

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 834**

51 Int. Cl.:

C09K 9/00	(2006.01)
C01G 19/02	(2006.01)
C01G 49/08	(2006.01)
C09K 11/02	(2006.01)
C09K 11/68	(2006.01)
C09K 11/77	(2006.01)
C09K 5/14	(2006.01)
G07D 7/121	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2016 PCT/EP2016/063762**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202862**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2016 E 16732997 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3310876**

54 Título: **Partícula compuesta termoluminiscente y superparamagnética y marca que comprende la misma**

30 Prioridad:

18.06.2015 WO PCT/EP2015/063759

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MILOS-SCHOUWINK, MIA

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

ES 2 807 834 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

Partícula compuesta termoluminiscente y superparamagnética y marca que comprende la misma

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a una partícula compuesta que comprende al menos una porción termoluminiscente o núcleo que comprende un material cerámico dopado y al menos una porción superparamagnética distribuida sobre la superficie de la porción termoluminiscente, marca que comprende una pluralidad de partículas compuestas, y al uso de la marca para la identificación y/o la autenticación de un artículo provisto con la marca.

15 **2. Análisis de la información de los antecedentes**

La falsificación ha dejado de ser un problema nacional o regional para ser un problema mundial que afecta no solo a los fabricantes sino también al consumidor. La falsificación es un importante problema en mercancías tales como ropa y relojes, pero resulta incluso más grave cuando afecta a medicamentos y fármacos. Cada año, miles de personas en todo el mundo mueren debido a fármacos falsificados. La falsificación también afecta a los ingresos gubernamentales ya que afecta a la recaudación de impuestos para, por ejemplo, cigarrillos y alcohol, debido a la existencia de un mercado negro donde es imposible rastrear y seguir la pista de los productos falsificados (de contrabando, malversados, etc.) sin ningún sello fiscal válido.

25 Se han propuesto muchas soluciones para hacer imposible la falsificación, o al menos muy difícil y/o costosa, por ejemplo, soluciones con RFID y el uso de tintas invisibles o de un código monodimensional o un código bidimensional como identificador único para evitar o al menos limitar drásticamente la existencia de imitaciones, malversaciones y/o falsificaciones. A pesar del hecho de que estas soluciones son útiles, los falsificadores también tienen ahora acceso a muchas tecnologías avanzadas que les permitan reproducir o simular los dispositivos de seguridad existentes, que en ocasiones se presentan como identificador único. El documento US2010/224831A1 divulga una mezcla de partículas para su uso en una marca, que comprende al menos una porción superparamagnética y al menos una porción fotoluminiscente.

30 En vista de lo anterior, sigue habiendo una necesidad de mejorar la seguridad y evitar las imitaciones, malversaciones o falsificaciones de mercancías, artículos o envases que contienen productos valiosos, que debe ser satisfecha. También hay una necesidad de asegurar que a los consumidores se les proporcionan productos genuinos, pero muy a menudo también es importante, en algunos países en desarrollo, salvar a personas de la muerte causada por el uso de medicamentos falsos. Por lo tanto, existe una necesidad crucial que debe ser satisfecha de proporcionar identificadores únicos útiles para la autenticación, capaz de proporcionar información para rastrear y seguir la pista o una identificación que permanezca robusta y proporcione unas propiedades infalsificables.

40 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona una partícula compuesto para su uso en una marca. La partícula comprende al menos una porción superparamagnética (a) y al menos una porción termoluminiscente (b).

50 La partícula compuesta comprende un material termoluminiscente (b) que está al menos parcialmente cubierto por (a) un material superparamagnético en forma de muchas partículas agregadas o individuales distribuidas sobre la superficie del material termoluminiscente (Figura 3 y Figura 4). Parcialmente como se usa según la invención, los medios están rodeados preferiblemente en más del 0,1 % de la superficie de los materiales termoluminiscentes por el material superparamagnético. Preferentemente, la partícula compuesta realizada con el material termoluminiscente y cubierta parcialmente por un material superparamagnético i está cubierta con una capa final de sílice.

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

60 En otro aspecto, el material termoluminiscente puede estar formado por partículas termoluminiscentes agregadas que comprenden (o consisten en) un material cerámico dopado con uno o más iones seleccionados entre iones de metales de transición e iones de metales de tierras raras.

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

65 En un aspecto adicional más de la partícula compuesta de la presente invención, el material cerámico puede

comprender Ga_2O_3 y/o el uno o más iones dopantes puede comprender al menos un ion seleccionado entre iones de metales de tierras raras, por ejemplo, uno o más de Eu^{2+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{2+} , Dy^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} .

5 En un aspecto adicional más de la partícula compuesta de la presente invención, el material cerámico puede comprender CaTiO_3 y un ion dopante puede comprender Pr^{3+} , y el otro ion dopante puede comprender In^{3+} .

10 En un aspecto adicional más de la partícula compuesta de la presente invención, las concentraciones de los iones dopantes Pr^{3+} e In^{3+} en CaTiO_3 varía entre el 0 % y el 10 %, en comparación con Ca^{2+} , más preferentemente entre el 0,05 % y el 2 %, incluso más preferentemente el 0,14 % para Pr^{3+} y el 1 % para In^{3+} .

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

15 En otro aspecto de la partícula compuesta, La dimensión mayor del material termoluminiscente o núcleo puede ser de entre 30 nm y 100 μm , por ejemplo, de entre 100 nm y 1 μm , más preferentemente de entre 150 nm y 500 nm, y la dimensión mayor (por ejemplo, el diámetro en el caso de una partícula esférica) de la partícula superparamagnética puede ser de entre 5 nm y 20 nm, por ejemplo, de entre 7 nm y 17 nm.

20 En otro aspecto, la partícula compuesta de la presente invención puede comprender adicionalmente un material termoconductor que separa el material termoluminiscente o núcleo del mismo del material superparamagnético. Preferentemente, dicho material termoconductor es un material termoaislante con una conductividad térmica muy baja. Por ejemplo, el material termoconductor puede estar dispuesto en forma de una capa o de un conector entre la porción superparamagnética y la porción termoluminiscente de una partícula compuesta y/o puede comprender uno o más materiales que (1) son termoconductores, (2) no interfieren con la interacción entre un campo magnético externo y el material superparamagnético, (3) son ópticamente transparentes a la radiación en los intervalos de UV-Vis y NIR, y preferentemente, (4) pueden ser sintetizados fácilmente mediante procesos tales como el proceso en sol-gel, tales como, por ejemplo, SiO_2 , TiO_2 , y metacrilato de polimetilo, en particular SiO_2 . El material termoconductor (capa) puede tener, por ejemplo, un espesor de entre 5 nm y 600 nm, por ejemplo, de entre 5 nm y 600 nm, preferentemente de entre 7 nm y 300 nm, más preferentemente de entre 10 nm y 200 nm, incluso más preferentemente de entre 10 nm y 100 nm, incluso más preferentemente de entre 10 nm y 50 nm

35 La presente invención también proporciona una pluralidad de partículas compuestas como se ha establecido anteriormente (incluyendo los diversos aspectos de las mismas). Por ejemplo, la pluralidad de partículas compuestas puede comprender al menos dos partículas compuestas que difieren con respecto a, al menos, uno de la porción superparamagnética, la porción termoluminiscente o el núcleo, tal como el material cerámico dopado y, opcionalmente, el material termoconductor, y/o puede comprender al menos dos partículas compuestas que difieren con respecto al tamaño y/o el porcentaje de la porción superparamagnética o al tamaño y/o la naturaleza química de la porción termoluminiscente y/o con respecto al espesor de (por ejemplo, la capa de) el material termoconductor y/o pueden mostrar al menos dos distribuciones diferentes de tamaño de partícula. Además de esto, las partículas compuestas finales están preferentemente recubiertas con una capa de termoconductor, preferentemente un material termoaislante, por ejemplo, sílice.

45 La presente invención también proporciona una marca que comprende una pluralidad de partículas compuestas como se ha establecido anteriormente. Por ejemplo, la marca puede estar en forma de al menos uno de una imagen, una fotografía, un logotipo, indicios, una nube de puntos, puntos distribuidos aleatoriamente, uno o más jeroglíficos y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras monodimensional, un código de barras monodimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

50 La presente invención también proporciona un artículo que tienen el mismo la marca de la presente invención como se ha establecido anteriormente. Por ejemplo, el artículo puede ser o puede comprender al menos uno de una etiqueta, un envase, un cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene productos alimenticios, productos nutracéuticos, productos farmacéuticos o una bebida, papel moneda, una tarjeta de crédito, un sello, una etiqueta fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un carné de identidad, un carné de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, un billete de un evento, un cupón, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, una lámina de aluminio y una mercancía comercial.

60 La presente invención también proporciona una tinta para proporcionar un artículo con una marca. La tinta comprende una pluralidad de partículas compuestas según la presente invención como se ha establecido anteriormente y un portador para las partículas compuestas.

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

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

- 5 (i) irradiar la marca con una radiación (preferentemente electromagnética) para causar que las partículas compuestas reemitan parte de la energía irradiada en forma de radiación (a una longitud de onda que es característica de la porción termoluminiscente);
- 10 (ii) someter la marca irradiada a un campo magnético oscilatorio con una fuerza y una frecuencia predeterminadas durante un periodo de tiempo predeterminado para causar que el material superparamagnético se caliente; y
- 15 (iii) detectar la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marca a un intervalo de longitudes de onda predeterminado durante el período de tiempo predeterminado de la etapa (ii) para obtener la variación de la intensidad de la termoluminiscencia en función del tiempo
- (iv) opcionalmente después de la etapa (iii) proseguir la detección de la intensidad de la luminiscencia después de desconectar el campo magnético.
- 20 (v) Opcionalmente, la luz UV puede desconectarse antes de (ii) someter la marca irradiada a un campo magnético oscilatorio

El intervalo de longitudes de onda significa el intervalo de longitud de onda en el cual se detecta la intensidad de la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marca. Se usan fotodiodos de silicio convencionales para detectar los diferentes intervalos de longitudes de onda.

