

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 918 583**

21 Número de solicitud: 202130028

51 Int. Cl.:

C08G 63/199 (2006.01)

H04L 9/32 (2006.01)

G09F 3/00 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B65D 1/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

19.01.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.07.2022

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
INENTIA ARÔ, S.L. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ MANCHADO, Miguel Ángel;
VERDEJO MÁRQUEZ, Raquel;
HOYOS NÚÑEZ, Mario;
ANDRINAL LÓPEZ, Daniel;
CISNEROS DE LOS ARCOS, Ramón Ignacio y
FERNÁNDEZ BENITO, Amparo**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **AGREGADOS FLUORESCENTES DE POLI(TEREFTALATO DE CICLOHEXILENDIMETILENO),
PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USO COMO ETIQUETA FÍSICAMENTE NO CLONABLE
PARA IDENTIFICAR Y/O TRAZAR ENVASES PARA PRODUCTOS COSMÉTICOS Y/O
PERFUMES**

57 Resumen:

Agregados fluorescentes de poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno), procedimiento de obtención y uso como etiqueta físicamente no clonable para identificar y/o trazar envases para productos cosméticos y/o perfumes. La presente invención se refiere a unos agregados esféricos del poliéster termoplástico semicristalino poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) con una distribución de tamaños de entre 160 nm y 200 nm que emiten fluorescencia en el espectro del visible y que se encuentran depositados sobre un sustrato de poliéster aromático termoplástico o una poliolefina termoplástica. La presente invención además se refiere al proceso de obtención de dichos agregados y al uso de dichos como etiqueta físicamente no clonable, para identificar y/o trazar envases para productos cosméticos y/o perfumes. Por tanto, la presente invención se podría encuadrar en el área de las antifalsificaciones de envases, particularmente en el área de las antifalsificaciones de envases para productos cosméticos y/o perfumes.

ES 2 918 583 A1

DESCRIPCIÓN

**Agregados fluorescentes de poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno),
procedimiento de obtención y uso como etiqueta físicamente no clonable para
5 identificar y/o trazar envases para productos cosméticos y/o perfumes**

La presente invención se refiere a unos agregados esféricos del poliéster termoplástico
semicristalino poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) con una distribución de tamaños
de entre 160 nm y 200 nm que emiten fluorescencia en la región del espectro del visible
10 y que se encuentran depositados sobre un sustrato de poliéster aromático termoplástico
o poliolefina termoplástica. La presente invención además se refiere al proceso de
obtención de dichos agregados y al uso de dichos como etiqueta físicamente no
clonable, para identificar y/o trazar envases para productos cosméticos y/o perfumes.

15 Por tanto, la presente invención se podría encuadrar en el área de las antifalsificaciones
de envases, particularmente en el área de las antifalsificaciones de envases para
productos cosméticos y/o perfumes.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

20 Los últimos datos por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
(OCDE) revelan el crecimiento exponencial de las falsificaciones en todo el mundo. En
2018, el comercio internacional de falsificaciones y comercio pirata representaba el
2,7% del comercio mundial (comparado con el 1,9% de 2005). En total, suponen
25 aproximadamente 500 billones de euros; más o menos el equivalente al PIB de Austria.
Durante el año 2018 la falsificación y la piratería han causado pérdidas de 85.000
millones de euros y 800.000 puestos de trabajo en la Unión Europea, llegando a más
de 8.800 millones de euros y 98.500 empleos directos en España. Por lo tanto, existen
graves problemas de falsificación que amenazan la salud y la seguridad de la sociedad,
30 con importantes consecuencias económicas.

En la actualidad hay una gran variedad de envases para la cosmética y perfumería. Los
diseños obedecen al tipo de producto que contienen, haciéndolos idóneos para
conservar mejor el cosmético, para mostrar una mejor apariencia y para ser más
35 atractivos al público.

Los materiales más utilizados en los envases de cosméticos pertenecen a la familia de

los poliésteres aromáticos debido a que presentan excelentes características tales como elevada resistencia mecánica y química y transparencia, que los hace idóneos para poder almacenar los cosméticos y perfumes. En comparación con el vidrio, los materiales pertenecientes a la familia de poliésteres aromáticos son más económicos y maleables; siendo materiales muy versátiles que permiten la obtención de envases de diferentes formas y acabados. Además, debido a su bajo peso, el envase compuesto por esta familia de poliésteres aromáticos es fácil y económico de transportar y, a su vez, cumple con el sistema de recogida y reciclado de forma eficaz.

10 Hablar de trazabilidad de cosméticos y perfumes, es hablar de seguridad. Para lograr una protección adecuada de un producto (en este caso un envase) es necesaria una buena trazabilidad desde el origen hasta el consumidor, de tal forma que asegure que el producto (envase) no es una falsificación, que está en buenas condiciones y que no es dañino para la salud, es decir, que cumple con los requisitos legales para su puesta en el mercado. Además, el control de las marcas mediante trazabilidad de productos de cosméticos y perfumes, es imprescindible para evitar pérdidas económicas y una pérdida de imagen de la marca.

20 Por tanto, es necesario desarrollar sistemas indetectables en la lucha contra la falsificación, particularmente contra la falsificación de envases de cosméticos y perfumes.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25 Incorporar etiquetas antifalsificación en los productos que posean funciones físicamente no clonables (PUF) es una solución prometedora para su autenticación. Las funciones físicamente no clonables (PUF) son patrones físicos aleatorios únicos de etiquetado que no se pueden copiar y deben fabricarse mediante un proceso estocástico que, si se lee con una herramienta analítica adecuada, puede grabarse y almacenarse. La presente invención se refiere a la incorporación de marcadores fluorescentes que emiten en la región del espectro del visible como etiqueta físicamente no clonable de envases de productos cosméticos y/o perfumes, es decir, para lograr la trazabilidad/identificación de dichos envases.

