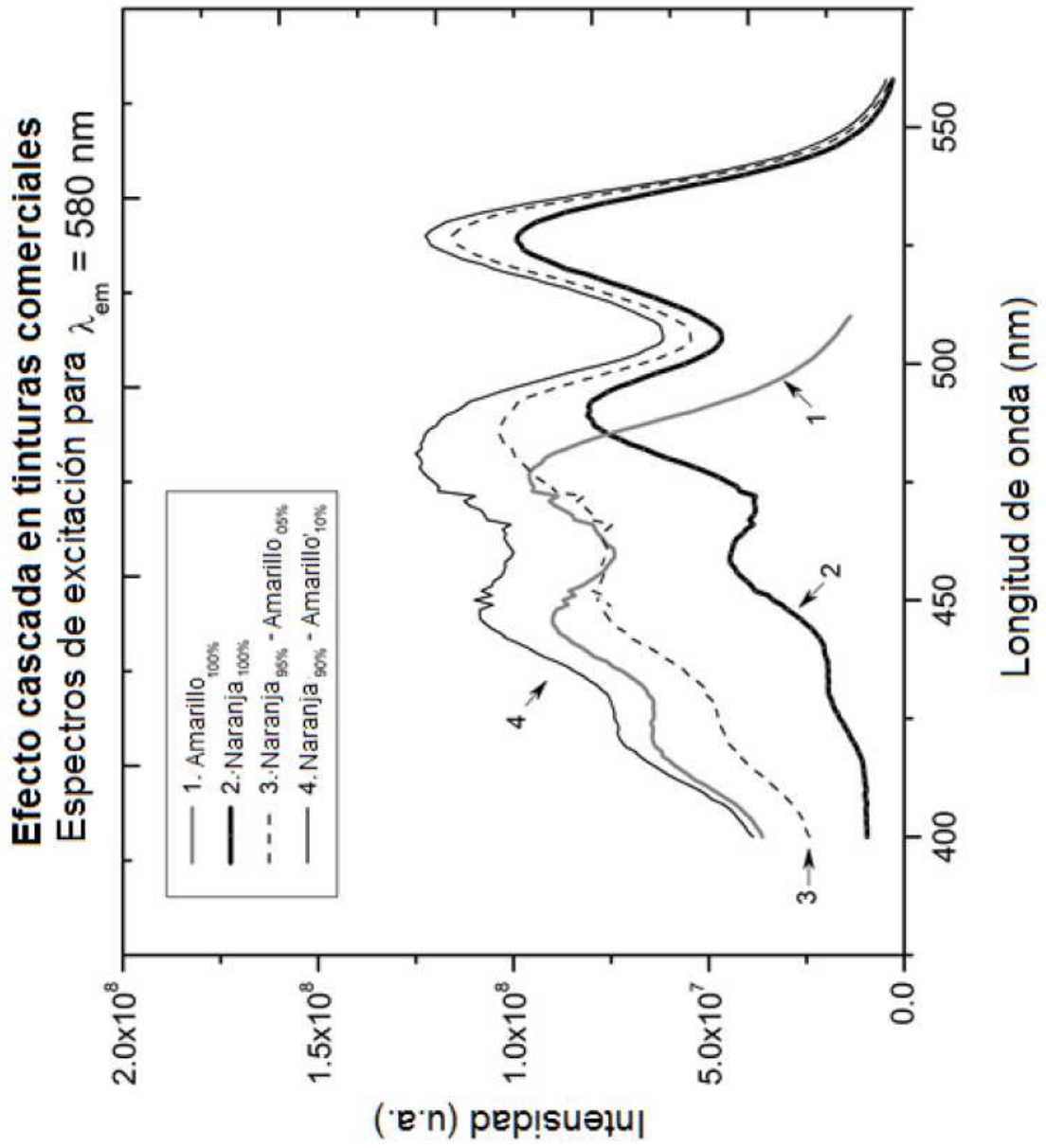


Figura 4