En un aspecto, el método puede comprender adicionalmente: comparar la variación de la intensidad de la termoluminiscencia obtenida en la etapa (iii) con la variación de la intensidad de la termoluminiscencia de las partículas compuestas usadas para hacer la marca (es decir, una muestra de referencia) que han sido determinadas previamente en unas condiciones idénticas a las usadas en las etapas (i) y (ii).

En otro aspecto, el método también puede consistir en detectar la disminución en la luminiscencia emitida por la marca a unos intervalos de longitudes de onda predeterminados después de la etapa (i) y después de la etapa (ii) y comparar sus constantes de disminución.

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

En otro aspecto más, el método puede comprender adicionalmente la determinación de la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i). Por ejemplo, puede compararse la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i) con la intensidad de la radiación emitida por las partículas compuestas usadas en la marca (es decir, una muestra de referencia) que ha sido determinada previamente en unas condiciones idénticas.

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

En un aspecto del aparato, (1) y (3) pueden combinarse en una unidad individual. En este caso, el aparato puede comprender adicionalmente (4) una fibra óptica que está conectada a la unidad individual y es capaz de proporcionar a la marca la radiación actínica de (1), y de proporcionar a (3) la termoluminiscencia emitida por la marca.

Breve descripción de los dibujos

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

- la Fig. 1 muestra esquemáticamente diferentes estructuras posibles de una partícula compuesta por núcleo-cubierta según la presente invención; y
- la Fig. 2 muestra esquemáticamente un aparato para su uso en un método según la presente invención.
- la Fig. 3 muestra esquemáticamente las partículas compuestas donde las SPION están ensambladas

directamente en la superficie del material termoluminiscente, y la partícula total está cubierta con una capa de sílice

- 5 - la Fig. 4 muestra esquemáticamente las partículas compuestas donde las SPION están ensambladas en la sílice que separa las SPION y el material termoluminiscente con un cierto espesor controlado. Entonces, la partícula total está cubierta con una capa de sílice
- 10 - la Fig. 5 ilustra el método de autentificación basado en la variación de la intensidad de la luminiscencia tras la aplicación de un campo magnético oscilatorio después de la carga preliminar de UV
- 15 - la Fig. 6 ilustra el método de autentificación basado en la variación de la disminución tras la aplicación de un campo magnético oscilatorio después de la carga preliminar de UV
- 20 - la Fig. 7 muestra el resultado experimental de una curva de termoluminiscencia de partículas según una realización preferida de la invención estimuladas con un campo magnético oscilatorio
- 20 - la Fig. 8 a) muestra la curva de termoluminiscencia de partículas similares a las usadas para los experimentos resultantes en la Fig. 7 estimuladas de forma diferente, y la Fig. 8b) muestra una sección ampliada de la curva de la Fig. 8a)
- 25 - la Fig. 9a) muestra la curva del mismo experimento que en la Fig. 8a) con un campo magnético mayor, y la Fig. 9b) muestra una sección ampliada de la curva de la Fig. 9a)

25 Descripción detallada de la presente invención

25 Las particularidades mostradas en el presente documento son meramente a modo de ejemplo y para fines de discusión ilustrativa de las realizaciones de la presente invención y se presentan en caso de proporcionar lo que se cree que es la descripción más útil y fácilmente comprensible de los principios y aspectos conceptuales de la
30 invención con más detalle de lo que es necesario para la comprensión fundamental de la presente invención, haciendo evidente la descripción, tomada con los dibujos, para aquellos expertos en la materia, cómo se pueden incorporar en la práctica las diversas formas de la presente invención.

35 Como se usa en el presente documento, las formas en singular "un", "uno/a", y "el/la" incluyen la referencia en plural a menos que el contexto estipule claramente otra cosa. Por ejemplo, la referencia a "un material superparamagnético" también significaría que puede haber presentes mezclas de dos o más materiales superparamagnéticos salvo que estén específicamente excluidos.

40 Excepto cuando se indique de otro modo, se entiende que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. usados en la actual memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se desean obtener mediante la presente invención. Como mínimo, cada parámetro numérico debe interpretarse a la luz del número de dígitos
45 significativos y las convenciones de redondeo habituales.

Adicionalmente, la divulgación de los intervalos numéricos en esta memoria descriptiva se considera una divulgación de todos los valores a intervalos numéricos en ese intervalo. Por ejemplo, si un intervalo es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50, se considera que incluye, por ejemplo, 1, 7, 34, 46,1, 23,7, 50 o cualquier otro valor o
50 intervalo dentro del intervalo.

Las diversas realizaciones divulgadas en el presente documento pueden usarse por separado y en diversas combinaciones, salvo que específicamente se establezca lo contrario.

55 La presente invención presenta el uso simultáneo de un material superparamagnético y un material termoluminiscente con fines de marcaje. El superparamagnetismo es una forma de magnetismo que aparece en pequeñas nanopartículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas. En las nanopartículas suficientemente pequeñas, la magnetización puede invertir su dirección aleatoriamente bajo la influencia de un campo magnético oscilatorio. En ausencia de un campo magnético externo, la magnetización de las nanopartículas parece estar en un promedio de
60 cero. En este estado, un campo magnético externo es capaz de magnetizar las nanopartículas, de una forma similar a un paraimán. Sin embargo, su susceptibilidad magnética es mucho mayor que la de los paraimanes. El superparamagnetismo se produce en las nanopartículas que son de dominio único, es decir, que están formadas por un único dominio magnético. éste es habitualmente el caso cuando el diámetro de las nanopartículas está en el intervalo de entre 1 nm y 20 nm, dependiendo del material del que están formadas las nanopartículas. En esta
65 condición, se puede considerar que la magnetización de las nanopartículas es un único momento magnético gigante, la suma de todos los momentos magnéticos individuales portados por los átomos de la nanopartícula. Cuando se

aplica un campo magnético externo a un conjunto de nanopartículas superparamagnéticas, sus momentos magnéticos tienden a alinearse a lo largo del campo aplicado, dando lugar a una magnetización neta.

5 La termoluminiscencia es una forma de luminiscencia mostrada por ciertos materiales cristalinos, cuando la energía previamente absorbida de una radiación electromagnética o de otra radiación ionizante es reemitida en forma de luz después de calentar el material. En un material termoluminiscente tal como una cerámica dopada con un ion de un metal de transición/metal de tierras raras que ha sido irradiada con una radiación actínica tal como radiación UV o radiación en el intervalo visible del espectro electromagnético, se crean estados electrónicos excitados. Estos estados están atrapados durante periodos prolongados de tiempo por las imperfecciones (causadas por el dopante) 10 en la red cristalina, imperfecciones que interrumpen las normales interacciones intermoleculares o interatómicas en la red cristalina. En la mecánica cuántica, estos estados son estados estacionarios que no tienen una dependencia formal del tiempo; sin embargo, no son energéticamente estables. El calentamiento del material permite que los estados atrapados interactúen con las vibraciones de la red, para disminuir rápidamente a estados con una energía menor, causando la emisión de fotones (radiación) en el proceso. La intensidad de la radiación depende de la temperatura del material. Si el material se calienta con una velocidad de calentamiento constante, la intensidad de la radiación emitida aumentará al principio con la temperatura, y después disminuirá de nuevo, dando lugar a una "curva de luminosidad" tras representar la intensidad de la radiación emitida frente a la temperatura del material termoluminiscente. La forma y la posición de la curva de luminosidad o de una parte de la misma dependen del material cerámico (hospedador) (incluyendo los defectos del material tales como, por ejemplo, vacíos de oxígeno) y su dopante. 20

Según la presente invención, el calentamiento del material cerámico dopado se consigue indirectamente proporcionando calor a través de un material superparamagnético (por ejemplo, la superficie de un material termoluminiscente recubierto en su superficie) que está sometida a un campo magnético oscilatorio (y por lo tanto se ha causado su calentamiento) durante un periodo de tiempo predeterminado. La curva de luminosidad o parte de la misma, que se obtiene representando gráficamente la intensidad de la radiación emitida por el material termoluminiscente frente al tiempo de aplicación del campo magnético oscilatorio (calentamiento) no depende solo de los parámetros asociados con el material cerámico dopado, sino también de los parámetros asociados con el material superparamagnético. Esto hace posible usar partículas que comprenden ambos materiales para crear marcas que son prácticamente imposibles de duplicar sin el conocimiento de esta pluralidad de parámetros. 25 30

La partícula compuesta de la presente invención comprende al menos una distribución de una porción superparamagnética de partículas superparamagnéticas en la superficie de un material termoluminiscente y al menos una porción termoluminiscente (por ejemplo, una partícula o un núcleo o un agregado de partículas termoluminiscentes que contribuyen de forma reproducible a la "curva de luminosidad" del material termoluminiscente y están en el centro del material compuesto y las partículas superparamagnéticas están distribuidas aleatoriamente alrededor de la porción termoluminiscente). La porción termoluminiscente comprende preferentemente (o consiste en) uno o más (por ejemplo, dos o tres) materiales cerámicos dopados. En otra realización favorable, la porción termoluminiscente consiste en dos (o más) materiales cerámicos dopados diferentes que tienen dos "curvas de luminosidad" distintas. Por ejemplo, un primer material cerámico dopado tiene el pico de la "curva de luminosidad" centrado a 45°C (obtenido con un calentamiento de 20°C/S) y un segundo material cerámico dopado que tiene el pico de la "curva de luminosidad" centrado a 65°C. La partícula compuesta resultante proporcionará unas firmas de "curvas de luminosidad" específicas tras la aplicación de un campo magnético oscilatorio y. 35 40 45