35 Concretamente, el primer aspecto de la presente invención se refiere a unos agregados

esféricos transparentes depositados sobre un sustrato que comprende poliéster aromático termoplástico o poliolefina termoplástica (a partir de aquí los agregados de la invención) caracterizados por

- 5 • estar compuestos del poliéster termoplástico semicristalino poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno)
- tener al menos una distribución de tamaños de entre 160 nm y 200 nm
- y emitir fluorescencia en la región del espectro del visible correspondiente a unas longitudes de onda de entre 380 nm y 526 nm (azul), 493 nm y 585 nm (verde) y entre 585 nm y 710 nm (rojo), cuando se irradia a longitudes de onda de
10 excitación seleccionadas de entre 405 nm, 488 nm y 561 nm, respectivamente.

En la presente invención el sustrato comprende o consiste en poliéster aromático termoplástico o poliolefina termoplástica. La palabra "comprende" se refiere aquí a sustratos de poliéster aromático termoplástico, sustratos de poliolefina termoplástica o
15 sustratos de sus respectivos derivados. Sus variantes además no pretenden excluir otros aditivos o ingredientes.

En un segundo aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de los agregados de la presente invención (a partir de aquí el procedimiento de la
20 invención), caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) disolver poliéster termoplástico semicristalino de poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) en forma de granza,
- b) verter la disolución obtenida en la etapa (a) sobre una disolución de metanol que se encuentra a temperatura ambiente bajo agitación magnética,
- 25 c) recoger el precipitado formado en la etapa (b) mediante filtración utilizando una membrana de tamaño de poro de entre 0,2 μm y 0,5 μm ,
- d) lavar y secar las partículas obtenidas en la etapa (c),
- e) dispersar las partículas obtenidas en la etapa (d) en etanol, donde la concentración de las partículas en la dispersión es de entre 0,001 g/L y 1 g/L, y
30 f) depositar la dispersión obtenida en la etapa (e) sobre un sustrato que comprende poliéster aromático termoplástico o poliolefina termoplástica.

La etapa (a) del procedimiento de la invención se refiere la disolución de poliéster termoplástico semicristalino poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) en forma de
35 granza. Ejemplos de disolventes que se pueden utilizar en esta etapa (a) son

- dimetilsulfoxido (DMSO),
- ácidos seleccionados de la lista que consiste en trifluoroacético (TFA), ácido tricloroacético (TCA) o la combinación de los mismos,
- 5 • una combinación de cloroformo y ácidos seleccionados de la lista que consiste en trifluoroacético (TFA), ácido tricloroacético (TCA) o la combinación de los mismos,
- dimetilformamida (DMF),
- una combinación de dimetilformamida (DMF) y ácidos seleccionados de la lista que consiste en trifluoroacético (TFA), ácido tricloroacético (TCA) o la
- 10 combinación de los mismos,
- 1,1,1, 3, 3, 3-hexafluoro-2-propanol, y
- clorofenoles seleccionado de entre 2-clorofenol y 4-clorofenol.

La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa (a) del procedimiento viene determinada por el disolvente utilizado. Por ejemplo, para los ácidos y sus combinaciones, los rangos de temperatura preferentes son los correspondientes a la temperatura ambiente, de entre 18 °C y 27 °C; para el DMSO, sin embargo, el rango de temperaturas es superior, de entre temperatura ambiente (de entre 18 °C y 27 °C) y 260 °C.

20 La disolución obtenida en la etapa (a) se vierte sobre una disolución de metanol que se encuentra a una temperatura ambiente y bajo agitación magnética, formando un precipitado. Dicho precipitado se recoge mediante filtración utilizando una membrana de tamaño de poro de entre 0,2 µm y 0,5 µm en la etapa (c), separando de este modo las partículas de tamaño superior al tamaño de poro de la membrana.

25 En la etapa (d), las partículas obtenidas en la etapa (c) se lavan a la temperatura ambiente (de entre 18 °C y 27 °C) y se secan. El secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (de entre 18 °C y 27 °C) en largos periodos de tiempo de hasta 72 h o a vacío, donde se reducen los periodos de tiempo a un valor por debajo de las

30 12 h. La temperatura máxima a la que se puede llevar a cabo el secado, es la temperatura de ebullición del metanol, de 65 °C, con o sin vacío.

La etapa (e) se refiere a la dispersión de las partículas obtenidas en la etapa (d) en etanol, donde la concentración de las partículas en la dispersión es de entre 0,001 g/L

35 y 1 g/L, y, la etapa (f) a la deposición de la dispersión obtenida en la etapa (e) sobre un

sustrato que comprende poliéster aromático termoplástico o poliolefina termoplástica.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la deposición sobre un sustrato que comprende poliéster aromático termoplástico o poliolefina termoplástica de la etapa (f) se lleva a cabo a cabo mediante la técnica de pulverización con aerógrafo, la técnica de recubrimiento de varilla, la técnica de recubrimiento por centrifugación, la técnica de recubrimiento por ranura, la técnica de impresión por chorro de tinta, la técnica de recubrimiento por goteo, la técnica de termoimpresión electrónica o la técnica de etiquetado en el molde.

10

En un tercer aspecto la presente invención se refiere al uso (a partir de aquí el uso de la invención) de

- los agregados de la presente invención como etiqueta físicamente no clonable, para identificar y/o trazar envases transparentes para productos cosméticos y/o perfumes

15

- de poliéster aromático termoplástico seleccionado de la lista que consiste en poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) o tereftalato de polietileno
- o de poliolefina termoplástica seleccionada de la lista que consiste en polipropileno y polietileno,

20

donde los agregados de la invención

- están embebidos en el envase, y/o
- están depositados sobre una superficie exterior y/o interior del envase

Cabe señalar que la introducción de los agregados de la invención en un envase transparente para productos cosméticos y/o perfumes

25

- de poliéster aromático termoplástico seleccionado la lista que consiste en poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) o tereftalato de polietileno
- o de poliolefina termoplástica seleccionada de la lista que consiste en polipropileno y polietileno,

30

no interfiere en la transparencia de dicho envase. El envase que incorpora dichos agregados es transparente, es decir, la incorporación de los agregados en el envase no es detectable visualmente.

