

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 085**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14	(2006.01)
C09D 11/037	(2014.01)
C09D 11/322	(2014.01)
C09D 11/50	(2014.01)
G07D 7/1205	(2006.01)
C09D 5/22	(2006.01)
G01N 21/64	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2016 PCT/US2016/037122**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017 WO17052701**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2016 E 16849131 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024 EP 3353533**

54 Título: **Tintas de seguridad de puntos cuánticos**

30 Prioridad:

21.09.2015 US 201514860676

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2025

73 Titular/es:

**UBIQD, LLC (100.00%)
134 Eastgate Dr.
Los Alamos, New Mexico 87544, US**

72 Inventor/es:

MCDANIEL, HUNTER

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 996 085 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

Tintas de seguridad de puntos cuánticos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a materiales fotoluminiscentes, y más específicamente a composiciones de tinta de seguridad que contienen materiales fotoluminiscentes tales como puntos cuánticos, y a aparatos para utilizarlos con fines anti-falsificación o de autenticación.

10

Antecedentes de la invención

Las marcas de agua se han integrado en documentos para verificar la autenticidad desde al menos ya en el año 1200. El concepto era aplicar una característica de diseño única y difícil de replicar que pudiera ser rápidamente identificada por una parte interesada. Este tipo de enfoque se aplicó en el documento US 353,666 (Crane, Jr.), titulada "Watermarked Paper" (Papel con marcas de agua) y presentada en 1886, que señala que "cuando el papel así producido se examina a contraluz", se pueden observar características únicas.

15

La fotoluminiscencia (PL) es la emisión de luz (radiación electromagnética, fotones) después de la absorción de luz. Es una forma de luminiscencia (emisión de luz) y se inicia por fotoexcitación (excitación por fotones). Después de la excitación de un fotón, pueden ocurrir varios procesos de relajación de carga en los que otros fotones con menor energía se vuelven a irradiar en alguna escala de tiempo. La diferencia de energía entre los fotones absorbidos y los fotones emitidos, también conocida como desplazamiento de Stokes, puede variar ampliamente entre materiales, desde casi cero hasta 1 eV o más. Los períodos de tiempo entre la absorción y la emisión también pueden variar, y pueden ir desde el corto régimen de femtosegundos (para emisiones que involucran plasma de portadores libres en semiconductores inorgánicos) hasta milisegundos (para procesos fosforescentes en sistemas moleculares). En circunstancias especiales, el retraso en la emisión puede incluso durar minutos u horas. Además, para un material o mezcla de materiales determinados, la vida útil de la emisión puede depender de la longitud de onda de excitación y emisión.

20

25

30

En la técnica se conocen algunos usos de tintas de seguridad luminiscentes para autenticación. Esto puede apreciarse, por ejemplo, con respecto al documento US 2,742,631 (Rajchman et al.), titulada "Methods For Recording And Transmitting Information Using Phosphors" (Métodos para registrar y transmitir información utilizando fósforos), que se presentó en 1954, y al documento US 3,614,430 (Berler), titulada "Fluorescent-Ink-Printed Coded Document And Method And Apparats For Use In Connection Therewith" (Documento codificado impreso con tinta fluorescente y método y aparatos para su uso en relación con el mismo), que se presentó en 1969.

35

Breve descripción de los dibujos

40

La Figura 1 es una ilustración esquemática de un sistema de autenticación abierta típico, en el que un observador excita la tinta de seguridad con una fuente de luz y observa visualmente la fluorescencia visible resultante.

45

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un sistema de autenticación encubierta en el que la tinta de seguridad se excita con una fuente de luz variable en el tiempo (como, por ejemplo, un LED azul o UV), y en donde la fluorescencia variable en el tiempo se mide posteriormente mediante un fotodetector. En este caso, la resolución espectral se consigue intrínsecamente mediante la elección del fotodetector.

50

La Figura 3 es una ilustración esquemática de un sistema de autenticación encubierta en el que la tinta de seguridad se excita con una fuente de luz variable en el tiempo (como, por ejemplo, un LED azul o UV), y en donde la fluorescencia variable en el tiempo se mide posteriormente mediante un fotodetector después de pasar por un componente de selección de espectro. En este caso, la resolución espectral se logra mediante la elección del componente de selección de espectro (en algunas realizaciones, el componente de selección de espectro puede ser un filtro o una película de puntos cuánticos) y también mediante la elección del fotodetector.

55

La Figura 4 es una ilustración esquemática de un sistema de autenticación encubierta en el que la tinta de seguridad se excita con una fuente de luz variable en el tiempo (como, por ejemplo, un LED azul o UV), y en donde la fluorescencia variable en el tiempo se mide posteriormente mediante un fotodetector después de pasar por uno o más componentes de selección de espectro. En este caso, la resolución espectral se logra mediante la elección de los componentes de selección de espectro delante de cada detector (en algunas realizaciones, estos componentes de selección de espectro pueden ser diferentes filtros o películas de diferentes puntos cuánticos), y también mediante la elección de los fotodetectores.

60

65

La Figura 5 es un gráfico de espectros de absorción y fotoluminiscencia típicos para puntos cuánticos de

CuInZnSeS ejemplares. Estos QD están sustancialmente libres de elementos tóxicos y se cree que no son carcinógenos. Los QD tienen un rendimiento cuántico de emisión de >70%.

5 La Figura 6 es un gráfico de la fotoluminiscencia que surge de dos mezclas diferentes de tintas de puntos cuánticos CuInZnSeS sobre un sustrato de papel. La forma del espectro, incluido el número de picos, el número de valles, la pendiente del espectro y otras características, se adapta en función del tamaño y la composición de los puntos cuánticos elegidos. Los QD tienen un rendimiento cuántico de emisión de >50%.

10 La Figura 7 es un gráfico de la descomposición de la fotoluminiscencia que surge de dos materiales fotoluminiscentes diferentes que pueden usarse en tintas de seguridad. Se compara la desintegración de PL de diferentes puntos cuánticos CuInZnSeS que tienen desintegraciones exponenciales simples de 417 ns (punto cuántico CIS 1, cuadrados) y 209 ns (punto cuántico CIS 2, círculos) con puntos cuánticos CdSe típicos que tienen una vida útil de 30 ns (triángulos hacia arriba) y el colorante rodamina 6G que tiene una vida útil de 5 ns (triángulos hacia abajo).

15 La Figura 8 es un diagrama de flujo que ilustra una primera realización de la metodología divulgada en esta memoria y en la que se pueden medir una o más vidas útiles para un espectro de emisión.

20 La Figura 9 es un diagrama de flujo que ilustra una segunda realización de la metodología divulgada en esta memoria, y en la que se pueden medir una o más vidas útiles para un espectro de emisión midiendo la diferencia de fase entre una señal A que se utiliza para producir la luz variable en el tiempo utilizada para irradiar una marca, y una señal B producida por un fotodetector utilizado para detectar emisiones de la marca irradiada.

25 Sumario de la invención

En un aspecto, se proporciona una tinta de seguridad que comprende (a) un medio líquido; y (b) una pluralidad de puntos cuánticos dispuestos en dicho medio que, tras la excitación con una fuente de luz, exhiben un rendimiento cuántico mayor del 30%, y una fotoluminiscencia que tiene al menos una vida útil de más de 40 nanosegundos pero menos de 1 milisegundo y que varía en al menos el 5% a lo largo del espectro de emisión de los puntos cuánticos, en donde dicha pluralidad de puntos cuánticos comprende un primer conjunto de puntos cuánticos que tienen una primera composición química y tamaño, y un segundo conjunto de puntos cuánticos que tienen una segunda composición química y tamaño que son distintos de dicha primera composición química y tamaño.