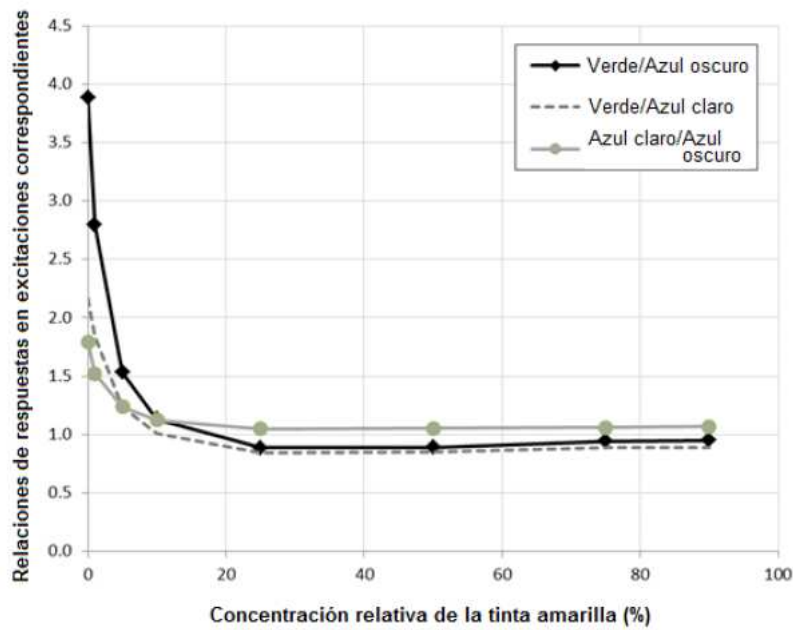
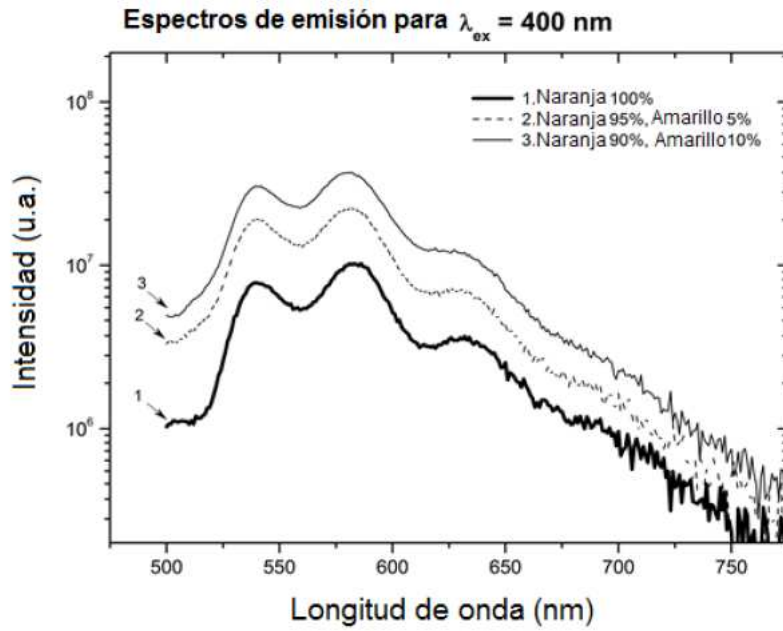