En una realización preferida del uso de la invención, dicho uso se refiere al uso de

35

- los agregados de la presente invención

para identificar y/o trazar envases transparentes para productos cosméticos y/o perfumes

- de polipropileno o poliéster aromático termoplástico seleccionado de entre poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno), o tereftalato de polietileno y sus derivados,
- o de poliolefina termoplástica seleccionada de la lista que consiste en polipropileno, polietileno y sus derivados,

donde los agregados

- están embebidos en el envase, y
- están depositados sobre una superficie exterior y/o interior del envase,

y donde el porcentaje en peso de la pluralidad de agregados es menor del 1 % en el envase.

Que los agregados de la invención puedan estar embebidos en el envase, y, a su vez, depositados sobre una superficie exterior y/o interior del envase, supone una ventaja puesto que, al poseer dichos agregados un alto rendimiento cuántico que conlleva una alta fotoluminiscencia, pueden alojarse en el interior del material constituyente del envase sin perder eficiencia en la detección, y evitando además el contacto con los agentes oxidantes del exterior o los diferentes pH del interior al entrar en contacto con el producto.

- La presencia superficial de los agregados de la invención en el envase facilita su procesado a nivel industrial, así como los límites de detección a la hora del reconocimiento y análisis de su emisión fotoluminiscente durante la codificación de señal y el protocolo de trazabilidad.

- La presencia de los agregados de la invención en el interior del envase permite desarrollar un sistema complejo de codificación de señal ayudándose de algunas de las propiedades o funcionalidades del fluido existente en el interior del envase y emitiendo la señal fotoluminiscente que permite su detección y codificación específica en forma de un patrón no clonable como nuevo sistema de trazabilidad y seguridad.

Para la identificación y/o la trazabilidad de los agregados de la invención que son fluorescentes, es decir, que emiten fluorescencia en la región del espectro del visible

correspondiente a unas longitudes de onda de entre 380 nm y 526 nm (azul), 493 nm y 585 nm (verde) y entre 585 nm y 710 nm (rojo), cuando se excitan a longitudes de onda de excitación seleccionadas de entre 405 nm, 488 nm y 561 nm, respectivamente, se pueden utilizar técnicas espectroscópicas tradicionales como son la absorción UV-vis, fluorimetría o infrarrojo. Con estas técnicas se puede conocer tanto las longitudes de onda de absorción/emisión como su intensidad.

Algunas técnicas de detección de especies fluorescentes permiten el cálculo del tiempo de vida útil de fluorescencia que permite determinar con mayor precisión la especie emisora y a su vez, el tiempo de decaimiento de fluorescencia o vida útil. La técnica de recuento de fotones individuales correlacionado con el tiempo (en inglés "*Time-correlated single-photon counting*" (TCSPC)) es una técnica que puede ser utilizada de manera sencilla para la identificación de los agregados fluorescentes de la invención. Más concretamente, un contador de fotones electrónico de alta velocidad con resolución de varios píxeles capaz de detectar luz a niveles extremadamente bajos, proporciona unas excelentes características para el recuento de fotones con el máximo rendimiento. El reducido tamaño del tubo intensificador (8-18 mm), su inmunidad a campos magnéticos hasta 3 Teslas, su rápido tiempo de transferencia (40 ps), y la posibilidad de acoplar un fotocátodo, lo hacen una herramienta óptima para la trazabilidad/identificación del envase.

Otra técnica de detección de la fluorescencia de los agregados de la invención podría ser la espectroscopia de fotólisis flash que utiliza como detectores fotodiodos de silicio.

El porcentaje en peso de los agregados de la invención en el envase es menor del 1 %. La introducción de los agregados de la invención no influye en las propiedades de resistencia química del envase, puesto que su proporción es minoritaria.

En una realización más preferida del uso de la invención, el envase es de poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno). Que la composición del envase y la composición de los agregados de la invención sea la misma supone una ventaja, puesto que se facilita el reciclado; se evitan procesos de extracción o separación previos de los agregados al proceso de reciclado, como sucede con aditivos o cargas fluorescentes que difieren de la composición del envase.

La técnica multicapa utiliza diferentes láminas del poliéster aromático termoplástico o

una poliolefina termoplástica para formar un envase, poniendo entre ellas un adhesivo y creando así una estructura tipo sándwich. Dichas láminas luego pueden ser conformadas para darles el diseño que se quiera. En otra realización preferida del uso de la presente invención, los agregados de la invención que se encuentran depositados sobre una lámina sustrato de poliéster aromático termoplástico o una poliolefina termoplástica quedan embebidos en el envase mediante técnicas multicapa. Que los agregados de la invención estén embebidos en el envase supone una ventaja puesto que se asegura la no interacción con el producto cosmético o perfume, y la imposibilidad de desprenderse.

10

Los agregados de la invención están depositados sobre una superficie exterior o interior del envase

15

- de poliéster aromático termoplástico seleccionado de la lista que consiste en poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno), tereftalato de polietileno y sus derivados,
- o de poliolefina termoplástica seleccionada de la lista que consiste en polipropileno, polietileno y sus derivados,

mediante técnicas de pulverización.