Las partículas compuestas pueden estar presentes en forma de un material termoluminiscente recubierto en su superficie donde la superficie del material termoluminiscente está recubierta con un cierto porcentaje de partículas superparamagnéticas. Aquí, material termoluminiscente recubierto en su superficie con partículas superparamagnéticas significa que las partículas superparamagnéticas están adsorbidas en la superficie de la partícula termoluminiscente. A este respecto, debe apreciarse que el término "metal de tierras raras", según se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, pretende incluir Y, Sc, La y los lantánidos (desde Ce hasta Lu). A este respecto, debe apreciarse que una partícula compuesta según la presente invención, tal como una partícula compuesta por núcleo-cubierta, no tiene que ser (sustancialmente) esférica. Por ejemplo, la partícula compuesta puede tener forma de varilla o cualquier otra forma no esférica, siempre que comprenda una porción superparamagnética (por ejemplo, un recubrimiento en su superficie) y una porción termoluminiscente (por ejemplo, un núcleo o partículas individuales o agregados de partículas en el centro del material compuesto). El material termoluminiscente puede ser un cristal individual o una partícula individual, con cualquier tipo de morfología (por ejemplo, esférica, cúbica, en paralelepípedo, etc.). 50 55

La porción superparamagnética de la partícula compuesta comprende (o consiste en) un material superparamagnético (o combinaciones de dos o más materiales superparamagnéticos). Algunos ejemplos de los mismos incluyen óxido de hierro tal como Fe₃O₄ (conocido también como magnética u óxido férrico), Fe metálico, Co metálico, Ni metálico, aleaciones de metales (por ejemplo, FeCo, FeNi, FePt, SmCo). Se prefieren las nanopartículas superparamagnéticas basadas en óxido de hierro. Éstas se denominan habitualmente partículas superparamagnéticas de óxido de hierro (SPIO) y los métodos para la fabricación de las nanopartículas SPIO son conocidos por los expertos en la técnica (por ejemplo, véase Lodhia et al. Development and use of iron oxide 60 65

nanopartículas (Parte I): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. Biomedical Imaging and Intervention Journal, 6 (2):e12, 2010).

5 El material cerámico a menudo comprenderá, además de uno o más metales (incluyendo metales del grupo principal, de transición y/o de tierras raras) y, opcionalmente, B y/o Si, uno o más elementos seleccionados entre O, N, S, P, en particular O, opcionalmente en combinación con uno o más de S y P. Un ejemplo preferido y no limitante de un material cerámico para su uso en la presente invención es Ga_2O_3 . Otro ejemplo preferido y no limitante de un material cerámico para su uso en la presente invención es SrAl_2O_4 . Otros ejemplos no limitantes de materiales cerámicos que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, Ba_2SiO , $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, BaSi_2O_5 , BaSiO_3 , $\text{CaGd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{MgSr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, NaLaSiO_4 , Y_2SiO_8 , $\text{BaAl}_{10}\text{MgO}_{17}$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, BaHfO_3 , CaHf_3 , CaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , BaAl_2O_4 , $\text{GdSc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Y}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{24}$, La_2O_3 , LaAlO_3 , SrHfO_3 , YAlO_3 , $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$, $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ba}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$, $\text{CaLaB}_7\text{O}_{13}$, CaYBO_4 , GdB_3O_6 , GdBO_3 , LaB_3O_6 , LaBO_3 , $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, LuBO_3 , ScBO_3 , $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, YBO_3 , $\text{AgGd}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3\text{B}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, BaKPO_4 , BaP_2O_6 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, CaBPO_5 , $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$, $\text{CsGd}(\text{PO}_3)_4$, CsLuP_2O_7 , CsYP_2O_7 , $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$, LuP_2O_7 , KYP_2O_7 , LiCaPO_4 , $\text{LiGd}(\text{PO}_3)_4$, LuPO_4 , NaBaPO_4 , $\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$, NaLuP_2O_7 , RbLuP_2O_7 , RbYP_2O_7 , $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, Gd_2S_3 , Lu_2S_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, CaSnO_3 , ZnGa_2O_4 , MgGa_2O_4 , CaTiO_3 , ZnTa_2O_6 .

20 Los iones dopantes se seleccionan preferentemente entre uno o más de Eu^{2+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{2+} , Er^{3+} y Tm^{3+} y/o uno o más de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} y Ti^{3+} , In^{3+} . Por supuesto, puede usarse también cualquier otro ion de un metal de tierras raras (por ejemplo, un ion de un lantánido) y cualquier otro ion de un metal o de un metal de transición o cualquier otro, para los fines de la actual invención, siempre que sea capaz de proporcionar termoluminiscencia en combinación con el material cerámico seleccionado (hospedador). Un ejemplo específico no limitante de un material cerámico dopado que es adecuado para su uso como la porción termoluminiscente de la partícula compuesta de la presente invención es $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Otro ejemplo específico no limitante de un material cerámico codopado que es adecuado para su uso como la porción termoluminiscente de la partícula compuesta de la presente invención es $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, In^{3+} . Otro ejemplo específico no limitante de un material cerámico codopado que es adecuado para su uso como la porción termoluminiscente de la partícula compuesta de la presente invención es $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} .

35 La dimensión mayor (media) (por ejemplo, el diámetro) de la partícula superparamagnética en la partícula compuesta de la presente invención será habitualmente de al menos 5 nm, por ejemplo, de al menos 10 nm, y habitualmente de no será mayor de 50 nm, por ejemplo, no mayor de 30 nm, no mayor de 20 nm o no mayor de 15 nm. La dimensión de una partícula superparamagnética individual será muy a menudo de 7-8 o 20 nm.

40 Para el material termoluminiscente recubierto en su superficie, la superficie estará recubierta con un cierto porcentaje de partículas superparamagnéticas, por ejemplo, de al menos el 1 % y habitualmente de no será mayor del 70 %, por ejemplo, no mayor del 50 %, por ejemplo, no mayor del 30 %, no mayor del 20 % o no mayor del 10 %. La superficie del material termoluminiscente estará muy a menudo recubierta con entre un 5 % y un 20 % de partículas superparamagnéticas.

45 La dimensión mayor del material termoluminiscente o núcleo puede ser de entre 30 nm y 100 μm , por ejemplo, de entre 100 nm y 1 μm , más preferentemente de entre 150 nm y 500 nm.

50 En una realización de la partícula compuesta de la presente invención, la partícula comprende adicionalmente un material termoconductor, en particular termoaislante, que separa la porción superparamagnética de la porción termoluminiscente (por ejemplo, un núcleo termoluminiscente). Por ejemplo, el material termoconductor puede estar presente en forma de una capa entre el núcleo y la cubierta de una partícula de núcleo-cubierta o de un conector entre la superficie superparamagnética y una partícula individual o un agregado de partículas termoluminiscentes. El material termoconductor puede ser una capa entre la partícula central termoluminiscente y las partículas superparamagnéticas adsorbidas en la superficie. En este caso, las partículas superparamagnéticas están adsorbidas en la superficie del material termoconductor o termoaislante.

55 El material termoconductor puede ser inorgánico u orgánico, y se selecciona ventajosamente entre materiales que (1) son termoconductores, (2) no interfieren con la interacción entre un campo magnético externo y el material superparamagnético, (3) son ópticamente transparentes a la radiación en el intervalo de UV-Vis y NIR (por lo que me interfieren con la excitación del material termoluminiscente ni con la emisión de radiación por parte del material termoluminiscente) y preferentemente, (4) pueden ser sintetizados fácilmente mediante procesos tales como el proceso en sol-gel. Algunos ejemplos de los correspondientes materiales incluyen óxidos inorgánicos tales como, por ejemplo, SiO_2 y TiO_2 y polímeros orgánicos tales como, por ejemplo, metacrilato de polimetilo. Un material termoconductor preferido para su uso en la presente invención es SiO_2 . En el caso de un recubrimiento de sílice alrededor de la partícula compuesta total, puede añadirse tetraetoxisilano a una suspensión de las partículas, seguido por una hidrólisis, lo que da como resultado una suspensión de partículas compuestas recubiertas de sílice. 65 Otras fuentes adecuadas de sílice incluyen silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, silicato de aluminio, silicato de circonio, silicato de calcio y ácido silícico. En una realización preferida, se usa SiO_2 para el recubrimiento

final del material compuesto que contiene tanto la porción termoluminiscente como la porción superparamagnética. El recubrimiento final de sílice proporciona una capa que a menudo no será menor de 5 nm, por ejemplo, no menor de 10 nm o no menor de 20 nm, y que a menudo no será (aunque no necesariamente) mayor de 600 nm, por ejemplo, no mayor de 500 nm, no mayor de 200 nm o no mayor de 100 nm. El recubrimiento de sílice impide por tanto la disipación de calor fuera de la partícula proporcionada por la porción superparamagnética.

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

La presencia del material termoconductor en la partícula compuesta de la presente invención hace posible influir en la "curva de luminosidad" (es decir, la curva obtenida mediante la representación gráfica de la intensidad de la radiación emitida por el material termoluminiscente frente al tiempo sometiendo el material superparamagnético a un campo magnético oscilatorio) no solo mediante las variables asociadas con el material superparamagnético (por ejemplo, la composición del material y el tamaño y el número de partículas superparamagnéticas) y asociadas con el material termoluminiscente (por ejemplo, la composición del material cerámico, la naturaleza y la concentración del (los) ion(es) dopante(s), el tamaño del material, sino también mediante las variables asociadas con el material termoconductor (por ejemplo, la composición del material termoconductor, el espesor de la capa). En particular, dado que la capa termoconductora separa el material superparamagnético (es decir, la fuente de calor) del material termoluminiscente (el material que se va a calentar), tanto la conductividad térmica como el espesor del material termoconductor afectarán a la velocidad a la cual se calienta el material termoconductor una vez que haya comenzado la aplicación del campo magnético oscilatorio y por lo tanto, el inicio de la radiación y la pendiente del aumento (y de la disminución) de la intensidad de la radiación emitida por el material termoluminiscente.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente varias estructuras posibles de una partícula de núcleo-cubierta (esférica) según la presente invención. En la Fig. 1 el círculo más interno representa el núcleo termoluminiscente (gris oscuro) y el círculo más externo representa la porción superparamagnética (negro). El círculo de color gris claro, si está presente, representa el material termoconductor.