Figura 5

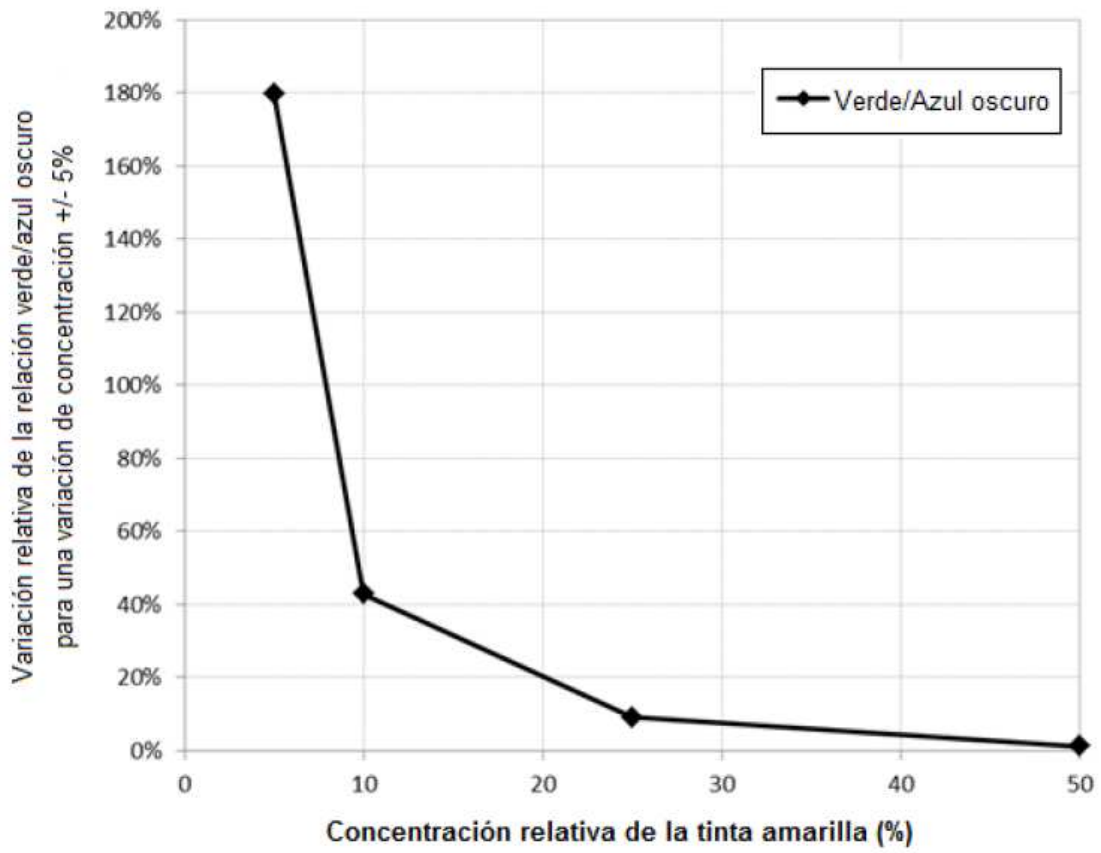


Figura 6a

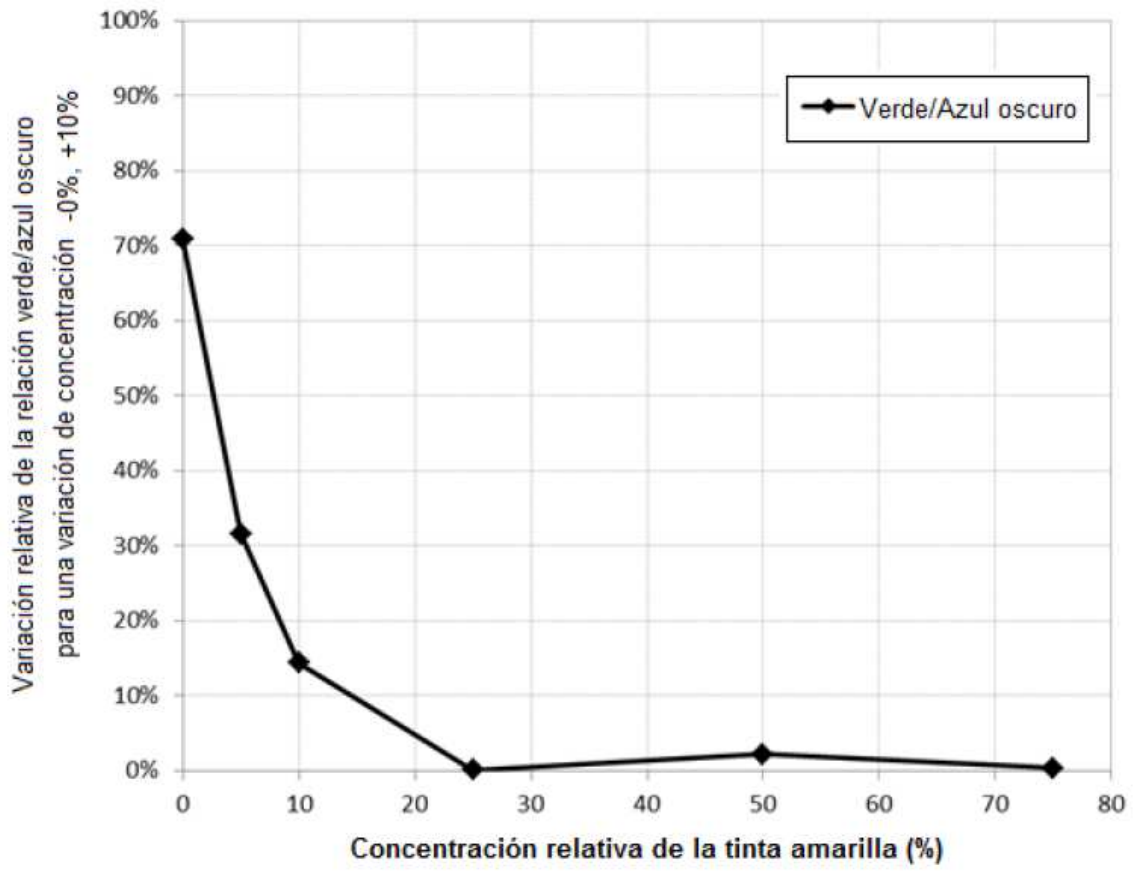