35 Descripción detallada

1. Antecedentes

40 Los nanocristales semiconductores coloidales, comúnmente conocidos como puntos cuánticos (QD), proporcionan diversas propiedades ópticas ajustables en tamaño, incluida la PL, y pueden procesarse de manera económica a partir de líquidos. En particular, son muy eficaces para absorber un amplio espectro de luz y luego convertir esa energía en luz emitida de un solo color que está determinado por su tamaño. Las propiedades ópticas (como, por ejemplo, los espectros de absorción y emisión, la vida útil de los PL y el desplazamiento de Stokes) se pueden programar en estos materiales adaptando las condiciones de fabricación para lograr diferentes tamaños, formas, composiciones y/o heteroestructuraciones. Esta propiedad fundamental de los QD ha estimulado la investigación y el desarrollo del bioetiquetado de fluorescencia, diodos emisores de luz de color específico y pantallas vibrantes. Sin embargo, la generación actual de QD es tóxica y demasiado costosa para llegar a la mayoría de los mercados. Por lo tanto, existe una oportunidad única para los QD que son de bajo costo y no tóxicos como elementos activos de compuestos luminiscentes para tintas de seguridad (*por ejemplo*, características ópticas abiertas y encubiertas) y otras aplicaciones (*por ejemplo*, iluminación, energía solar, seguridad, diseño).

55 A finales de la década de 1990 quedó claro que la tecnología emergente de QD podría ser particularmente adecuada como fluoróforos para tintas de seguridad. Uno de los primeros informes sobre tintas de seguridad QD se puede encontrar en el documento US 6,576,155 (Barbara-Guillem), titulada "Fluorescent Ink Compositions Comprising Functionalized Fluorescent Nanocrystals" (Composiciones de tinta fluorescente que comprenden nanocristales fluorescentes funcionalizados), que se presentó en 1998. Esta referencia señala que una "marca es invisible a simple vista, pero puede detectarse como fluorescencia al excitarse con una luz activadora de un espectro de longitud de onda de excitación adecuado".

60 El concepto de utilizar la vida útil de fluorescencia de los puntos cuánticos se puede encontrar en el documento US 6.692.031 (McGrew), titulada "Quantum Dot Security Device And Method" (Dispositivo y método de seguridad de puntos cuánticos), que se presentó el 18 de septiembre de 2001. McGrew consideró que los QD eran ventajosos con respecto a los colorantes (fluoróforo alternativo) porque los colorantes suelen tener una vida útil de PL muy rápida, del orden de unos pocos nanosegundos. Sin embargo, McGrew afirmó

incorrectamente que la vida útil de los QD de CdSe típicos era de "cientos de nanosegundos", lo que solo es el caso si los QD están muy mal pasivados, de modo que la emisión surge de estados superficiales. En ese caso, la PL QY de los puntos es muy bajo, típicamente <1%, con el resultado de que la emisión es demasiado débil para ser de uso práctico. Sin embargo, en puntos cuánticos basados en CdSe bien pasivados que tienen un QY alto (>50 %), la vida útil de la emisión es mucho más rápida, del orden de 15 a 30 ns a temperatura ambiente (ver, por ejemplo, Li, LA; Pandey, A.; Werder, DJ; Khanal, BP; Pietryga, JM; Klimov, VIJ Am. Chem. Soc. 2011, 133, 1176). De manera similar, los fósforos inorgánicos típicos de alta eficiencia, como el granate de itrio y aluminio (YAG), tienen vidas útiles de PL del orden de 20 ns (ver, por ejemplo, Allison, SW; Gillies, GT; Rondinone, AJ; Cates, MR Nanotechnology 2013, 14, 859).

En referencias más recientes como el documento US 2009/0045360 (Wosnick), titulada "Quantum Dot-Based Luminescent Marking Material" (Material de marcado luminiscente basado en puntos cuánticos), y el documento US 2008/0277626 (Yang), titulada "Quantum Dot Fluorescent Inks" (Tintas fluorescentes de puntos cuánticos (QD)). Por ejemplo, Wosnick enseña "materiales que comprenden dos o más materiales de marcado luminiscentes, en donde cada material de marcado luminiscente, cuando se expone a radiación activadora, tiene una banda de emisión estrecha única". Yang enseña materiales con un rango de emisiones más amplio, entre "aproximadamente 450 nm y 2500 nm". Yang también enseña semiconductores I-III-VI como CuInGaS_2 , CuInGaSe_2 , AgInS_2 , AgInSe_2 y AgGaTe_2 como ejemplos de materiales que el "núcleo de punto cuántico puede comprender".

Los puntos cuánticos denanocristalesde la clase I-III-VI de semiconductores, tales como CuInS_2 , son de creciente interés para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos tales como energía solar fotovoltaica (véase, por ejemplo, PV,Stolle, CJ; Harvey, TB; Korgel, BA Curr. Opin. Química. Ing. 2013, 2, 160) y diodos emisores de luz (ver, por ejemplo, Tan, Z.; Zhang, Y.; Xie, C.; Su, H.; Liu, J.; Zhang, C.; Dellas, N.; Mohny, SE; Wang, Y.; Wang, J.; Xu, J. Materiales avanzados 2011, 23, 3553). Estos puntos cuánticos exhiben una fuerte absorción óptica y una fotoluminiscencia estable y eficiente que puede ajustarse desde el rango visible hasta el infrarrojo cercano (ver, por ejemplo, Zhong, H.; Bai, Z.; Zou, BJ Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 3167) a través de la composición y los efectos del tamaño cuántico. De hecho, recientemente se ha demostrado que las células de Grätzel sensibilizadas mediante puntos cuánticos I-III-VI diseñados específicamente ofrecen una excelente estabilidad y eficiencias de conversión de potencia certificadas de >5 %. (ver McDaniel, H.; Fuke, N.; Makarov, NS; Pietryga, JM; Klimov, VI Nat. Commun. 2013, 4, 2887). Los QD de CuInZnSeS aleados son particularmente atractivos para las tintas de seguridad luminiscentes debido a su baja toxicidad, estabilidad a largo plazo, vida útil de PL casi ideal y otras propiedades ópticas únicas. En las tintas de seguridad y los métodos de autenticación revelados en esa referencia, la resolución espectral de la vida útil de la PL es sorprendentemente simple y rentable utilizando este material.

La generación actual de tintas de seguridad y los métodos de su autenticación tienen varios inconvenientes importantes que limitan su utilidad. En primer lugar, los espectros ópticos por sí solos pueden reproducirse fácilmente mediante un o una combinación de fluoróforos que están ampliamente disponibles. En segundo lugar, aunque una forma sencilla de distinguir entre dichos fluoróforos podría lograrse resolviendo su vida útil de PL, la vida útil de PL de la mayoría de los materiales emisores es inferior a 30 nanosegundos o superior a cientos de microsegundos. Distinguir entre una vida útil de PL de unos pocos nanosegundos (o menos) y decenas de nanosegundos es una tarea nada trivial con la electrónica típica, ya que requiere excitación y detección pulsadas con anchos de banda del orden de cientos de 1 MHz.

Por ejemplo, en la actualidad, un LED comercial que se puede obtener de proveedores típicos a un costo de unos pocos dólares tiene un tiempo de subida y bajada de aproximadamente 10 ns, o un ancho de pulso de 20 ns (como mínimo). La actualización a un LED con un ancho de pulso de ~1 ns costará alrededor de \$3000 en venta minorista, mientras que el precio de un LED con capacidad de pulso de 200 ps es de aproximadamente \$10 000. Para medir con precisión la vida útil de la PL de un material, el ancho del pulso de excitación debe ser más corto que la vida útil de la PL, ya que de lo contrario la medición producirá consistentemente solo el comportamiento temporal del LED. Por lo tanto, se necesitan vidas útiles superiores a decenas de nanosegundos para poder distinguir materiales de forma económica, ya que de lo contrario se requieren pulsos rápidos/frecuentes costosos y una detección ultrarrápida.