Como es evidente a partir de lo anterior, la curva de luminosidad y otras características de una partícula compuesta según la presente invención pueden verse afectadas por multitud de variables relativas a la porción superparamagnética, la porción termoluminiscente y, opcionalmente, también la porción termoconductora de la misma, proporcionando un número prácticamente ilimitado de partículas diferentes que se distinguen por sus propiedades, y en particular, por su curva de luminosidad tras la aplicación de un campo magnético oscilatorio con una fuerza y frecuencia predeterminadas a las mismas.

Además, si hay presente una pluralidad de partículas compuestas según la presente invención (como es el caso de una marca), existen incluso más posibilidades de influir en, por ejemplo, la curva de luminosidad del material termoluminiscente, aumentando así incluso más el número de posibles variaciones. Por ejemplo, la pluralidad de partículas puede comprender dos o más tipos de partículas compuestas que difieren entre sí con respecto a al menos uno del material superparamagnético, el material cerámico dopado y, opcionalmente, el material termoconductor usado para la producción de las mismas. Alternativamente o además de esto, la pluralidad de partículas puede estar hecha a partir de exactamente los mismos materiales, pero dos o más grupos de partículas pueden diferir con respecto a al menos uno del tamaño (promedio) del material superparamagnético, el porcentaje de recubrimiento del material termoluminiscente o del núcleo con el material superparamagnético, el tamaño y la naturaleza química del material termoluminiscente (por ejemplo, cerámica dopada) y, opcionalmente, el espesor (promedio) del material termoconductor (por ejemplo, la capa). Aún más, estas partículas pueden estar presentes en diferentes distribuciones de tamaño de partícula. A este respecto, debe apreciarse que, debido a restricciones sintéticas, no es posible producir partículas que tengan exactamente el mismo tamaño que, por ejemplo, la porción superparamagnética, la porción termoluminiscente y, opcionalmente, la porción termoconductora. Por consiguiente, una pluralidad de partículas compuestas de la presente invención comprenderá inevitablemente partículas cuyos respectivos tamaños están desviados en una cierta magnitud alrededor de los valores promedios de cada parámetro (proporcionando así una curva de luminosidad como un promedio de la pluralidad de partículas). Simplemente a modo de ejemplo, en una muestra dada de partículas, el tamaño (diámetro) del núcleo puede variar hasta un 20 %, preferentemente no más del 10 % (por ejemplo, 10 nm +/- 1 nm), el espesor de la cubierta luminiscente o del agregado de partículas termoluminiscentes puede variar hasta un 35 %, preferentemente no más del 25 % (por ejemplo, 20 nm +/- 5 nm), y el espesor de una capa de material termoconductor, si está presente, puede variar hasta un 20 %, preferentemente no más del 10 % (por ejemplo, 50 nm +/- 5 nm).

Una marca que comprende una pluralidad de partículas compuestas de la presente invención puede estar presente en muchas formas diferentes. A modo de ejemplo no limitante, la marca puede estar en forma de al menos uno de una imagen, una fotografía, un logotipo, indicios, una nube de puntos, puntos distribuidos aleatoriamente, uno o más jeroglíficos y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras monodimensional, un código de barras monodimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

Un artículo que puede proporcionarse con una marca de la presente invención también puede estar presente en muchas formas diferentes. Por ejemplo, el artículo puede ser o puede comprender al menos uno de una etiqueta, un envase, un cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene productos alimenticios, productos nutracéuticos, productos farmacéuticos o una bebida, papel moneda, una tarjeta de crédito, un sello, una etiqueta fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un carné de identidad, un carné de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, un billete de un evento, un cupón, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, una lámina de aluminio y una mercancía comercial.

Una tinta que puede usarse para marcar una marca de la presente invención puede ser cualquier tinta que sea adecuada para marcar una marca en un artículo y comprende una pluralidad de partículas compuestas como se ha establecido anteriormente y permite la detección de la termoluminiscencia. La tinta también puede comprender componentes adicionales que pueden usarse con fines de identificación/autenticación, siempre que estos componentes no interfieran en la detección de la radiación, y en particular, en la termoluminiscencia emitida por las partículas compuestas.

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

La marca de la presente invención puede formarse, por ejemplo, mediante una impresión digital. Sin embargo, la marca también puede formarse mediante un método de impresión convencional o cualquier otro método que permita la producción de una marca. Un ejemplo de método para producir la marca es una impresión por chorro de tinta (por ejemplo, impresión por chorro de tinta continua, impresión por chorro de tinta discontinua o impresión por chorro con válvula). Las impresoras industriales de chorro de tinta, usadas habitualmente para aplicaciones de numeración, codificación y marcaje en líneas de acondicionamiento y prensas de impresión, son particularmente adecuadas para este fin. Algunas impresoras preferidas de chorro de tinta incluyen impresoras por chorro de tinta continuo de boquilla única (denominadas también impresoras en mapa de bits o con desvío multinivel) y por chorro de tinta discontinua, en particular impresoras por chorro con válvula. También pueden usarse otras técnicas convencionales tales como *offset*, rotograbado, impresión serigráfica, tipográfica, flexográfica, huecograbado, etc., y son conocidas por el experto en la técnica.

Un método de identificación y/o autenticación de un artículo que ha sido provisto con una marca según la presente invención puede comprender las siguientes etapas:

(i) irradiar la marca con radiación (preferentemente electromagnética) (por ejemplo, radiación en el intervalo UV o visible del espectro electromagnético) para causar que las partículas compuestas emitan radiación a una longitud de onda que es característica de la porción termoluminiscente;

(ii) someter la marca irradiada a un campo magnético oscilatorio con una fuerza predeterminada (por ejemplo, en el intervalo de entre 1 G y 1.000 G o incluso menor, dependiendo del material específico usado para el núcleo superparamagnético y del tamaño del mismo) y una frecuencia predeterminada (por ejemplo, en el intervalo de entre 1 kHz y 1 MHz, preferentemente de entre 1 kHz y 500 kHz o incluso menor, dependiendo del material específico y del tamaño del núcleo superparamagnético) durante un periodo predeterminado de tiempo (por ejemplo, en el intervalo de entre 30 ms y 30 s) para causar el calentamiento del material superparamagnético; y

(iii) detectar la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marca a un intervalo de longitudes de onda predeterminado durante el periodo de tiempo predeterminado de la etapa (ii) para obtener la variación de la intensidad de la termoluminiscencia en función del tiempo ("curva de luminosidad")

(iv) Opcionalmente, detectar la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marca a un intervalo de longitudes de onda predeterminado durante 1 o varias duraciones específicas del campo magnético oscilatorio aplicado; por ejemplo, detectar la intensidad en t_0 (antes de aplicar el campo magnético oscilatorio), detectar la intensidad en t_1 (por ejemplo, después de 10 ms de campo magnético oscilatorio aplicado), detectar la intensidad en t_2 (por ejemplo, después de 100 ms de campo magnético oscilatorio aplicado), detectar la intensidad en t_3 (por ejemplo, después de 1 s de campo magnético oscilatorio aplicado), detectar la intensidad en t_4 (por ejemplo, después de 2 s de campo magnético oscilatorio aplicado), etc.

(v) opcionalmente después de la etapa (iii) proseguir la detección de la intensidad de la luminiscencia después de desconectar el campo magnético.

(vi) Opcionalmente, la luz UV (o visible) usada para la excitación en (i) puede desconectarse antes de (ii) someter la marca irradiada a un campo magnético oscilatorio.

Con objeto de alcanzar la fuerza del campo magnético mencionada anteriormente sobre la superficie donde se ha aplicado la marca (sin poder acceder a ambos lados de la superficie), se requiere tener una configuración especial del imán. Esto representa una dificultad que puede ser resuelta mediante el uso de un imán toroidal con un espacio

de aire muy pequeño para permitir que la dispersión del campo magnético penetre en la marca de la superficie y alcance la fuerza necesaria del campo magnético. Es esta configuración preferida, el pequeño tamaño del espacio de aire representa una complicación para la irradiación y también para la recolección de la termoluminiscencia radiada. Eso requeriría el uso de un complejo esquema óptico, con microlentes y espejos con objeto de irradiar eficazmente a través del pequeño espacio de aire y también de recoger la suficiente señal de termoluminiscencia.

El intervalo predeterminado de longitudes de onda en el cual se detecta la termoluminiscencia (y opcionalmente también la radiación emitida en la etapa (i)) depende del (los) ion(es) dopante(s) y del material cerámico (hospedador). Por ejemplo, si el material es $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ la termoluminiscencia se detectará habitualmente a 720 ± 10 nm, mientras que cuando el material es $\text{CaSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ la termoluminiscencia se detectará habitualmente a 550 ± 10 nm. En otra realización, la intensidad de la radiación también puede medirse en una región de longitudes de onda que está en un intervalo completo del espectro visible y/o de NIR. Por ejemplo, la intensidad de la radiación puede medirse entre 400 nm y 700 nm, o entre 450 nm y 800 nm, o entre 500 y 750 nm. La detección se realiza con un fotodiodo de silicio convencional.

En una realización preferida, el método de la presente invención puede comprender adicionalmente una comparación de la variación de la intensidad de la termoluminiscencia obtenida en la etapa (iii) con la variación de la intensidad de la termoluminiscencia de las partículas compuestas usadas para hacer la marca (es decir, una muestra de referencia) que han sido determinadas previamente en unas condiciones idénticas a las usadas en las etapas (i) y (ii). Si las variaciones son idénticas, hay una indicación muy fuerte, si no una prueba concluyente, de que la marca es la marca original (es decir, no ha sido duplicada).