Figura 6b

Figure 7



Figura 8



Figura 9



Figura 10

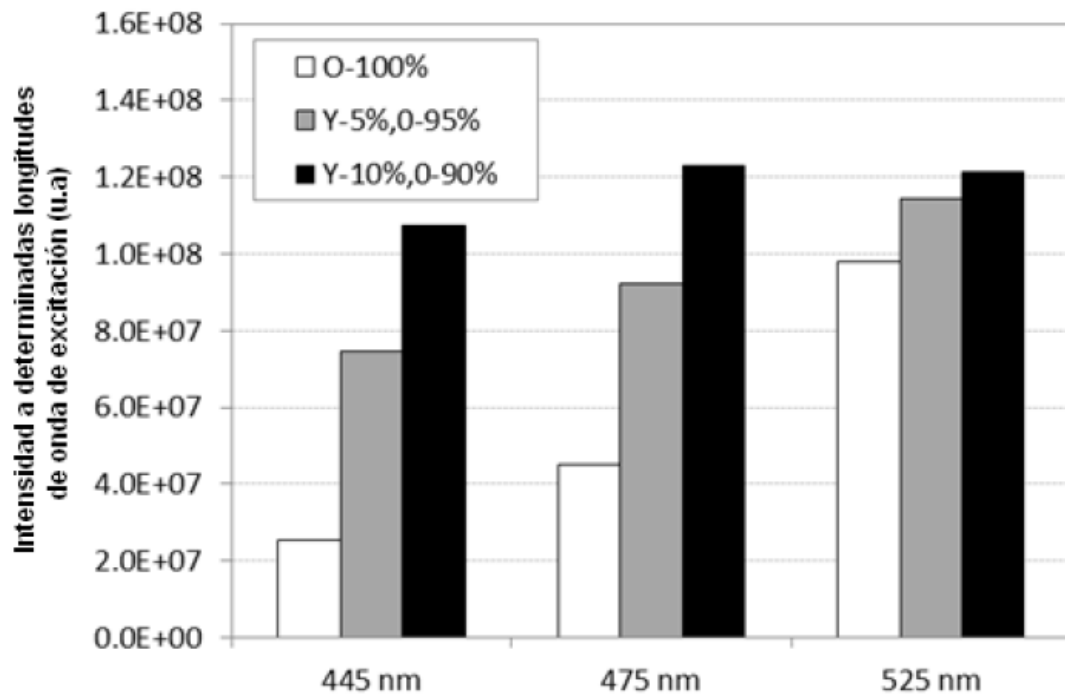


Figura 11