Por el contrario, las vidas útiles que son demasiado largas (por ejemplo, los nanocristales de sulfuro de zinc dopados con manganeso tienen una vida útil PL de 2 ms) (véase He, Y.; Wang, H.-F.; Yan, X.-P. Anal. Chem. 2008, 80, 3832) - tardará demasiado tiempo en ser autenticado, ya que en ese caso, la frecuencia de excitación debe ser mucho menor que la inversa de la vida útil de la PL. Por ejemplo, si uno intentara pulsar un fluoróforo de 2 ms a 50 kHz, la señal no podría decaer apreciablemente entre pulsos ($1/2\text{ms} = 0,5 \text{ kHz} \ll 50 \text{ kHz}$). Se estima que para generar una relación señal-ruido se deben completar al menos 1000 ciclos. Por lo tanto, una vida útil de PL de 2 ms necesita al menos 2 segundos de datos para cada frecuencia, mientras que una vida útil de PL de 500 ns necesitaría solo alrededor de 0,5 ms para cada frecuencia.

En tercer lugar, la mayoría de los materiales QD disponibles en la actualidad son altamente peligrosos. El uso

de fluoróforo a base de cadmio es inaceptable para la mayoría de las aplicaciones de tinta de seguridad, ya que es un carcinógeno conocido que se bioacumula en el cuerpo humano. El material QD libre de cadmio más común, el fosforo de indio, también es un carcinógeno conocido. Para la emisión cercana al infrarrojo, generalmente se utilizan puntos cuánticos basados en plomo. Existe una necesidad clara y urgente de fluoróforos QD que no sean carcinogénicos y tengan una vida útil de PL del orden de cientos de nanosegundos.

Además, también hay problemas con los métodos de autenticación, en parte porque la tecnología de tinta de seguridad no fue concebida para demandar nuevos conceptos de autenticación. Aunque McGrew enseña que los tiempos de vida útil de los PL se pueden combinar con firmas espectrales para una mejor autenticación, la referencia no enseña cómo resolver espectralmente el tiempo de vida útil de los PL. Un material que contiene una vida útil de PL que varía según el ancho de banda espectral de detección produciría una vida útil promedio si se mide en todo el espectro. Este promedio no sería una única desintegración exponencial, sino más bien una suma lineal multiexponencial de las desintegraciones contribuyentes. Una única desintegración exponencial es importante para una autenticación de bajo coste porque permite una determinación sencilla e inequívoca de la vida útil. Además, los métodos típicos para resolver espectralmente una vida útil requerirían que la emisión pulsada pase a través de una rejilla de difracción o un prisma para dividir el espectro espacialmente para su detección. Esta división espectral requiere grandes volúmenes y, en algunos casos, piezas móviles, lo que ralentiza el proceso de autenticación y/o aumenta el tamaño del autenticador. Por lo tanto, para aprovechar las tintas de seguridad descritas en esta memoria, se necesitan nuevos métodos de autenticación compactos y rápidos en los que la vida útil de la PL se resuelva espectralmente (o, equivalentemente, en los que el espectro de la PL se resuelva temporalmente).

2. Visión de conjunto

Se necesitan tintas de seguridad fotoluminiscentes no tóxicas de espectro completo (visible hasta el infrarrojo cercano, 400-1400 nm) para crear firmas espectrales y temporales únicas en artículos de alto valor, incluidos, entre otros, billetes, tarjetas de crédito, documentos importantes, productos farmacéuticos y artículos de lujo. Todavía no se han imaginado métodos existentes para una autenticación rápida, compacta y de bajo coste de estas tintas de seguridad, pero son necesarios en paralelo.

Se describen en esta memoria nuevas tintas de seguridad que, en una realización preferida, contienen QD no carcinogénico que tienen espectros de PL ajustables con picos en el visible (400-650 nm) hasta el infrarrojo cercano (650-1400 nm) y vidas útiles de PL que varían espectralmente en el rango óptico de 100 a 1000 ns. En algunas realizaciones, la tinta puede contener múltiples tamaños y/o composiciones de emisores QD para modificar aún más el espectro y/o las características temporales. Un material fotoluminiscente preferido, aunque no limitante, para este propósito son los QD de CuInZnSeS .

También se describen métodos de autenticación de estas tintas de seguridad que implican excitación de LED pulsado y detección con resolución espectral. La desintegración de PL se puede caracterizar en el dominio de la frecuencia o en el dominio del tiempo mediante el sondeo del retraso entre los fotones detectados y la excitación. Esto se puede lograr, por ejemplo, midiendo la relación de fase entre la forma de onda de excitación y la forma de onda detectada. La capacidad de resolución espectral se puede lograr filtrando la luz antes de la detección con un filtro de paso largo, paso corto o paso de banda. Un material de filtro de paso largo ejemplar para este propósito puede comprender los mismos o similares QD que los utilizados en la tinta; sin embargo, los QD en el material de filtro se vuelven preferiblemente no emisivos o débilmente emisivos.

Las composiciones, sistemas y metodologías divulgados en esta memoria representan una mejora con respecto a generaciones anteriores de tecnologías de autenticación en las que lo típico era que solo se observaran las firmas espectrales, ya que la caracterización temporal no era económicamente viable. Además, en las metodologías de autenticación anteriores, la respuesta temporal de una tinta de seguridad no se resolvía espectralmente. Las composiciones, sistemas y metodologías descritos en esta memoria pueden utilizarse para proporcionar una solución simple, segura, rápida y rentable a la falsificación de artículos de alto valor.

3. Definiciones y abreviaturas

Se proporcionan las siguientes definiciones y métodos para definir mejor la presente invención y para guiar a los expertos en la técnica en la práctica de la presente invención. Como se usa en esta memoria, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. El término "o" se refiere a un solo elemento de los elementos alternativos establecidos o a una combinación de dos o más elementos, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en esta memoria tienen el mismo significado que comúnmente entienden los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención. Se describen aquí métodos y composiciones adecuados para la práctica o prueba de las composiciones, sistemas y metodologías descritos en esta memoria. Sin embargo, se debe entender que otros métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en esta memoria pueden utilizarse en la práctica o prueba

de estas composiciones, sistemas y metodologías. En consecuencia, las composiciones, materiales, métodos y ejemplos descritos en esta memoria son solamente ilustrativos y no pretenden ser limitantes. Otras características de la invención serán evidentes a los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

5

A menos que se indique lo contrario, se ha de comprender que todas las cifras que expresan cantidades de componentes, pesos moleculares, etc. que se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se encuentran modificadas en todos los casos por la expresión "aproximadamente". A menos que se indique lo contrario, las propiedades no numéricas tales como coloidal, continua, cristalina, etc., tal como se utilizan en la memoria descriptiva o las reivindicaciones, deben entenderse como modificadas por el término "sustancialmente", es decir, en gran medida o grado. En consecuencia, a menos que se indique implícita o explícitamente lo contrario, los parámetros numéricos y/o propiedades no numéricas establecidos son aproximaciones que pueden depender de las propiedades deseadas buscadas, los límites de detección en condiciones o métodos de prueba estándar, las limitaciones de los métodos de procesamiento y/o la naturaleza del parámetro o propiedad. Al distinguir directa y explícitamente las realizaciones de la técnica anterior analizada, los números de realización no son aproximados a menos que se recite la palabra "aproximadamente".

10

15

20

Carcinógeno: Un material que se ha demostrado que causa cáncer directa o indirectamente en cualquier mamífero.