En otra realización preferida, el método puede comprender adicionalmente la determinación de la intensidad de la radiación emitida en la etapa (i) en el intervalo predeterminado de longitudes de onda. Por ejemplo, puede compararse la intensidad de la radiación en la etapa (i) con la intensidad de la radiación emitida por las partículas compuestas usadas en la marca (muestra de referencia) que ha sido previamente determinada en una muestra de referencia en condiciones idénticas, preferentemente en forma del cociente entre la intensidad de la radiación emitida en la etapa (i) y la intensidad de la radiación emitida después de un punto fijo en el tiempo tras comenzar la aplicación del campo magnético oscilatorio. Si los pacientes son idénticos, es una prueba adicional de que la marca es la marca original. Un aparato para llevar a cabo el método de la presente invención puede comprender una fuente de radiación para su uso en la etapa (i) tal como, por ejemplo, una lámpara que emite radiación en el intervalo UV y/o visible, un dispositivo para generar un campo magnético oscilatorio para su uso en la etapa (ii), y un dispositivo para detectar la intensidad de la termoluminiscencia para su uso en la etapa (iii) (y opcionalmente también la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i)).

En una realización preferida del aparato, la fuente de radiación y el dispositivo para detectar la intensidad de la radiación emitida por la marca se combinan en una unidad individual. Esto hace posible usar un único dispositivo, tal como una única fibra óptica, que está conectada a la unidad y es capaz de proporcionar a la marca una radiación de la fuente de radiación, y de proporcionar al dispositivo de detección la termoluminiscencia emitida por la marca (las partículas compuestas de la presente invención). El uso de una fibra óptica permite resolver el problema de la limitada accesibilidad del área de medición óptica ubicada en el espacio de aire muy pequeño necesario para producir la fuerza necesaria del campo magnético en la marca superficie, como se explicó anteriormente.

La Fig. 2 muestra esquemáticamente un aparato para llevar a cabo el método de la presente invención. En la Fig. 2, el número de referencia 1 representa la marca que comprende las partículas compuestas de la presente invención, el 2 representa un imán con el pequeño espacio de aire ubicado en la marca que va a ser autenticada, el 3 representa un generador de corriente alterna, el 4 representa una unidad combinada de irradiación y detección para la radiación emitida por la marca, y el 5 representa una (única) fibra óptica que trasmite la radiación a y desde la unidad 4 y permite el acceso la zona de medición a través del pequeño espacio de aire.

Se aprecia que los ejemplos anteriores se han proporcionado únicamente con el fin de la explicación y no se han de considerar en modo alguno como limitantes de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a ejemplos de realizaciones, se entiende que las palabras que se han usado en el presente documento son palabras de descripción y de ilustración, en lugar de palabras de limitación. Se pueden realizar cambios, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, tal como se ha indicado y se enmendado actualmente, sin desviarse del espíritu y el alcance de la presente invención en sus aspectos. Aunque la presente invención se ha descrito en el presente documento con referencia a medios, materiales y realizaciones en particular, no se pretende que la presente invención esté limitada a las particularidades desveladas en el presente documento; más bien, la presente invención se extiende a todas las estructuras métodos y usos funcionalmente equivalentes, tal como están en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas. La síntesis de la partícula compuesta sigue la estrategia ascendente, mientras que los bloques de construcción (las nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro y la parte termoluminiscente) se sintetizan por separado y se integran entre sí a través de interacciones electrostáticas y una síntesis en sol-gel.

Las nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro con unos diámetros controlados pueden obtenerse a través de unos procedimientos bien establecidos como se describe en:

- Journal of Nanomaterials, 2013, Artículo ID 752973, Hiroaki Mamiya, Recent Advances in Understanding Magnetic Nanoparticles in AC Magnetic Fields and Optimal Design for Targeted Hyperthermia
- Internaciónal Journal of Molecular Sciences, 2013, 14, 15910-15930, Reju Thomas y al., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Multimodal Imaging and Therapy of Cancer
- Estos n°5694 (2013) EPFL, Usawadee Sakulkhu, Preparation of coated nanoparticles and investigation of their behavior in biological environment.
- Journal of Colloid and Interface Science 278, 353-360 (2004), Chastellain, M., Petri, A. & Hofmann, H. Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles.
- Biomaterials 26, 2685-2694 (2005), Petri-Fink, A., Chastellain, M., Juillerat-Jeanneret, L., Ferrari, A. & Hofmann, H. Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells.
- Las nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro también pueden adquirirse en Sigma Aldrich.

15 Si fuera necesario, el núcleo superparamagnético recubierto con una capa de sílice se obtiene a través de la bien conocida síntesis en sol-gel, como se describe en:

- Advanced Materials, 2013, 25, 142-149, Wei Li y Dongyuan Zhao, Extension of the Stober Method to Construct Mesoporous SiO₂ and TiO₂ Shells for Uniform Multifunctional Core-Shell Structures

20 Las partículas termoluminiscentes se obtienen fundamentalmente mediante una síntesis hidrotermal seguida por una etapa de calcinación, considerando que la etapa hidrotermal permite una morfología bien controlada de las partículas termoluminiscentes, mientras que la etapa de calcinación es importante para las propiedades de cristalinidad y termoluminiscencia. La síntesis de materiales termoluminiscentes también puede realizarse a través de una síntesis en estado sólido. La síntesis de materiales termoluminiscentes está bien establecida y puede encontrarse en la siguiente bibliografía:

- Chemical Engineering Journal, 239, (2014), 360-363, K. Sue et al., Ultrafast hydrothermal synthesis of Pr-doped Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ red phosphor nanoparticles using corrosion resistant microfluidic devices with Ti-lined structure under high-temperature and high-pressure conditions.
- Journal of Alloys and Compounds 415, (2006), 220-224, C. Chang, Z. Yuan y D. Mao, Eu²⁺ activated long persistent strontium aluminate nano scaled phosphor prepared by precipitation method.

35 A continuación, hay una lista de otras publicaciones que describen con detalle la síntesis de los bloques de construcción termoluminiscentes:

- Powder Technology, 237, 2013, 141-146
- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 127, 2014, 256-260
- Materials 2010, 3, 2536-2566
- Materials 2013, 6, 2789-2818

45 Las interacciones electrostáticas y otras débiles permiten la adsorción de las partículas superparamagnéticas en la superficie de las partículas termoluminiscentes. En este caso, las SPION, sintetizadas previamente, son adsorbidas en las partículas termoluminiscentes. El conjunto de las dos partes, la parte termoluminiscente y la superparamagnética, se realiza en una solución acuosa a un pH donde la superficie de una parte está cargada negativamente al menos parcialmente y la superficie de la otra parte está cargada positivamente al menos parcialmente. Las cargas superficiales de los bloques de construcción individuales (la parte termoluminiscente y la parte superparamagnética) se determinan previamente con mediciones del potencial zeta. Es posible aumentar la interacción electrostática entre las partículas superparamagnéticas y la partícula termoluminiscente funcionalizando la superficie superparamagnética-sílice con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES), dando lugar a una superficie de SPION-sílice cargada positivamente y recubriendo con una delgada capa de sílice la partícula nanométrica termoluminiscente sintetizada previamente. Lo último proporciona una superficie cargada negativamente de la parte termoluminiscente debido a los grupos OH de los silanoles de la superficie, y, por lo tanto, favorece la adsorción de las partículas superparamagnéticas en el núcleo termoluminiscente. Las partículas de núcleo-cubierta totales están recubiertas con una delgada capa de sílice. Esta capa permite una funcionalización adicional de la superficie para las aplicaciones deseadas y mantiene la transferencia de calor en la partícula compuesta total. El precursor de sílice es ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y el catalizador es una base, tal como amoniaco (NH₄OH). Algunos parámetros tales como la concentración de precursor, la concentración de catalizador, el disolvente, la temperatura, el pH, la agitación y la duración de la reacción, están controlados con objeto de producir partículas nanomodificadas distribuidas homogéneamente.

65 El conjunto de las partículas superparamagnéticas en la superficie del núcleo termoluminiscente se basa en interacciones electrostáticas a un cierto pH. Con objeto de seleccionar el pH óptimo al que tendrá lugar el ensamblaje, es útil medir el potencial zeta de la superficie de las dos partículas diferentes en función del pH. Si las cargas a la superficie de los bloques de construcción son demasiado similares, es posible modificar una superficie mediante una funcionalización química con objeto de tener unos bloques de construcción cargados positiva y

negativamente bien diferenciados a un pH dado. La funcionalización química puede consistir en grupos amino para las superficies cargadas positivamente, o en grupos carboxílicos para las superficies cargadas negativamente.

5 El acoplamiento entre el bloque de construcción superparamagnético y el bloque de construcción termoluminiscente está en el origen de la invención. La elección de la partícula superparamagnética (por ejemplo, Fe₃O₄ con un diámetro de 20 nm), y la cantidad de SPION adsorbida en la superficie (por ejemplo, el 15 % de la superficie del núcleo termoluminiscente) de la partícula termoluminiscente proporcionará una velocidad de calentamiento determinada bajo un campo magnético oscilatorio dado. Por otro lado, la elección del material termoluminiscente proporcionará una curva termoluminiscente (curva de luminosidad) específica, con la luminiscencia centrada en una longitud de onda específica. Es importante seleccionar un material termoluminiscente cuya luminiscencia pueda ser estimulada con la velocidad de calentamiento proporcionada por el campo magnético oscilatorio y el bloque de construcción superparamagnético.

15 Por ejemplo, hemos pedido experimentalmente que el 15 % de las SPIONS adsorbidas en CaTiO₃:Pr³⁺ (0,14 %), In³⁺(1 %) de la dimensión 200 nm x 100 nm x 100 nm (paralelepípedo), recubiertas con una delgada capa de sílice, proporcionarán una curva de luminosidad después de una excitación inicial con UV centrada a 300 nm durante 5 min y en los primeros 5 segundos del campo magnético oscilatorio de varios miliTesla con una oscilación de 1 MHz. También hemos confirmado experimentalmente que es posible extraer los parámetros de la curva de luminosidad si la excitación inicial con UV se DESCONECTA antes de someter la marca al campo magnético oscilatorio o también si la excitación inicial con UV se mantiene CONECTADA mientras se somete la marca al campo magnético oscilatorio. La particularidad de los parámetros de la curva de luminosidad es que la intensidad proporcionada por el material termoluminiscente medida con un fotodiodo de silicio convencional aumenta durante un determinado tiempo después de someter la marca al campo magnético oscilatorio. El aumento en la intensidad está seguido por una disminución en la intensidad, simulando por lo tanto una curva de luminosidad. Los parámetros de la curva de luminosidad pueden ser la pendiente del aumento de la intensidad, el nivel máximo de intensidad, etc., ...