20

Los agregados de la invención pueden depositarse sobre una superficie exterior o interior del envase a nivel industrial mediante técnicas de pulverización. Por lo que, en otra realización preferida del uso de la presente invención, los agregados de la invención están depositados sobre una superficie exterior o interior mediante la técnica de pulverizado con aerógrafo (en inglés *"spray-coating"*), la técnica de recubrimiento de varilla (en inglés *"bar-coating"*), la técnica de recubrimiento por centrifugación (en inglés *"spin-coating"*), la técnica de recubrimiento por ranura (en inglés *"slot-die"*), la técnica de impresión por chorro de tinta (en inglés *"inkjet printing"*), la técnica de recubrimiento por goteo (en inglés *"drop coating"*) y la técnica de termoimpresión electrónica.

25

30

Otra técnica para que los agregados de la invención queden sobre la superficie exterior o interior del envase sería la técnica de etiquetado en el molde (en inglés *"in-moulding labelling"*) que consiste en depositar los agregados de la invención previamente en el interior de un molde mediante pulverizado (deposición aleatoria) o mediante impresión por chorro de tinta (deposición controlada) y posteriormente añadir

35

- poliéster aromático termoplástico seleccionado de la lista que consiste en

poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno), tereftalato de polietileno y sus derivados

- o poliolefina termoplástica seleccionada de la lista que consiste en polipropileno, polietileno y sus derivados,

5 es estado fundido en el interior del molde. Durante el proceso de enfriamiento y endurecimiento del poliéster, los agregados de la invención se disponen en la superficie externa y/o interna del envase dependiendo de si la conformación del envase se lleva a cabo como una pieza única, o bien como una pieza compuesta de partes. Esta técnica de etiquetado en el molde es ventajosa puesto que permite desarrollar un sistema de
10 seguridad doble disponiendo los agregados tanto por la cara externa como por la interna. Cabe señalar que la técnica de etiquetado en el molde se puede utilizar conjuntamente en procesos de moldeo por inyección, inyección soplado o termoconformado. Por lo que, en otra realización preferida del uso de la invención, los agregados de la invención están depositados sobre una superficie interior y exterior del
15 envase mediante la técnica de etiquetado en el molde.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se
20 desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

25

FIG. 1 Espectros de espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR) del polímero PCT y de las nanopartículas de PCT.

FIG. 2. Curvas calorimetría diferencial de barrido (DSC) del polímero PCT; y de las
30 nanopartículas de PCT.

FIG. 3. Espectros de UV-vis y PL ($\lambda_{exc.} = 385$ nm) en cloroformo (a); y espectros PL a diferentes longitudes de onda de excitación en cloroformo (b).

35 **FIG. 4.** Micrografías SEM de las películas del polímero PCT (a) y de las nanopartículas

de PCT procesadas en etanol (1 g/L) (b y c). Las micrografías corresponden a magnificaciones entre x50 y x8000. La gráfica muestra el histograma del tamaño de las nanopartículas de PCT mostradas en las micrografías (d).

5 **FIG. 5.** Imágenes obtenidas por microscopia de fluorescencia confocal para (a) película del polímero PCT sin excitación o de campo claro (DIC); (b) película del polímero PCT con agregados de PCT que emiten fluorescencia en la región del espectro visible del azul, verde y rojo cuando se utiliza una longitud de onda de excitación de 405 nm (c), 488 nm (d) y 561 nm (e), respectivamente.

10

FIG. 6. Imágenes obtenidas por microscopia de fluorescencia confocal correspondientes a una longitud de onda de excitación de 405 nm, resultando: ausencia de emisión de fluorescencia en la película del polímero PCT (a), una emisión de fluorescencia azul si se excita directamente sobre los agregados de PCT (b), y a través de la película del polímero PCT (c).

15

FIG. 7. Película de PCT (izquierda); película de PCT con agregados de PCT (derecha).

EJEMPLOS

20

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Método de preparación

25

Se preparan partículas mediante técnicas de reprecipitación. Para ello se disuelve 1 gramo del poliéster termoplástico semi-cristalino poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) (PCT) en forma de granza (Eastman AN014) en 50 mililitros de dimetilsulfóxido (DMSO) a 190 °C y se deja bajo agitación magnética durante 1 hora. A continuación, la disolución caliente se vierte lentamente en un vaso de precipitados que contiene 500 mililitros de metanol a temperatura ambiente bajo fuerte agitación magnética. El precipitado de color blanco se recoge utilizando una membrana de filtración de nylon 66 de 0,45 µm de tamaño de poro, se lava con 250 mililitros de metanol y se seca a vacío a temperatura ambiente durante 12 horas.

35

Caracterización de las partículas de PCT

Para realizar el estudio cualitativo a nivel composicional de las partículas de PCT preparadas se ha utilizado espectroscopía infrarroja (ATR) empleando un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, Perkin Elmer Spectrum One, realizando
5 barridos desde 400 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} . En la FIG. 1 aparecen identificadas las bandas de vibración de los grupos químicos pertenecientes a la cadena polimérica del PCT. Además, en la FIG. 1 se muestra el espectro infrarrojo del polímero PCT en forma de granza proporcionado por la industria (Estar™ Copolyester AN014 de la empresa Eastman Chemical Company), donde se puede
10 observar que las bandas de vibración son las mismas.

Las propiedades térmicas de las partículas de PCT se han estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con un calorímetro Netzsch DSC 214 con portamuestras y tapas de aluminio estandarizadas. Las muestras (5-10 mg) se
15 analizaron en atmósfera de N_2 desde 0 °C a 290 °C , a una velocidad de 10 °C/min , como se muestra en la FIG. 2. Las medidas se han realizado calentando desde los 0 °C hasta los 290 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min . Primero se baja la temperatura a 0 °C , luego se hace el primer calentamiento hasta los 290 °C el cual permite eliminar el historial térmico del material. Posteriormente, se vuelve a bajar la
20 temperatura a 0 °C y se vuelve a calentar hasta 290 °C .

De las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) obtenidas se obtienen valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de $78\text{-}79\text{ °C}$ y de temperatura de fusión (T_f) de 225 °C .