Dispositivo de medición de fase: Un dispositivo que mide la fase. Los ejemplos incluyen, entre otros, amplificadores de bloqueo, analizadores de fase de ganancia de impedancia, osciloscopios y analizadores de red.

25

La fotoluminiscencia (PL) es la emisión de luz (radiación electromagnética, fotones) después de la absorción de luz. Es una forma de luminiscencia (emisión de luz) y se inicia por fotoexcitación (excitación por fotones).

30

Polímero: Una molécula grande, o macromolécula, compuesta de muchas subunidades repetidas. Los polímeros varían desde los conocidos plásticos sintéticos como el poliestireno o el poli(metacrilato de metilo) (PMMA), hasta biopolímeros naturales como el ADN y las proteínas que son fundamentales para la estructura y función biológica. Los polímeros, tanto naturales como sintéticos, se crean mediante la polimerización de muchas moléculas pequeñas, conocidas como monómeros. Los polímeros ejemplares incluyen poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliestireno, siliconas, resinas epoxi y esmalte de uñas.

35

Tóxico: Denota un material que puede dañar a los organismos vivos debido a la presencia de fósforo o metales pesados como cadmio, plomo o mercurio.

40

Punto cuántico(QD): una partícula a nanoescala que exhibe propiedades electrónicas y ópticas dependientes del tamaño debido al confinamiento cuántico. Los puntos cuánticos descritos en este documento tienen preferiblemente al menos una dimensión menor a aproximadamente 50 nanómetros. Los puntos cuánticos descritos pueden ser puntos cuánticos coloidales, es decir, puntos cuánticos que pueden permanecer en suspensión cuando se dispersan en un medio líquido. Algunos de los puntos cuánticos que pueden utilizarse en las composiciones, sistemas y metodologías descritas en esta memoria están hechos de un material semiconductor binario que tiene una fórmula MX, donde M es un metal y X normalmente se selecciona entre azufre, selenio, telurio, nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio o mezclas de los mismos. Los puntos cuánticos binarios ejemplares que pueden utilizarse en las composiciones, sistemas y metodologías descritas en este documento incluyen CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, PbTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, InP, InAs, Cu₂S e In₂S₃. Otros puntos cuánticos que pueden utilizarse en las composiciones, sistemas y metodologías descritas en esta memoria son puntos cuánticos ternarios, cuaternarios y/o aleados que incluyen, entre otros, ZnSSe, ZnSeTe, ZnSTe, CdSSe, CdSeTe, HgSSe, HgSeTe, HgSTe, ZnCdS, ZnCdSe, ZnCdTe, ZnHgS, ZnHgSe, ZnHgTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, ZnCdSSe, ZnHgSSe, ZnCdSeTe, ZnHgSeTe, CdHgSSe, CdHgSeTe, CuInS₂, CuInSe₂, CuInGaSe₂, CuInZnS₂, CuZnSnSe₂, CuIn(Se,S)₂, CuInZn(Se,S)₂ y puntos cuánticos AgIn(Se,S)₂, aunque se prefiere el uso de puntos cuánticos no tóxicos. Las realizaciones de los puntos cuánticos descritos pueden ser de un solo material o pueden comprender un núcleo interno y una capa externa (por ejemplo, una capa/capa externa delgada formada por cualquier método adecuado, tal como intercambio de cationes). Los puntos cuánticos pueden incluir además una pluralidad de ligandos unidos a la superficie del punto cuántico.

50

55

60

Tinta de seguridad: Una solución líquida aplicada mediante impresión por inyección de tinta, estampado, rayado, pulverización u otros métodos de marcado que imparte características de identificación única sobre un sustrato con fines de autenticación o prevención de falsificaciones.

65

Espectro de emisión: Aquellas porciones del espectro electromagnético en las que una marca exhibe PL (en respuesta a la excitación por una fuente de luz) cuya amplitud es al menos el 1% de la emisión máxima de PL.

4. Mejor modo

La realización preferida de los sistemas y metodologías descritos en esta memoria incluye el uso de una tinta de seguridad que comprende una mezcla de uno o más tamaños y/o composiciones de puntos cuánticos de CuInZnSeS (véanse las Figura 5 a 6), y la detección resuelta espectralmente de las firmas temporales (véase la Figura 7) de la tinta de seguridad con uno o más fotodetectores (véanse las Figura 2 a 4). La Figura 4 representa el modo con la autenticación más fuerte, en donde la fuente de luz 1 (que puede ser, por ejemplo, un LED azul o UV) emite una excitación variable en el tiempo 2 sobre una tinta de seguridad que contiene QD 3 aplicada a un sustrato 4. A continuación, la fotoluminiscencia variable en el tiempo de la tinta 5 se mide mediante fotodetectores primero y segundo 6 y 8 después de ser resuelta espectralmente utilizando elementos ópticos primero y segundo 7 y 9 que pueden ser, por ejemplo, filtros ópticos. En algunas realizaciones, los elementos ópticos primero y segundo 7 y 9 pueden comprender películas delgadas que contienen versiones no emisoras de los mismos o similares QD en la tinta de seguridad.

Por ejemplo, en algunas realizaciones del dispositivo de la Figura 4, la fuente de luz variable en el tiempo 1 puede excitar la tinta de seguridad 3, provocando de ese modo que la tinta de seguridad emita un espectro de emisión que tiene primera y segunda regiones distintas que se caracterizan por primera y segunda vidas útiles distintas. El primer elemento óptico 7 puede estar dispuesto en una primera trayectoria óptica que incluye el primer fotodetector 6, y el segundo elemento óptico 9 puede estar dispuesto en una segunda trayectoria óptica que incluye el segundo fotodetector 8. En dicha configuración, el primer elemento óptico 7 puede actuar para permitir que solo la primera región del espectro de emisión de una señal óptica pase a través de él, y el segundo elemento óptico 9 puede actuar para permitir que solo la segunda región del espectro de emisión de una señal óptica pase a través de él. Un microcontrolador 11 típicamente en comunicación eléctrica con los primeros 6 y segundos 8 fotodetectores que luego pueden determinar la vida útil de la fotoluminiscencia de la tinta de seguridad 3 sobre las primeras y segundas regiones monitorizando la respuesta de tiempo o frecuencia de los primeros 6 y segundos 8 fotodetectores. Además, un dispositivo de medición de fase 10 puede determinar una relación de fase entre la señal eléctrica que produce luz variable en el tiempo 2 y la respuesta eléctrica de los primer 6 y segundo 8 fotodetectores, y luego proporcionar esa información de fase al microcontrolador 10 para la determinación de la primera y segunda vidas útiles distintas.

Se puede lograr una resolución espectral adicional mediante la elección de los fotodetectores. Por ejemplo, un fotodetector de bajo coste típico es un fotodiodo de silicio que tiene un inicio de absorción de aproximadamente 1100 nm. Cuando dicho fotodetector se combina con los QD que tienen el espectro de absorción 12 mostrado en la Figura 5, que permiten solo luz con longitudes de onda mayores a 600 nm, la combinación resultante selecciona solo la emisión en el rango de 600 a 1100 nm. Una configuración de este tipo permitiría la detección de la fotoluminiscencia 14 que se muestra en la Figura 5, posibilitada por la gran separación 13 entre la absorción y la emisión de los puntos cuánticos (QD) de CuInZnSeS . Los QD típicos absorberían significativamente su propio PL, impidiendo su detección. La elección de un filtro diferente y/o un fotodetector diferente ajustará la resolución espectral de la detección de modo que se puedan seleccionar bandas específicas de la fotoluminiscencia (como la que se muestra en la Figura 6) para la caracterización temporal. La Figura 7 muestra la desintegración de PL de una mezcla de diferentes QD de CuInZnSeS , donde la PL de cada tipo de QD se selecciona mediante un monocromador (círculos y cuadrados) que tiene desintegraciones exponenciales simples de 209 ns (observadas cerca de 700 nm) y 417 ns (observadas cerca de 550 nm).