En la Fig 7 se muestra el resultado experimental de una curva de termoluminiscencia (intensidad de la luminiscencia I con el tiempo t) del mencionado material estimulado con un campo magnético oscilatorio, según se describe. Los experimentos se realizaron con una irradiación de aproximadamente 10 mW/cm² = 100 W/m² durante 5 min. Las excitaciones son consecutivas, es decir, en primer lugar se CONECTÓ la excitación UV, y después, una vez DESCONECTADA la excitación UV, se CONECTA la oscilación del campo magnético. La oscilación del campo magnético se establece inmediatamente después de la extinción de la excitación UV (t₀). Al inicio, justo después de la extinción de la luz UV, la intensidad de luminiscencia comienza a disminuir. En el momento t₁, la intensidad de luminiscencia comienza a aumentar. Esto es debido a la termoluminiscencia, que comienza en ese punto temporal. Una vez que toda la energía almacenada en el material termoluminiscente se ha externalizado a través de la luminiscencia, la intensidad de la luminiscencia disminuye de nuevo hasta cero. El momento entre la ACTIVACIÓN de la oscilación del campo magnético y t₁ es específico para la partícula compuesta. Por un lado, depende de la cantidad y del tamaño de la SPION en la partícula compuesta, y por otro lado depende de la naturaleza química de la partícula termoluminiscente, y en particular, de su curva de luminosidad. El tiempo transcurrido entre t₀ y t₁ representa el tiempo necesario para que el calor generado por la parte magnética de la partícula sea transferido a la parte termoluminiscente y esta última empiece a emitir termoluminiscencia. Para una cantidad dada de SPION, y una oscilación dada del campo magnético, el tiempo transcurrido entre t₀ y t₁ será mayor para los materiales termoluminiscentes que tengan un pico máximo de las curvas de luminosidad centrado en las temperaturas más altas.

45 La Fig 8 a) muestra la curva de termoluminiscencia del mismo material que el usado para el experimento descrito anteriormente. En este ejemplo se ACTIVÓ la excitación UV de forma continua con unos pulsos del campo magnético oscilatorio (entre 0-10 s, 70-80 s, 140-150 s, 210-220 s). La Fig. 8b) muestra una sección ampliada de la curva de la Fig. 8a). Siempre que el campo magnético tenga ACTIVADOS los pulsos, es visible una excitación doble simultánea. Esto da como resultado un aumento en la intensidad de la luminiscencia. Esto es un segundo método de autenticación. El generador magnético usado para este experimento es un Inductive Fleaters PowerCube de CEIA, y estaba regulado al 10 % de su potencia. Cuando se DESACTIVA el generador magnético, la intensidad de la luminiscencia comienza a disminuir. En este momento tienen lugar simultáneamente dos procesos en la partícula compuesta. El enfriamiento local de la partícula y la excitación de la partícula con la luz UV. Después de ACTIVAR el generador magnético durante un segundo pulso, la intensidad de la luminiscencia aumenta de nuevo.

60 La Fig 9a) y b) muestra la curva del mismo experimento que en la Fig. 8a) con la diferencia de que el campo magnético era diez veces mayor, es decir, se usó un 100 % de potencia del generador magnético. En este ejemplo, la especificidad de la partícula compuesta se observa en los primeros instantes, cuando se ACTIVA el calentador magnético. En ese momento, hay un aumento inicial de la intensidad de la luminiscencia que es debido a la termoluminiscencia, sin embargo, muy rápidamente, la temperatura intrínseca en la partícula se vuelve demasiado alta, lo que da como resultado una disminución en la intensidad de la luminiscencia. Este es un comportamiento habitual de los materiales termoluminiscentes que están fuera del régimen termoluminiscente, la disminución de la intensidad de la luminiscencia al aumentar la temperatura. En este ejemplo, la parte específica de la curva es el momento justo después de ACTIVAR la oscilación del campo magnético, cuando todavía estamos en el régimen termoluminiscente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una partícula compuesta para su uso en una marca, que comprende al menos una porción superparamagnética y al menos una porción termoluminiscente, en donde la partícula compuesta comprende (b) una porción central termoluminiscente (núcleo) que está al menos parcialmente rodeada por (a) un material superparamagnético.
- 10 2. La partícula compuesta según la reivindicación 1, en donde la partícula compuesta comprende (b) la porción termoluminiscente comprende un material cerámico dopado con uno o más iones seleccionados entre iones de metales, iones de metales de transición e iones de metales de tierras raras al menos parcialmente rodeados por (a) un material superparamagnético.
- 15 3. La partícula compuesta según la reivindicación 2, en donde el material cerámico dopado comprende uno o más iones dopantes, seleccionándose al menos un ion dopante entre Eu^{2+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{2+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{3+} , In^{3+} .
- 20 4. La partícula compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la totalidad de la partícula compuesta está recubierta con una capa de sílice, en donde el recubrimiento de la capa de sílice tiene preferentemente un espesor no menor de 5 nm, por ejemplo, no menor de 10 nm o no menor de 20 nm, y no es mayor de 600 nm, por ejemplo, no mayor de 500 nm, no mayor de 200 nm o no mayor de 100 nm.
- 25 5. La partícula compuesta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la partícula comprende adicionalmente un material termoconductor que separa la porción superparamagnética de la porción termoluminiscente, en donde el material termoconductor comprende preferentemente uno o más of SiO_2 , TiO_2 , metacrilato de polimetilo, y más preferentemente comprende SiO_2 .
- 30 6. Una pluralidad de partículas compuestas seleccionada entre (i), (ii) y (iii):
 (i) una pluralidad de partículas compuestas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la pluralidad de partículas compuestas comprende al menos dos partículas compuestas que difieren con respecto a al menos una de la porción superparamagnética o núcleo, la porción termoluminiscente y, opcionalmente, la porción termoconductor;
 (ii) una pluralidad de partículas compuestas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la pluralidad de partículas compuestas comprende al menos dos partículas compuestas que difieren con respecto al espesor de al menos una de la porción termoluminiscente y la porción termoconductor;
 (iii) una pluralidad de partículas compuestas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la pluralidad de partículas compuestas muestra al menos dos distribuciones diferentes de tamaño de partícula.
- 40 7. Una marca que comprende una pluralidad de partículas compuestas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos una parte de la marca puede está preferentemente en forma de al menos uno de una imagen, una fotografía, un logotipo, indicios, una nube de puntos, puntos distribuidos aleatoriamente, uno o más jeroglíficos y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras monodimensional, un código de barras monodimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una matriz de datos.
- 45 8. Un artículo que tiene en el mismo la marca según la reivindicación 7, en donde el artículo preferentemente es o comprende al menos uno de una etiqueta, un envase, un cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene productos alimenticios, productos nutracéuticos, productos farmacéuticos o una bebida, papel moneda, una tarjeta de crédito, un sello, una etiqueta fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un carné de identidad, un carné de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, un billete de un evento, un cupón, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, una lámina de aluminio y una mercancía comercial.
- 50 9. Una tinta para marcar una marca, en donde la tinta comprende una pluralidad de partículas compuestas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un portador para las partículas compuestas.
- 55 10. Un método para proporcionar un artículo con una marca, en donde el método comprende el uso de la tinta según la reivindicación 9 para proporcionar la marca.
- 60 11. Un método para al menos uno de identificar y autenticar un artículo provisto con una marca según la reivindicación 7, en donde el método comprende las siguientes etapas:
 (i) irradiar la marca con radiación para causar que las partículas compuestas emitan radiación, la radiación está preferentemente en el intervalo de UV o visible;
 (ii) someter la marca irradiada de la etapa (i) a un campo magnético oscilatorio con una fuerza y una frecuencia predeterminadas durante un periodo de tiempo predeterminado para causar que el material superparamagnético se caliente; y
- 65

(iii) detectar la intensidad de la termoluminiscencia emitida por la marca a un intervalo predeterminado de longitudes de onda durante el periodo de tiempo aplicado en la etapa (ii) para obtener la variación de la intensidad de la termoluminiscencia a en función del tiempo opcionalmente después de la etapa (iii) proseguir la detección de la intensidad de la luminiscencia después de desconectar el campo magnético.

5
12. El método según la reivindicación 11, en donde el método comprende adicionalmente comparar la variación de la intensidad de la termoluminiscencia obtenida en (iii) con la variación de la intensidad de la termoluminiscencia de una muestra de referencia que ha sido determinada previamente en unas condiciones idénticas a las usadas en las etapas (i) y (ii).

10
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en donde el método comprende adicionalmente determinar la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i) y en donde el método preferentemente comprende adicionalmente comparar la intensidad de la radiación reemitida en la etapa (i) con la intensidad de la radiación reemitida por la muestra de referencia que ha sido determinada previamente en unas condiciones idénticas.

15
14. Un proceso para marcar objetos, sustratos y/o soportes mediante una impresión por chorro de tinta a través de la técnica de chorro desviado continuo, mediante la pulverización de una tinta según la reivindicación 9 en estos objetos.