25

Comparando los resultados obtenidos para las partículas PCT con el polímero PCT en granza se concluye que los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) son casi idénticos y que la temperatura de fusión es 4 °C más baja para las partículas de PCT (225 °C) siendo 229 °C para el polímero PCT en granza.

30

Los valores obtenidos no representan ningún inconveniente a nivel industrial a la hora del tratamiento de las nanopartículas con el polímero PCT en fundido como se explica más en detalle en las técnicas de procesado de tipo *in-moulding*.

35 Las propiedades foto-físicas de las partículas de PCT sintetizadas se han analizado

mediante espectroscopias de UV-visible (UV-vis) y fluorescencia (PL) (FIG. 3).

De los espectros obtenidos por espectroscopia de fluorescencia excitando las nanopartículas a diferentes longitudes de onda, se observa el desplazamiento
5 batocrómico (hacia mayores longitudes de onda) de la banda de emisión debido a la aparición de nuevas especies activas en fluorescencia debido al estado de agregación inducido de las nanopartículas de PCT.

Deposición de las partículas de PCT sobre una lámina de PCT

10

A continuación, se dispersa 1 gramo de partículas de PCT en 1 litro de etanol en un baño de ultrasonidos Elmasonic S40H a temperatura ambiente durante 5 minutos. La dispersión se deposita mediante pulverizado en una sola cara de una película de PCT dejándose evaporar el disolvente durante al menos 12 horas, obteniéndose unos
15 agregados de PCT que se encuentran depositados sobre la película de PCT.

La geometría y tamaños de dichos agregados de PCT se estudian por microscopía electrónica de barrido ambiental (SEM), así como por difracción por dispersión de luz (DLS) en un equipo Malvern ZetasizerNano-ZS90. Los estudios realizados nos han
20 permitido observar una morfología de los agregados de tipo esférico, en el rango de los nanómetros (160-200 nm), aunque de manera aislada se pueden también encontrar algunos agregados de orden micrométrico.

En la FIG. 4 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de las nanopartículas de
25 PCT pulverizadas sobre una película del mismo material (PCT) utilizando etanol como disolvente.

Una vez depositadas las partículas de PCT sobre una película de PCT mediante recubrimiento por pulverizado utilizando un aerógrafo se han estudiado las propiedades
30 foto-físicas de los agregados obtenidos mediante microscopía confocal de fluorescencia (FIG. 5).

De las imágenes que aparecen en la FIG. 5 se pueden destacar dos resultados principalmente:

35

i) la ausencia total de fluorescencia por parte de la película de PCT cuya medida se ha realizado medida en zonas de la película que no comprenden agregados PCT, y;

5 ii) dependiendo de la longitud de onda de excitación, los agregados de PCT depositados sobre la película de PCT emiten en diferentes zonas del espectro del visible. Utilizando longitudes de excitación de 405, 488 y 561 nm, se recogen emisiones en el azul, verde y rojo, respectivamente.

10 La dependencia de la luminiscencia del envase se ha estudiado también en función de la cara por donde se lleva a cabo la irradiación; es decir, irradiando directamente los agregados o por la cara opuesta, irradiando los agregados a través de la película del polímero PCT (FIG. 6). Como resultado del experimento se ha observado la misma respuesta de luminiscencia irradiando por ambas caras.

15 La introducción de los agregados de PCT mantiene la propia transparencia de la película PCT, resultando en un sistema que no se detectaría visualmente (FIG. 7). Además, al tener la misma composición y estar los agregados en un porcentaje en peso menor del 1%, se mantienen las propiedades de resistencia química de la lámina.

20

REIVINDICACIONES

1. Agregados esféricos transparentes depositados sobre un sustrato que comprende un poliéster aromático termoplástico o una poliolefina termoplástica caracterizados por

5

- estar compuestos del poliéster termoplástico semicristalino poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno),
- tener al menos una distribución de tamaños de entre 160 nm y 200 nm,
- y emitir fluorescencia en la región del espectro del visible correspondiente a unas

10

y 710 nm, cuando se excitan a longitudes de onda de excitación seleccionadas de entre 405 nm, 488 nm y 561 nm, respectivamente.

2. Un procedimiento de obtención de los agregados esféricos transparentes sobre un sustrato que comprende poliéster aromático termoplástico o una poliolefina

15

termoplástica según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) disolver poliéster termoplástico semi-cristalino de poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno) en forma de grana,

b) verter la disolución obtenida en la etapa (a) sobre una disolución de metanol

20

que se encuentra a temperatura ambiente bajo agitación magnética,

c) recoger el precipitado formado en la etapa (b) mediante filtración utilizando una membrana de tamaño de poro de entre 0,2 μm y 0,5 μm ,

d) lavar y secar las partículas obtenidas en la etapa (c),

e) dispersar las partículas obtenidas en la etapa (d) en etanol, donde la

25

concentración de las partículas en la dispersión es de entre 0,001 g/L y 1 g/L, y

f) depositar la dispersión obtenida en la etapa (e) sobre un sustrato que comprende poliéster aromático termoplástico o poliolefina termoplástica.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, donde la deposición sobre un sustrato que

30

comprende poliéster aromático termoplástico o poliolefina termoplástica de la etapa (f) se lleva a cabo a cabo mediante la técnica de pulverización con aerógrafo, la técnica de recubrimiento de varilla, la técnica de recubrimiento por centrifugación, la técnica de recubrimiento por ranura, la técnica de impresión por chorro de tinta, la técnica de recubrimiento por goteo, la técnica de termoimpresión electrónica o la técnica de

35

etiquetado en el molde.