5. Cómo crear y utilizar el mejor modo

En el mejor modo del sistema representado en la Figura 4, se pueden agregar QD a una tinta existente, lo que típicamente dará como resultado la formación de una matriz de polímero para un pigmento agregado, tal como QD. La tinta que contiene los puntos cuánticos puede entonces aplicarse a un sustrato mediante cualquier método adecuado de deposición de tinta, incluidos, entre otros, impresión por inyección de tinta, estampación, rayado, pulverización u otros métodos de marcado adecuados conocidos en la técnica. El detector utilizado en esta metodología es preferiblemente un dispositivo compacto y portátil que incluye preferiblemente un LED pulsado, filtros selectivos de color, fotodetectores, al menos un microcontrolador y otros componentes electrónicos necesarios (como, por ejemplo, un amplificador de bloqueo). Estos dispositivos están disponibles comercialmente y pueden fabricarse utilizando técnicas bien conocidas en la industria de la electrónica de consumo.

Para el modo abierto que se muestra en la Figura 1 (descrito a continuación), la tinta de seguridad se ilumina mediante una fuente de luz portátil (como, por ejemplo, una linterna LED azul o UV), y la fotoluminiscencia visible resultante se observa visualmente para una primera autenticación simple y de baja tecnología, según se desee. Los falsificadores pueden creer erróneamente que el modo abierto mostrado en la Figura 1 es, de hecho, la única característica de seguridad y, por lo tanto, pueden no garantizar que los modos encubiertos mostrados en las Figuras 2 a 4 se impartan adecuadamente.

Las composiciones, sistemas y metodologías descritos en esta memoria son especialmente adecuados para validar la autenticidad de artículos de alto valor. Esta validación puede ocurrir en el dominio del tiempo o en el dominio de la frecuencia.

En la versión de dominio de tiempo del sistema representado en la Figura 4, la fuente de luz 1 se activa para emitir pulsos de luz 2 a múltiples frecuencias diferentes. Así, en el dominio del tiempo, las señales de excitación resultantes (fuente de luz) se manifiestan como funciones escalonadas de corta duración.

5

Las frecuencias de excitación deben ser del orden del inverso de las vidas útiles de los PL de la tinta de seguridad que se va a caracterizar. Por ejemplo, a una frecuencia muy baja en comparación con la inversa de la vida útil de la PL, la cantidad promedio de luz que llega a los detectores dependerá linealmente de la amplitud y la frecuencia de la excitación, ya que la tinta puede relajarse completamente entre pulsos. A una frecuencia muy alta comparada con la inversa de la vida útil de la PL, la cantidad promedio de luz que llega a los detectores dependerá de la amplitud de la excitación, pero no dependerá mucho (si es que depende) de la frecuencia de excitación (o de la vida útil de la PL) porque la PL de la tinta solo decaerá levemente antes de que llegue el siguiente pulso para volver a excitar la tinta. Por lo tanto, si se eligen dos o más frecuencias para excitar la tinta en el rango de la inversa de las vidas útiles que se van a medir, se pueden colocar límites superior e inferior en la vida útil de PL de la tinta, validando así la característica encubierta. El uso de la selección espectral de la PL de la tinta agrega límites de vida útil de PL adicionales para diferentes bandas del espectro de emisión, fortaleciendo así la seguridad.

10

15

El enfoque del dominio del tiempo es simple ya que solo se debe observar la potencia promedio de los fotodetectores, simplificando así la electrónica. Sin embargo, se deben utilizar múltiples frecuencias de excitación, lo que podría alargar el tiempo necesario para una autenticación segura.

20

En la versión de dominio de frecuencia del sistema representado en la Figura 4, la fuente de luz 1 se activa para emitir luz sinusoidal 2 en una sola frecuencia o en múltiples frecuencias. En consecuencia, en el dominio de la frecuencia, las señales se manifiestan como funciones delta en las frecuencias dadas. Se prefiere que la frecuencia de excitación sea del orden del inverso de la vida útil de los PL de la tinta de seguridad que se va a caracterizar.

25

El impulso eléctrico que crea la luz excitada se envía a un amplificador de bloqueo u otro analizador de fase que lo compara con el o los impulsos eléctricos que provienen del o los fotodetectores a la misma frecuencia. Luego, el amplificador de bloqueo u otro analizador de fase determina la relación de fase entre las señales y las diferencias de fase están relacionadas con la vida útil de los PL detectados (desconocidos) y la frecuencia de la excitación (conocida). Por lo tanto, al utilizar la diferencia de fase entre la excitación y la emisión de PL de la tinta, se puede determinar la vida útil de la tinta. El uso de la selección espectral de la PL de la tinta agrega límites de vida útil de PL adicionales para diferentes bandas del espectro de emisión, fortaleciendo así la seguridad.

30

35

El enfoque del dominio de frecuencia es más complicado que el enfoque del dominio de tiempo porque requiere detección de bloqueo u otro hardware de análisis de fase. Sin embargo, en este enfoque se pueden utilizar menos frecuencias de excitación (o incluso una), lo que normalmente acortará el tiempo necesario para una autenticación confiable.

40

La Figura 8 ilustra una realización particular, no limitante, de un proceso de acuerdo con las enseñanzas contenidas en esta memoria en el que se determinan los PL para una o más porciones de un espectro de emisiones. Como se ve en esta memoria, el proceso comienza con la determinación de si un artículo a autenticar contiene una marca de seguridad 15. En caso contrario, el artículo no queda autenticado 16 y el proceso finaliza.

45

Si el artículo contiene una marca de seguridad, entonces la marca de seguridad se irradia con una fuente de luz que varía en el tiempo 17. Luego se selecciona una porción del espectro de emisión resultante y se mide la vida útil de la fotoluminiscencia (PL) 18. Luego se determina si la PL medida está dentro de los límites superior e inferior predeterminados para la porción seleccionada del espectro de emisiones 19. En caso contrario, el artículo no queda autenticado 16 y el proceso finaliza. En caso afirmativo, se determina si la PL se ha medido en un número adecuado de porciones del espectro de emisiones 20. En caso contrario el proceso pasa al paso 17. En caso afirmativo, el artículo queda autenticado 21 y el proceso finaliza.

50

55

La Figura 9 ilustra otra realización particular, no limitante, de un proceso de acuerdo con las enseñanzas de este documento en el que los PL se determinan para una o más porciones de un espectro de emisiones midiendo la diferencia de fase entre una primera señal utilizada para generar la luz utilizada para irradiar un artículo, y una segunda señal producida por un fotodetector que detecta emisiones del artículo irradiado.

60

Como se ve en esta memoria, el proceso comienza con la determinación de si un artículo a autenticar contiene una marca de seguridad 115. En caso contrario, el artículo no queda autenticado 116 y el proceso finaliza. Si el artículo contiene una marca de seguridad, entonces la marca de seguridad se irradia con una fuente de luz variable en el tiempo 122 producida por una señal eléctrica A. Luego se detecta una porción del espectro de emisión 123 con un fotodetector que produce una señal eléctrica B. Luego se determina la vida útil de la

65

PL 124 midiendo la diferencia de fase entre las señales A y B.

Luego se realiza una determinación respecto de si la vida útil de la PL está dentro de los límites superior e inferior predeterminados para la porción seleccionada del espectro de emisión 125. En caso contrario, el artículo no queda autenticado 116 y el proceso finaliza. En caso afirmativo, se determina si la PL se ha medido en un número adecuado de porciones del espectro de emisiones 126. En caso contrario el proceso pasa al paso 122. En caso afirmativo, el artículo queda autenticado 121 y el proceso finaliza.