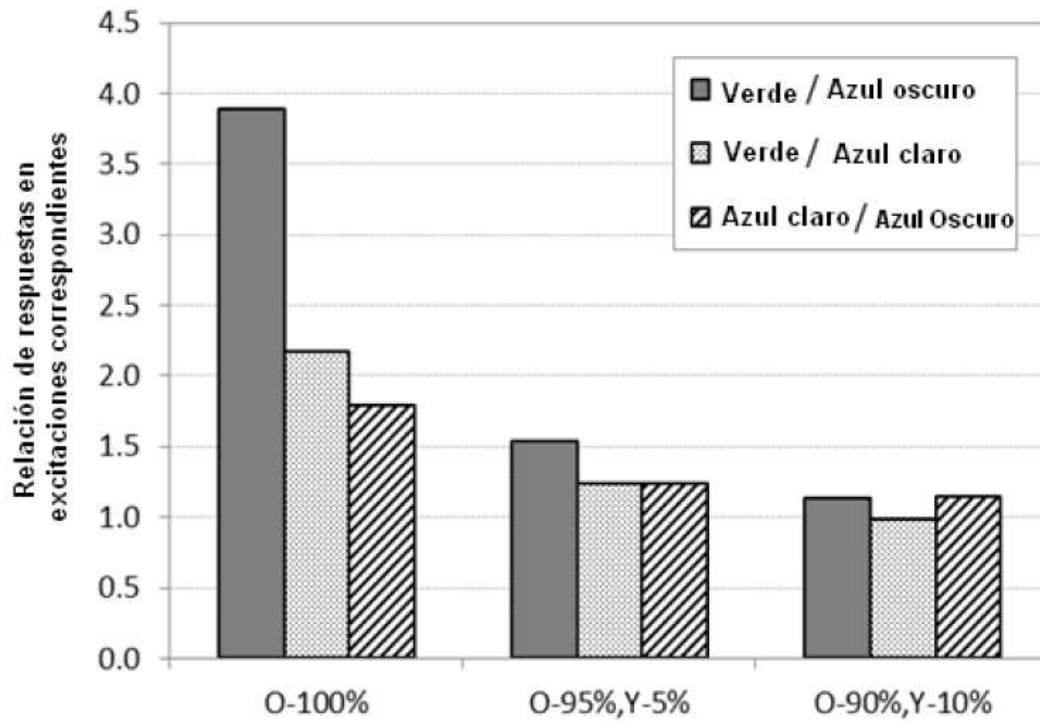


Figura 12

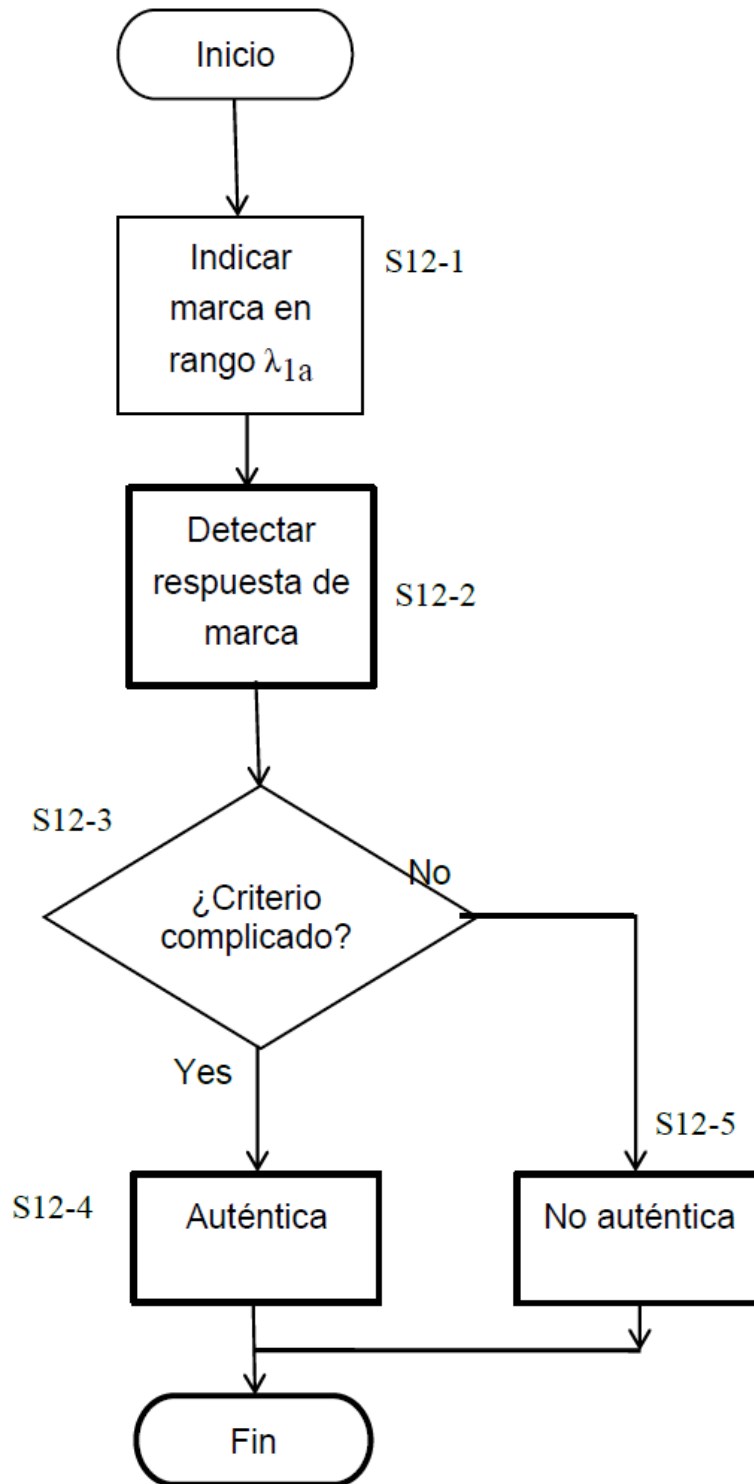


Figura 13