4. Uso de

- una pluralidad de agregados esféricos transparentes según la reivindicación 1, como etiqueta físicamente no clonable, para identificar y/o trazar envases transparentes para productos cosméticos y/o perfumes

5

- de poliéster aromático termoplástico seleccionado de la lista que consiste en poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno), tereftalato de polietileno y sus derivados

10

- o de poliolefina termoplástica seleccionada de la lista que consiste en polipropileno, polietileno y sus derivados,

donde dicha pluralidad de agregados

- están embebidos en el envase, y/o

- están depositados sobre una superficie exterior y/o interior del envase

y donde el porcentaje en peso de la pluralidad de agregados es menor del 1 % en el envase.

15

5. Uso según la reivindicación 4, donde el envase es de poli(tereftalato de ciclohexilendimetileno).

20

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, donde la pluralidad de agregados esféricos transparentes está embebida en el envase mediante técnicas multicapa.

25

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, donde la pluralidad de agregados esféricos transparentes está depositada sobre una superficie exterior o interior del envase mediante la técnica de pulverización con aerógrafo, la técnica de recubrimiento de varilla, la técnica de recubrimiento por centrifugación, la técnica de recubrimiento por ranura, la técnica de impresión por chorro de tinta, la técnica de recubrimiento por goteo, la técnica de termoimpresión electrónica o la técnica de etiquetado en el molde.

30

8. Uso según la reivindicación 7, donde la pluralidad de agregados esféricos transparentes está depositada sobre una superficie interior y exterior del envase mediante la técnica de etiquetado en el molde.