6. Ejemplos

10

Los siguientes ejemplos no son limitativos y simplemente tienen como objetivo ilustrar aún más las composiciones, los sistemas y las metodologías descritos en esta memoria.

Ejemplo 1

15

Este ejemplo ilustra el uso de la autenticación abierta como un método de autenticación rápido y como una "pista falsa", es decir, una característica destinada a engañar o frustrar a los falsificadores.

20

El dispositivo utilizado en este ejemplo se representa esquemáticamente en la Figura 1. Como se ve en la misma, el dispositivo comprende una fuente de luz 1 (que puede ser, por ejemplo, una linterna LED azul o UV) que emite una excitación 2 sobre una tinta de seguridad que contiene puntos cuánticos 3 aplicada a un sustrato 4. Luego, la fotoluminiscencia 5 de la tinta en el sustrato irradiado 4 se observa y se resuelve espectralmente mediante el ojo de un observador 6. Este modo ejemplifica la forma en que normalmente se autentican las tintas de seguridad fotoluminiscentes y sigue siendo un modo disponible para los sistemas y metodologías descritos en esta memoria. Más importante aún, un falsificador que intente evadir la seguridad puede creer que este modo es el único modo de autenticación y, por lo tanto, puede servir como una "pista falsa" para frustrar los esfuerzos de los falsificadores. Es posible crear una tinta con diferentes materiales, como tintes u otros tipos de QD, que a simple vista parecerán iguales usando esta función evidente, pero en los otros modos no serán autenticados.

30

Como prueba de este modo, los puntos cuánticos (QD) de CuInZnSeS se disolvieron en octano a 50 mg/mL y se depositaron sobre un sustrato de papel. Bajo la luz de las linternas LED azules y ultravioleta, la tinta depositada, que normalmente tendría un tono amarillo claro, brillaba con un color naranja brillante.

35

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el uso de autenticación encubierta utilizando un único fotodetector sin filtro.

40

Como se ve en la Figura 2, se proporciona un sistema en el que una fuente de luz 1 (tal como, por ejemplo, un LED azul o UV) emite una excitación variable en el tiempo 2 sobre una tinta de seguridad que contiene QD 3 aplicada a un sustrato 4. La fotoluminiscencia variable en el tiempo de la tinta irradiada 5 se mide mediante un fotodetector 6. La resolución espectral se consigue mediante la elección del fotodetector 6.

45

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el uso de autenticación encubierta utilizando un único fotodetector filtrado.

50

Como se ve en la Figura 3, se proporciona un sistema en el que una fuente de luz 1 (tal como, por ejemplo, un LED azul o UV) emite una excitación variable en el tiempo 2 sobre una tinta de seguridad que contiene QD 3 aplicada a un sustrato 4. La fotoluminiscencia variable en el tiempo de la tinta irradiada 5 se mide mediante un fotodetector 6 después de ser resuelta espectralmente utilizando un componente de selección de espectro 7. En algunas realizaciones, el componente de selección de espectro puede comprender una película delgada que contiene versiones no emisivas o débilmente emisivas de los mismos QD o de similares en la tinta de seguridad. Se puede lograr una resolución espectral adicional mediante la elección de los fotodetectores.

55

60

Como prueba de este modo, se disolvió una mezcla de dos puntos cuánticos (QD) de CuInZnSeS diferentes en octano a 50 mg/mL y se depositó sobre un sustrato de papel. El espectro resultante se muestra en la Figura 6 (CIS QD 1 y CIS QD 2, cuadrados). Bajo una excitación de 445 nm (azul), la desintegración de PL se midió en el rango de 540 a 560 nm, seleccionando solo la emisión de CIS QD 2. La desintegración de PL se midió utilizando un conteo de fotones individuales resuelto en el tiempo (sistema Horiba FluoroMax 4) y se observó una desintegración exponencial única de 417 ns (ver Figura 7, círculos).

7. Comentarios adicionales

65

Se pueden realizar o utilizar diversas modificaciones, sustituciones, combinaciones y rangos de parámetros en las composiciones, dispositivos y metodologías descritos en esta memoria.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, la fotoluminiscencia de la tinta de seguridad que se va a caracterizar por la emisión de luz puede tener longitudes de onda en el rango de 400 nm a 1400 nm, más preferiblemente en el rango de 500 nm a 1300 nm, y lo más preferiblemente en el rango de 550 nm a 1200 nm.

5

En algunas realizaciones, la fotoluminiscencia de la tinta de seguridad puede caracterizarse por una vida útil de más de 100 ns, más de 150 ns, más de 200 ns o más de 300 ns. Preferentemente, sin embargo, la fotoluminiscencia de la tinta de seguridad es inferior a 1 ms.

10

En algunas realizaciones, la fotoluminiscencia de la tinta de seguridad puede caracterizarse por una vida útil que varía en al menos 50 ns, en al menos 70 segundos o en al menos 100 ns a lo largo del espectro de emisión.

En algunas realizaciones, la fotoluminiscencia de la tinta de seguridad puede caracterizarse por un rendimiento cuántico de al menos 30%, al menos 50%, al menos 70% o al menos 80%.

15

Se pueden utilizar varias fuentes de luz en los dispositivos y metodologías descritos en este documento para excitar la tinta de seguridad y/o autenticar un artículo que lleva la tinta. Preferiblemente, estas fuentes de luz son fuentes de luz LED que presentan uno o más LED y, más preferiblemente, estas fuentes de luz se seleccionan del grupo que consiste en LED UV, LED azules, LED verdes y LED rojos.

20

Las fuentes de luz utilizadas en los dispositivos y metodologías descritos en esta memoria pueden oscilar a varias frecuencias. Así, por ejemplo, estas fuentes de luz pueden oscilar a frecuencias inferiores a 40 MHz, inferiores a 30 MHz, inferiores a 10 MHz o inferiores a 5 MHz.

25

Se pueden utilizar varios fotodetectores en los dispositivos y metodologías descritos en esta memoria para analizar las emisiones recibidas de un artículo expuesto a la radiación con fines de autenticación. Así, por ejemplo, el fotodetector puede absorber selectivamente luz con longitudes de onda más cortas que (actuando como un filtro de paso corto) 1200 nm, más cortas que 1100 nm, más cortas que 1000 nm, más cortas que 900 nm, más cortas que 800 nm, más cortas que 700 nm o más cortas que 600 nm.

30

Se pueden utilizar diversos elementos ópticos en las trayectorias ópticas de los dispositivos y metodologías descritos en esta memoria. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede colocar un elemento óptico de selección de espectro en la trayectoria óptica entre el artículo irradiado y el fotodetector, y a través del cual pasa la fotoluminiscencia antes de llegar al fotodetector. Un elemento óptico de este tipo puede incluir, por ejemplo, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en filtros de luz, películas de puntos cuánticos y vidrios coloreados. Un elemento óptico de selección de espectro de este tipo puede permitir que sólo una porción determinada del espectro pase a través de una señal óptica incidente en el elemento óptico de selección de espectro. A modo de ejemplo, algunas realizaciones pueden presentar un primer elemento óptico de selección de espectro dispuesto en una primera trayectoria óptica entre el artículo irradiado y un primer fotodetector, y un segundo elemento óptico de selección de espectro dispuesto en una segunda trayectoria óptica entre el artículo irradiado y un segundo fotodetector. Esta disposición permite que un microcontrolador determine la vida útil de la fotoluminiscencia en dos regiones ópticas distintas del espectro de emisión. Por supuesto, se apreciará que se puede utilizar un enfoque similar para determinar las vidas útiles de la fotoluminiscencia en cualquier número deseado de regiones ópticas distintas del espectro de emisión.