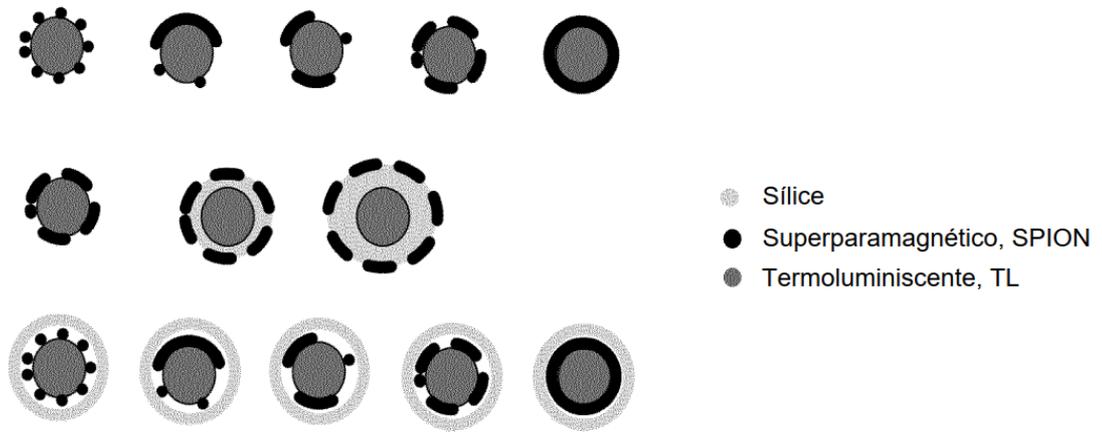


Fig. 1

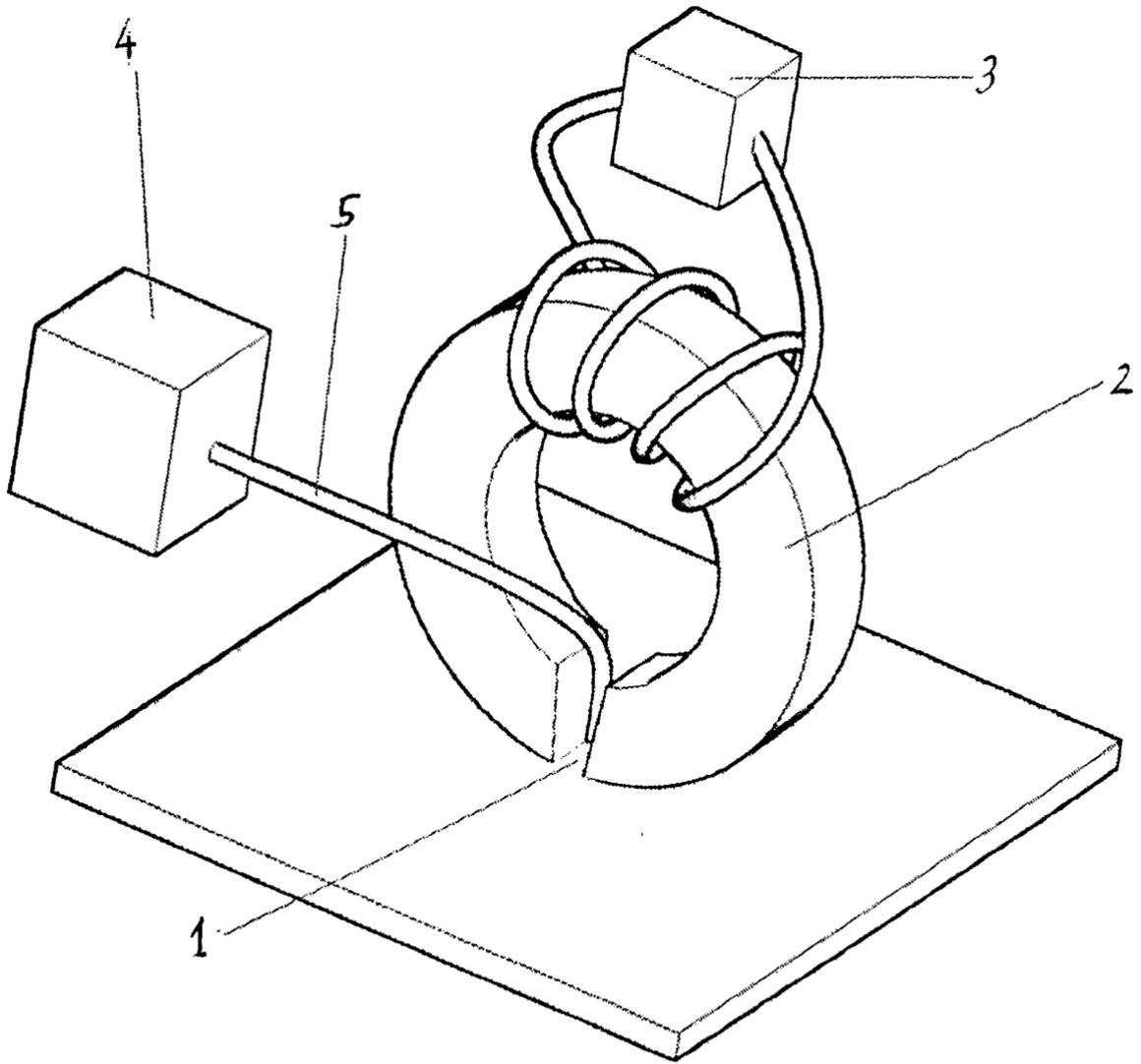


Fig. 2

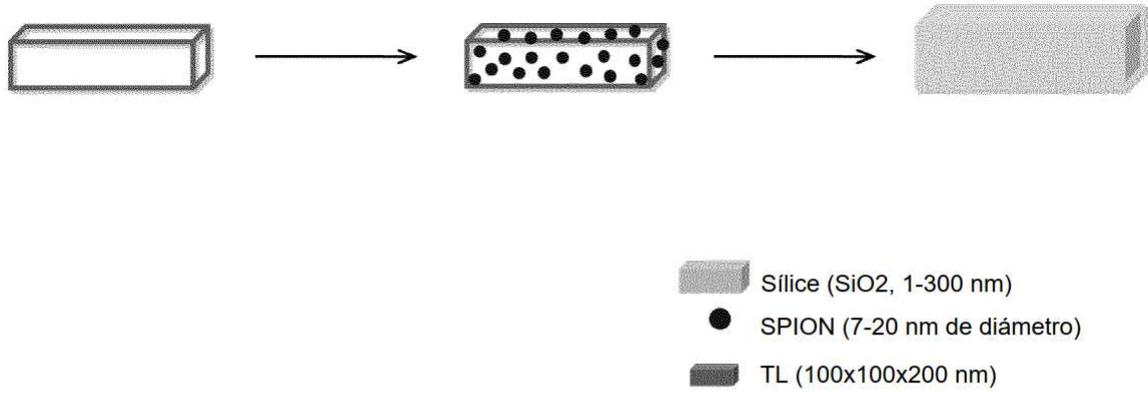


Fig. 3

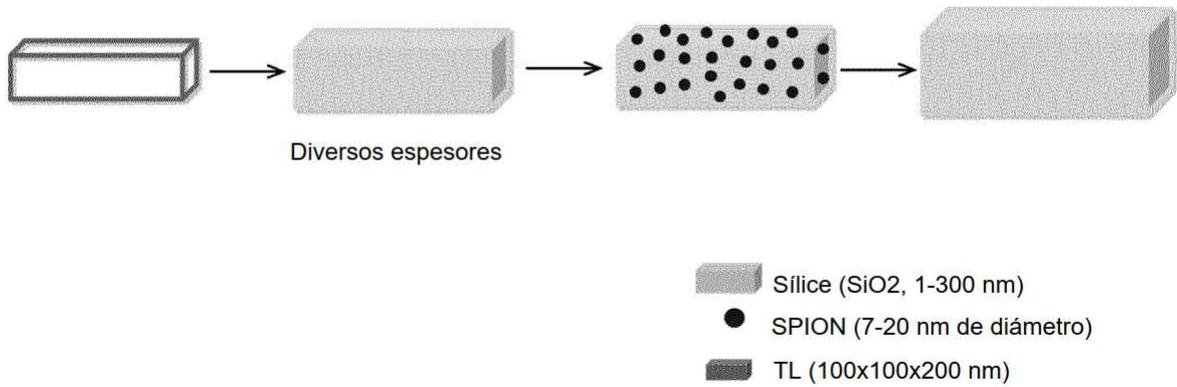


Fig. 4

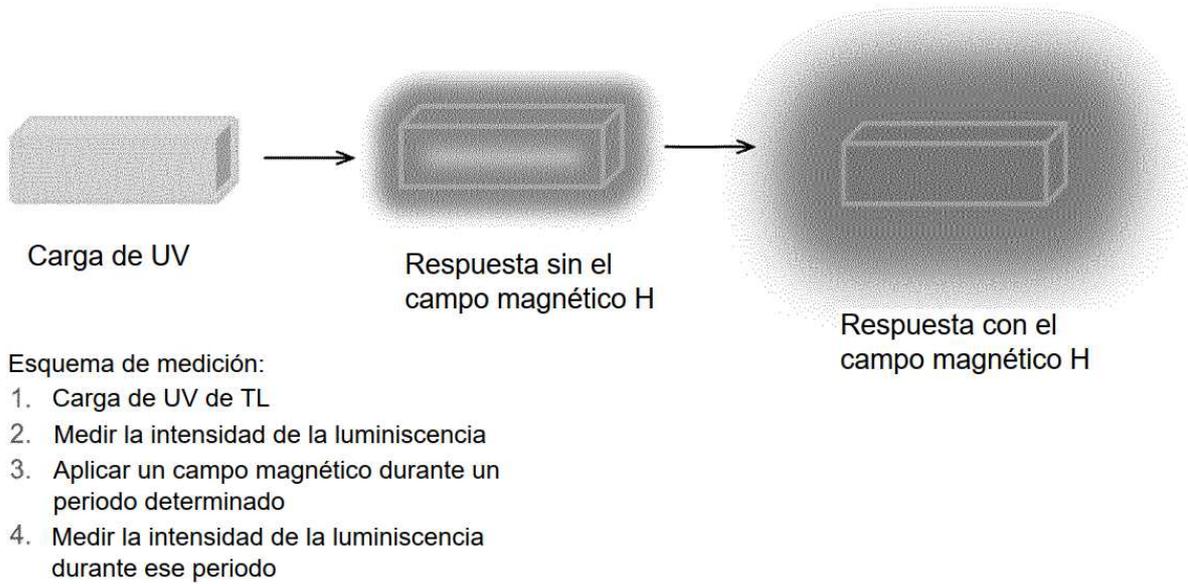


Fig. 5