FIG. 1

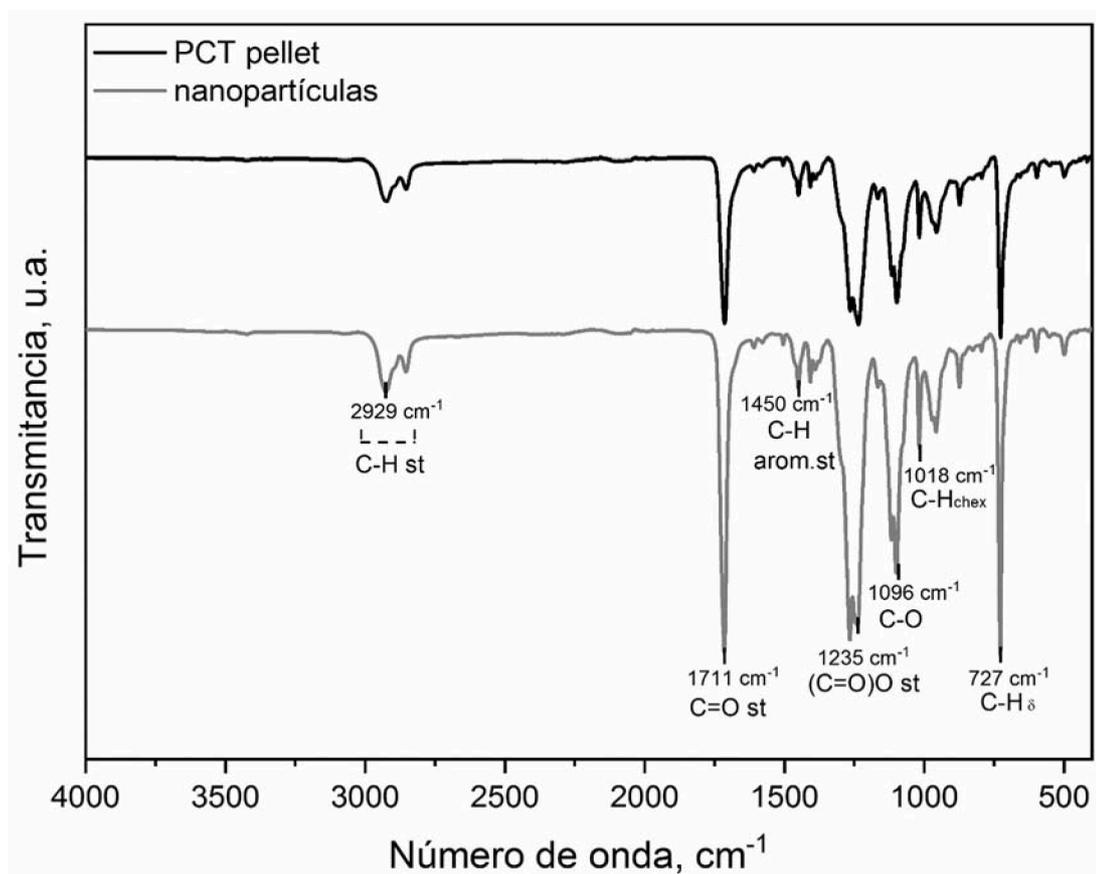


FIG. 2

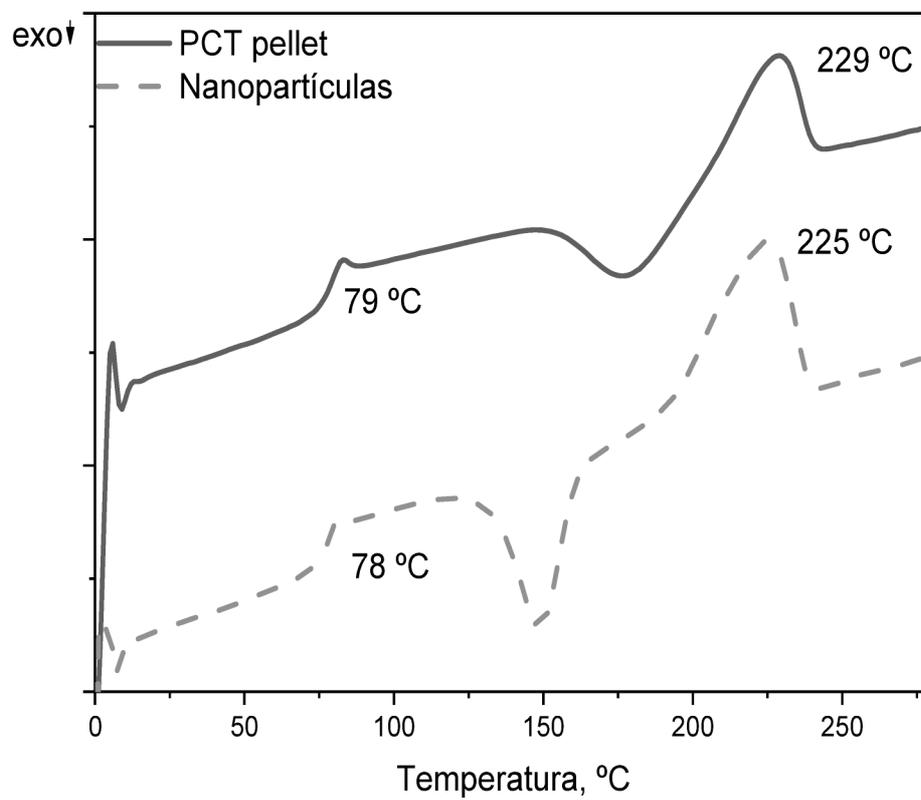


FIG. 3

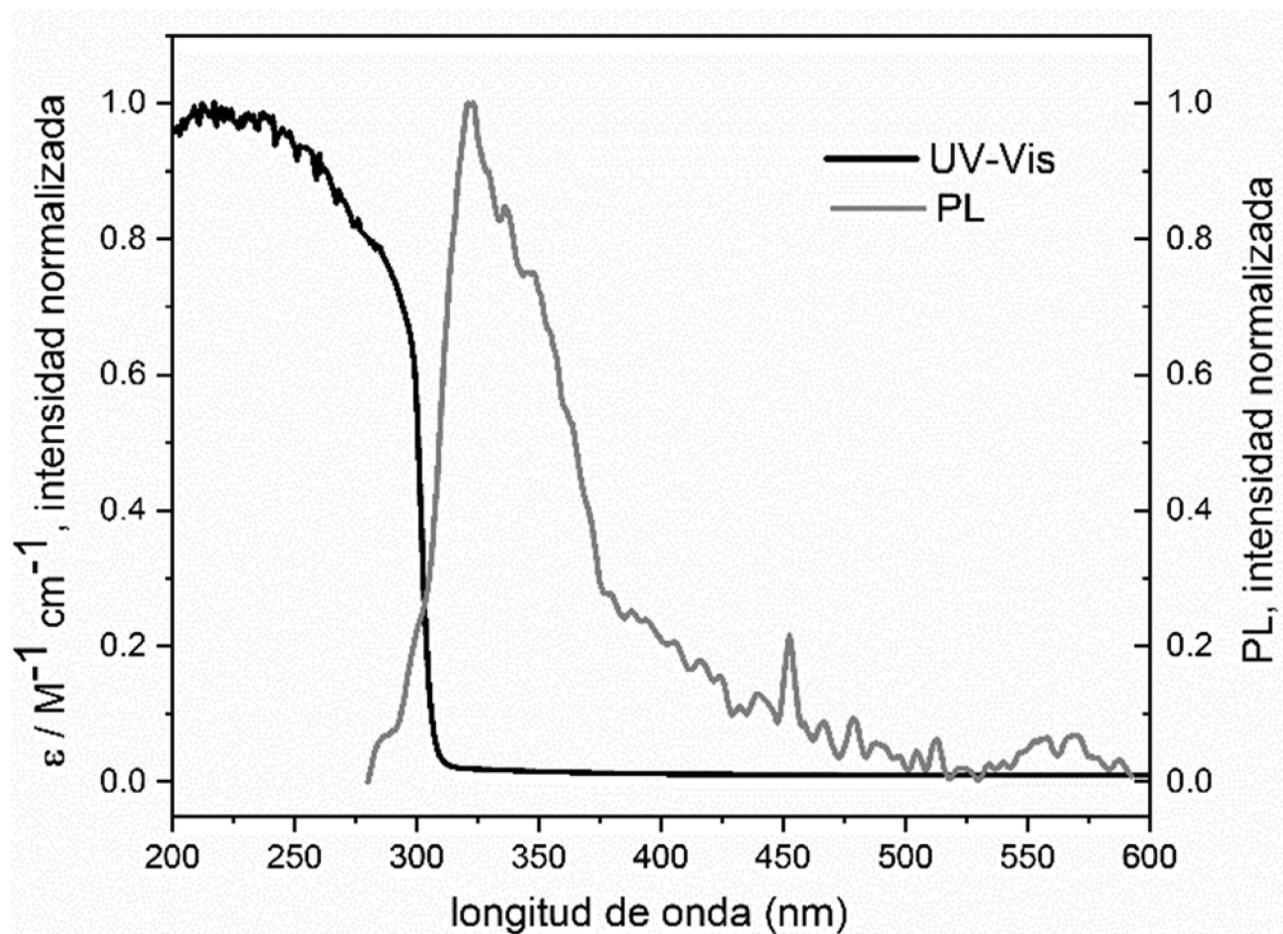


FIG. 3 Cont.