45

En algunas realizaciones, se pueden utilizar dos o más tipos distintos de puntos cuánticos en los sistemas, metodologías y composiciones descritas en esta memoria. Estos puntos cuánticos pueden tener una composición distinta. Por ejemplo, las tintas de seguridad descritas en esta memoria pueden comprender un primer tipo de punto cuántico basado en una primera química y un segundo tipo de punto cuántico basado en una segunda química que es distinta de la primera química. Así, por ejemplo, el primer tipo de punto cuántico puede comprender, por ejemplo, CuInS_2 , mientras que el segundo tipo de punto cuántico puede comprender AgInSe_2 . De manera similar, las tintas de seguridad descritas en esta memoria pueden comprender un primer tipo de punto cuántico basado en un primer conjunto de dimensiones (o distribución de dimensiones) de los puntos cuánticos, y un segundo tipo de punto cuántico basado en un segundo conjunto de dimensiones (o distribución de dimensiones) de los puntos cuánticos que es distinto del primer conjunto de dimensiones (o distribución de dimensiones) de los puntos cuánticos. Así, por ejemplo, el primer tipo de punto cuántico puede comprender puntos cuánticos generalmente esféricos que tienen un primer diámetro (por ejemplo, 10 nm), y el segundo tipo de punto cuántico puede comprender puntos cuánticos generalmente esféricos que tienen un segundo diámetro (por ejemplo, 30 nm).

60

Se pueden utilizar varios analizadores de fase en los sistemas y metodologías descritos en esta memoria. Estos dispositivos pueden incluir, entre otros, amplificadores de bloqueo, analizadores de fase de ganancia de impedancia, osciloscopios y analizadores de red. Normalmente, dichos dispositivos funcionan midiendo una relación de fase entre una excitación variable en el tiempo y una fotoluminiscencia variable en el tiempo para una tinta de seguridad del tipo descrito en esta memoria.

65

La descripción anterior de la presente invención es ilustrativa y no pretende ser limitante.

REIVINDICACIONES

1. La tinta de seguridad, que comprende:
- 5 un medio líquido; y
- una pluralidad de puntos cuánticos dispuestos en dicho medio que, tras la excitación con una fuente de luz, presentan un rendimiento cuántico superior al 30%, y una fotoluminiscencia que tiene al menos una vida útil de más de 40 nanosegundos pero inferior a 1 milisegundo y que varía al menos en un 5% a lo largo del espectro de emisión de los puntos cuánticos.
- 10 en donde dicha pluralidad de puntos cuánticos comprende un primer conjunto de puntos cuánticos que tienen una primera composición química y tamaño, y un segundo conjunto de puntos cuánticos que tienen una segunda composición química y tamaño que son distintos de dicha primera composición química y tamaño.
- 15 2. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, que comprende además puntos cuánticos compuestos de semiconductores que no contienen fósforo, plomo, cadmio o mercurio.
- 20 3. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, en la que dicha pluralidad de puntos cuánticos comprende un material seleccionado del grupo que consiste en CuInS₂, CuInSe₂, AgInS₂, AgInSe₂, ZnS y ZnSe.
4. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, en la que dicha fotoluminiscencia se caracteriza por una emisión de luz que tiene longitudes de onda en el rango de 450 nm a 1250 nm.
- 25 5. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, en la que dicha fotoluminiscencia se caracteriza por una vida útil de más de 100 nanosegundos pero menos de 1 microsegundo.
6. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, en la que dicha fotoluminiscencia se caracteriza por una vida útil que varía al menos un 10% a lo largo de dicho espectro de emisión.
- 30 7. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, en la que dicha fotoluminiscencia se caracteriza por una vida útil que varía al menos 50 ns a lo largo de dicho espectro de emisión.
8. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, en la que dicha fotoluminiscencia se caracteriza por un rendimiento cuántico superior al 50%.
- 35 9. La tinta de seguridad según la reivindicación 1, en la que dicha fotoluminiscencia se caracteriza por un rendimiento cuántico superior al 70%.