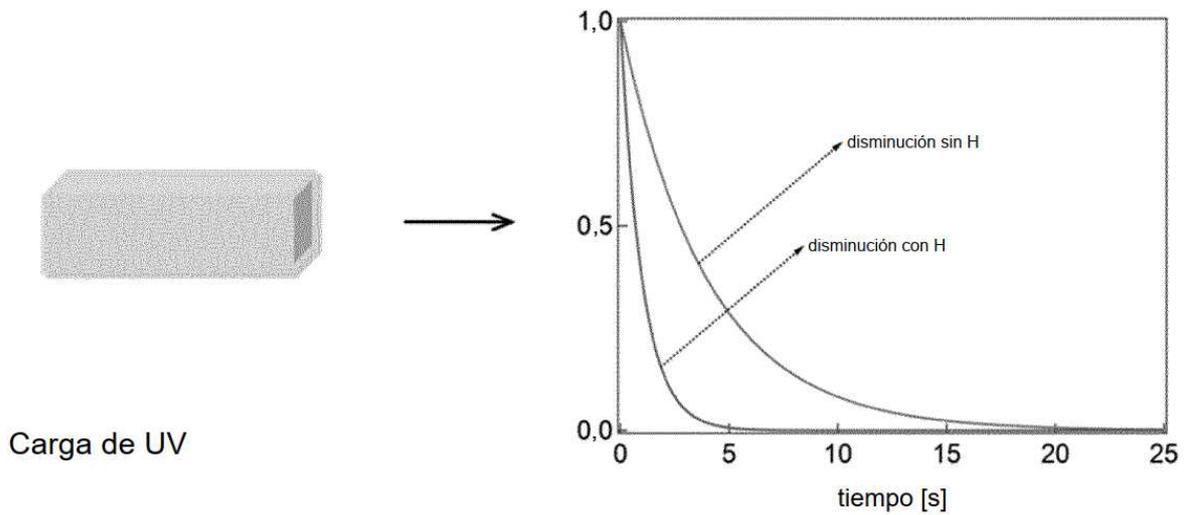


Fig. 6

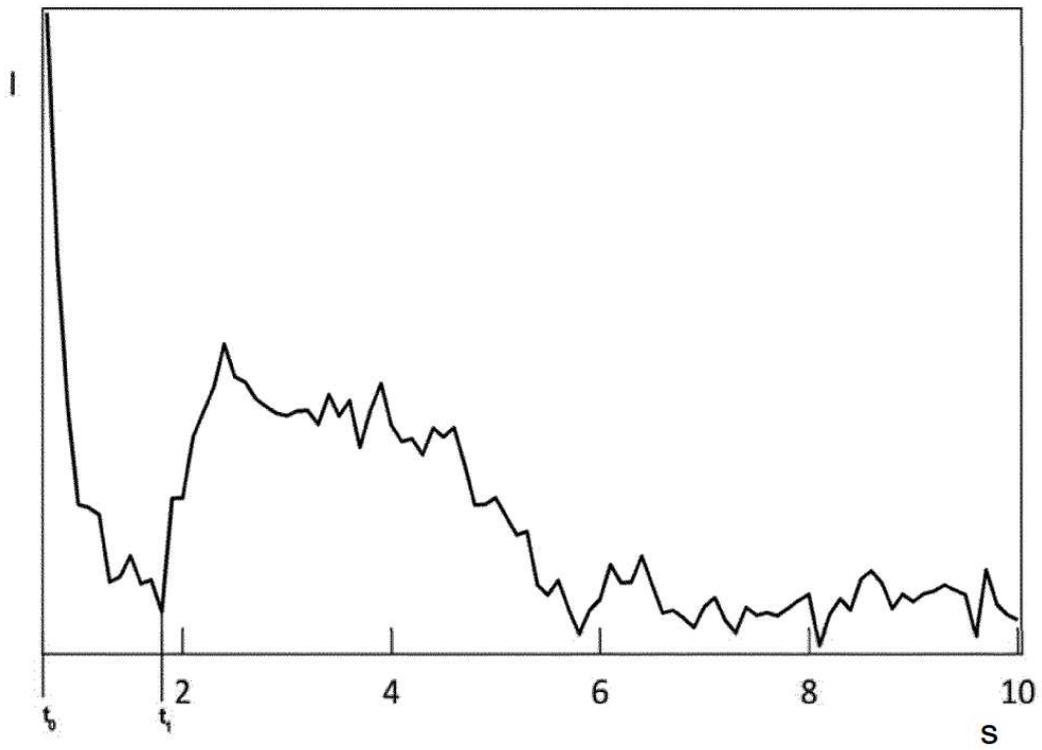


Fig. 7

Fig. 8a

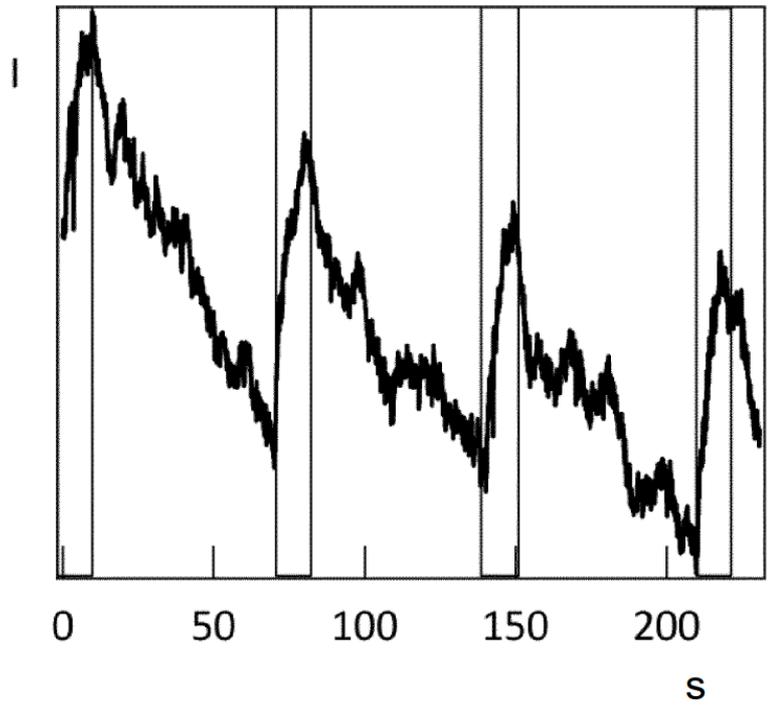


Fig. 8b

Fig. 9a

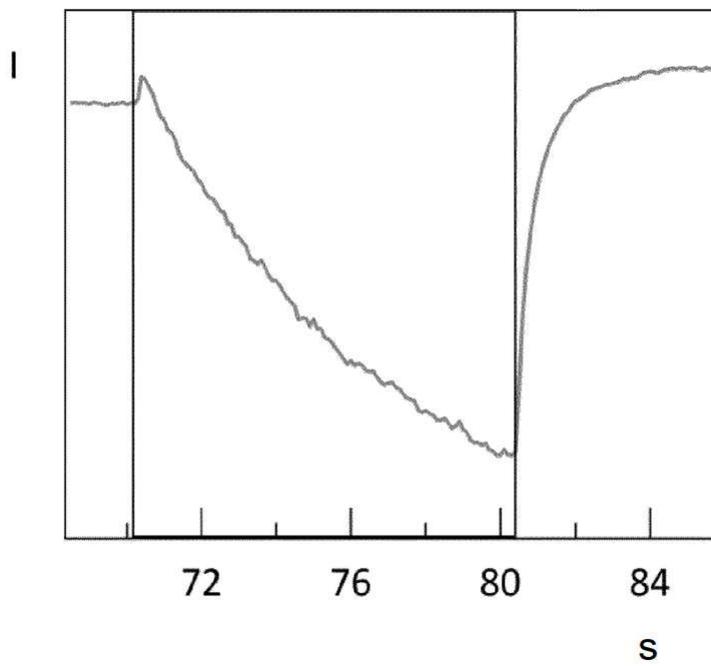
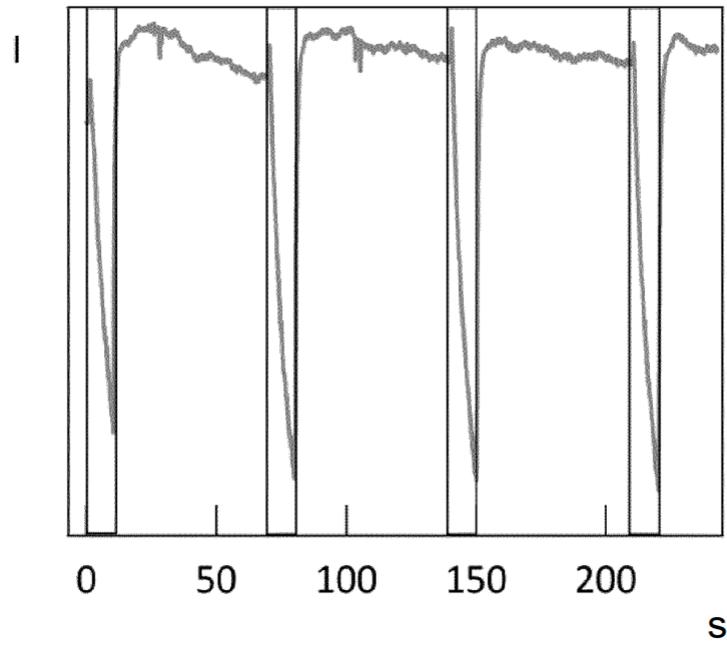


Fig. 9b