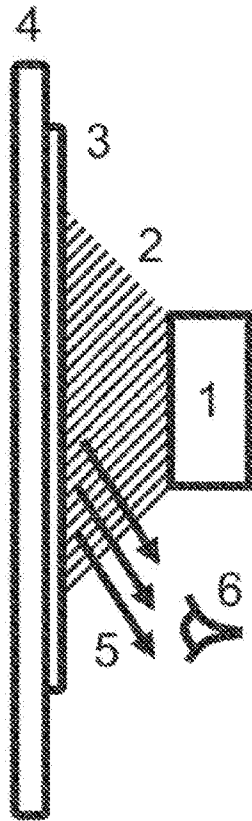


FIG. 1

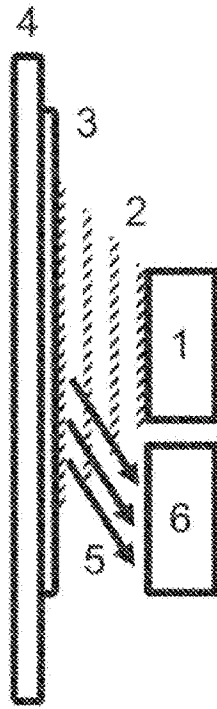


FIG. 2

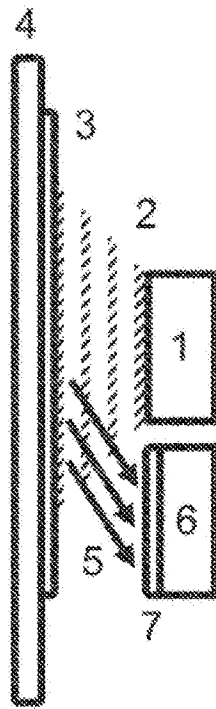


FIG. 3

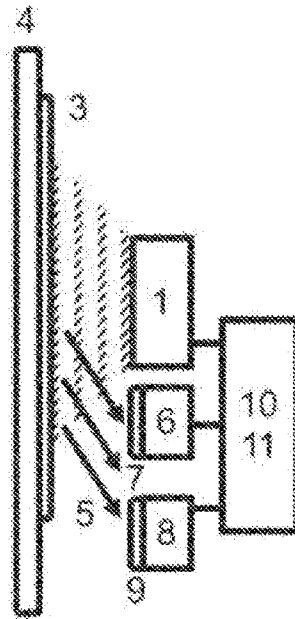


FIG. 4

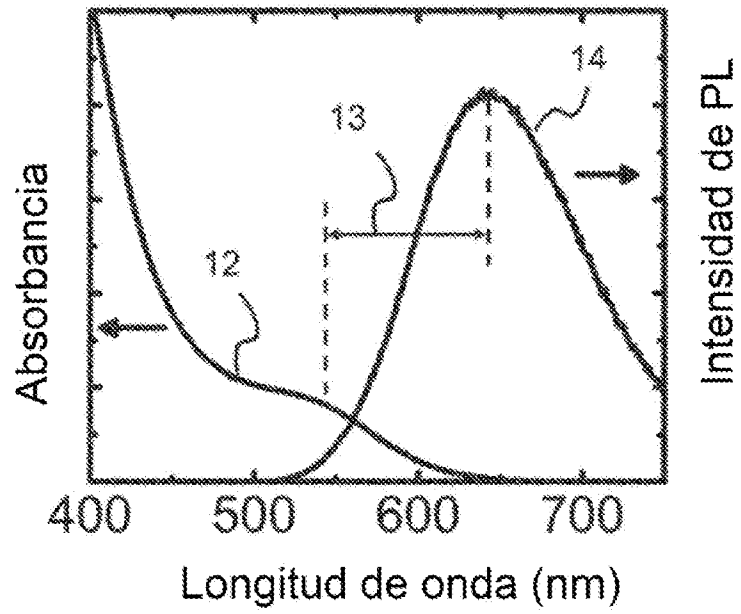


FIG. 5

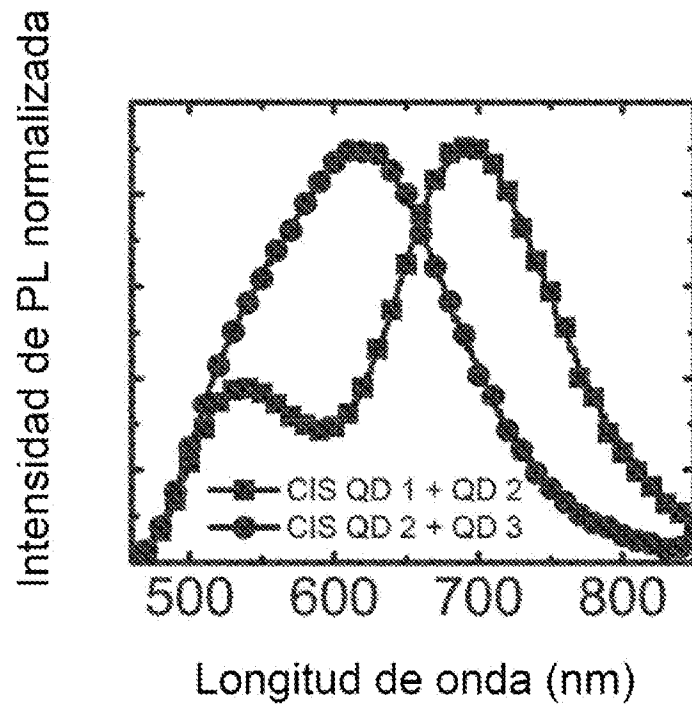


FIG. 6

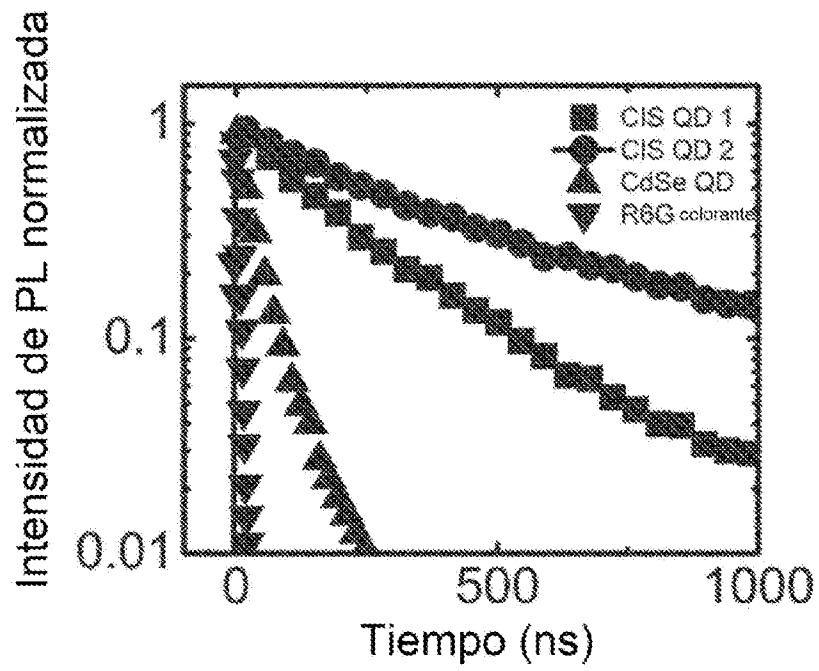


FIG. 7

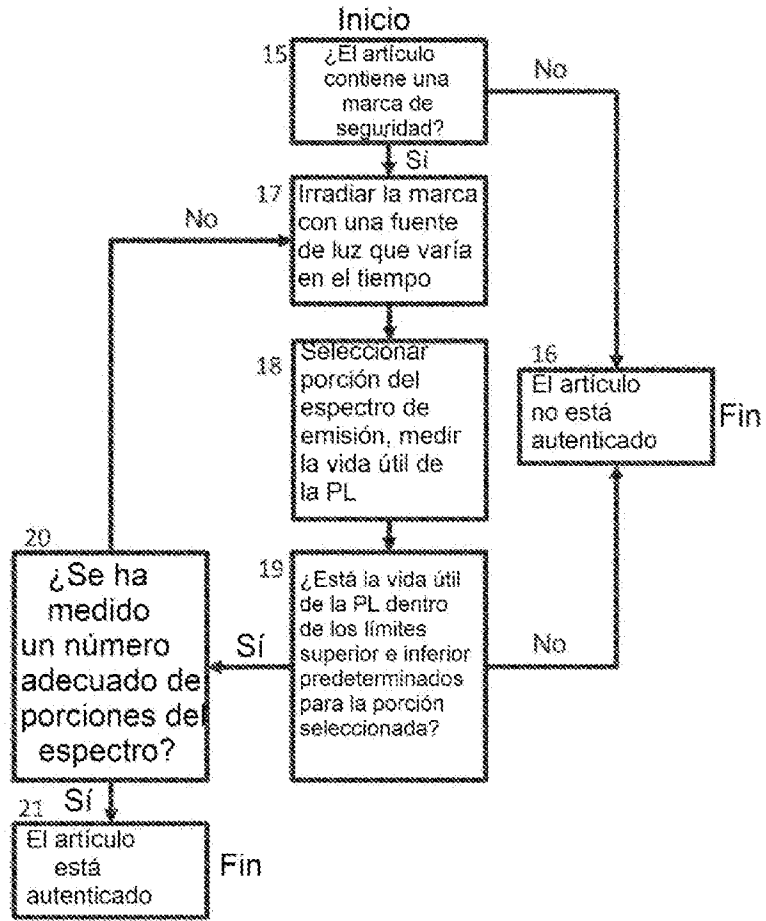


FIG. 8

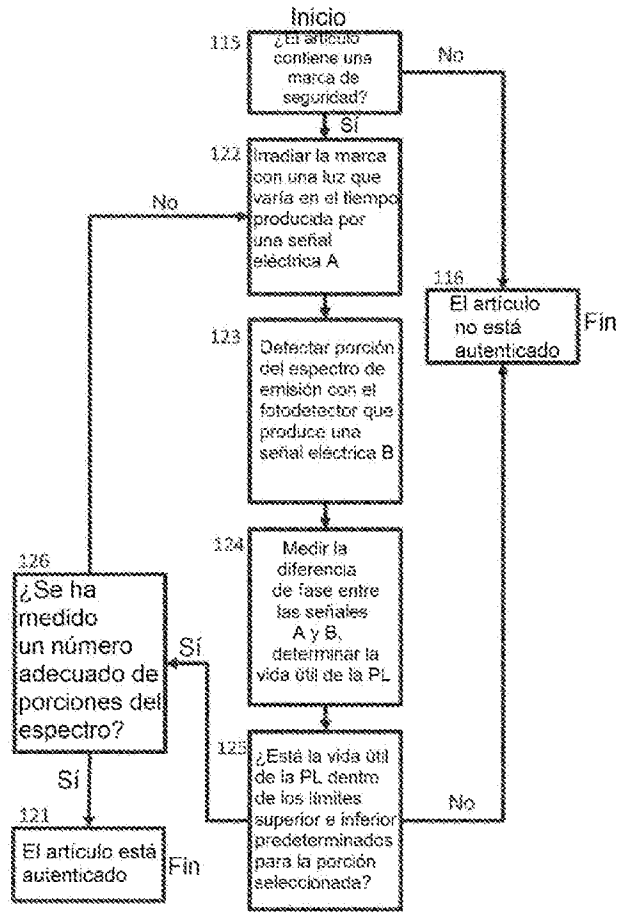


FIG. 9