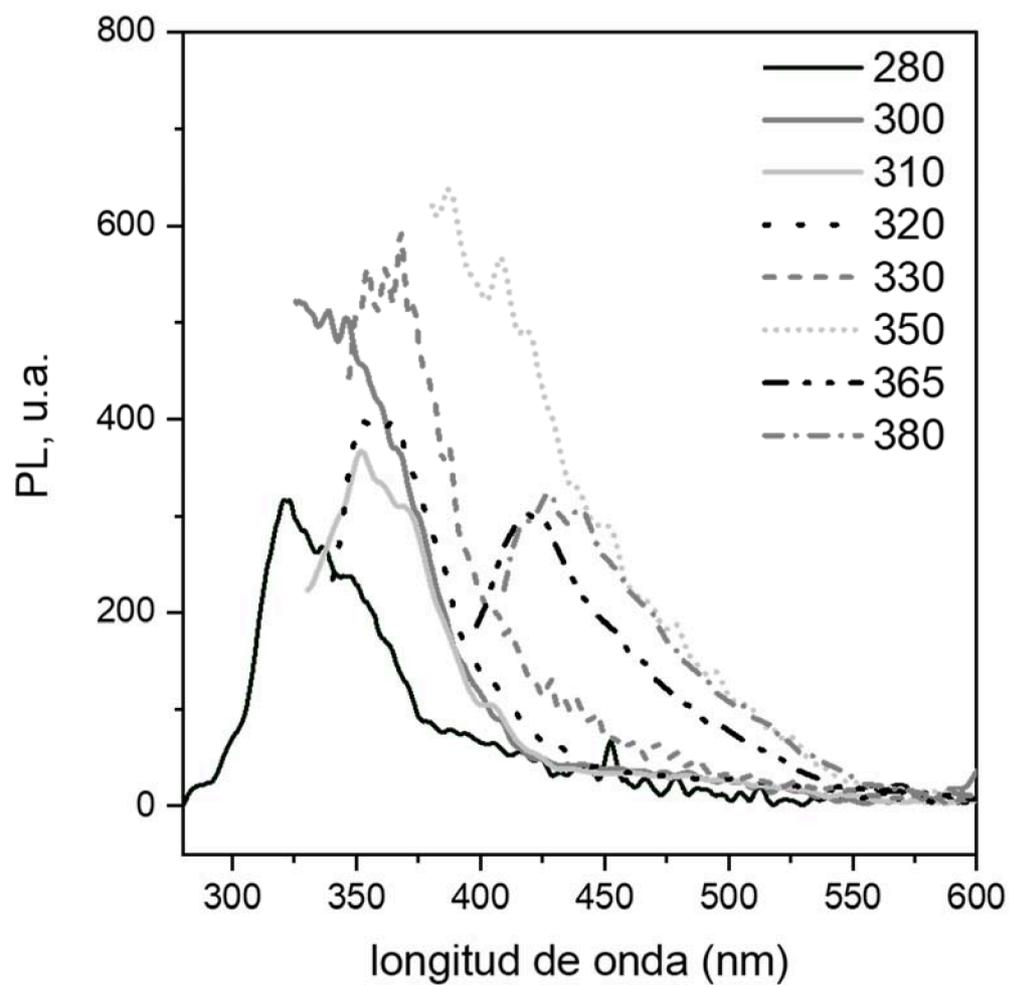


FIG. 4

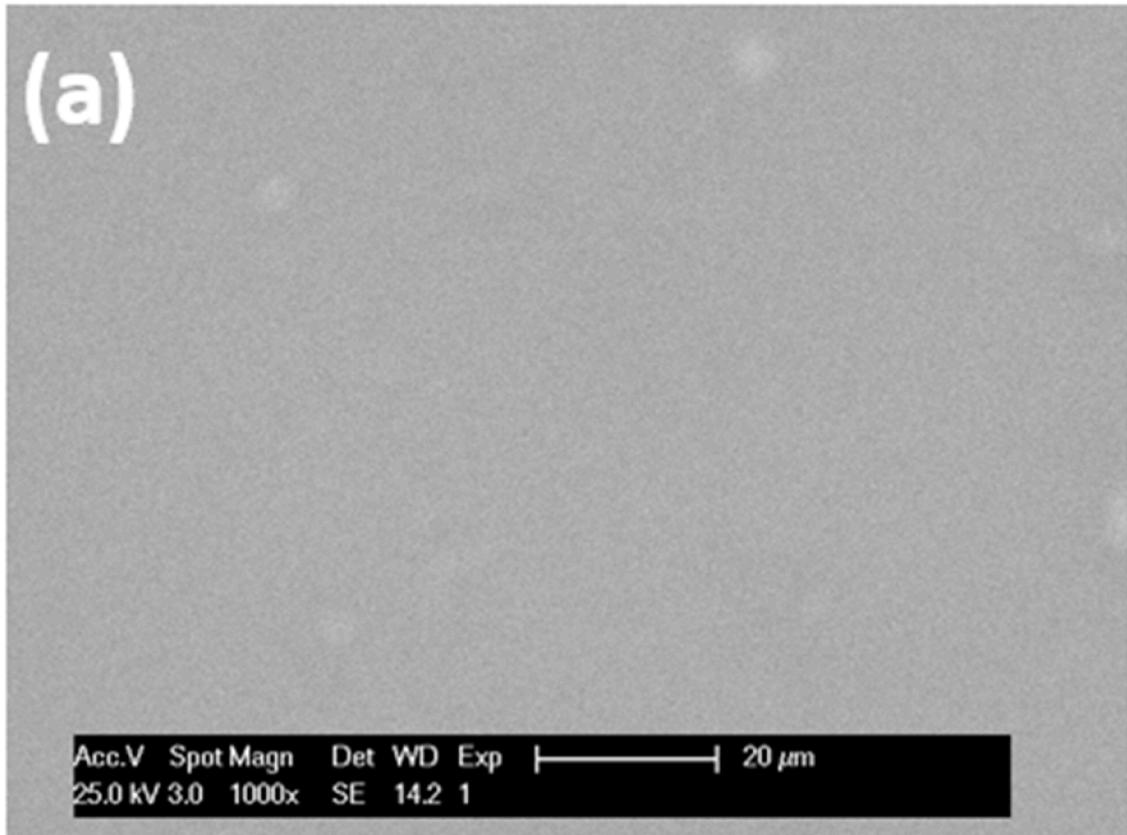


FIG. 4 Cont.

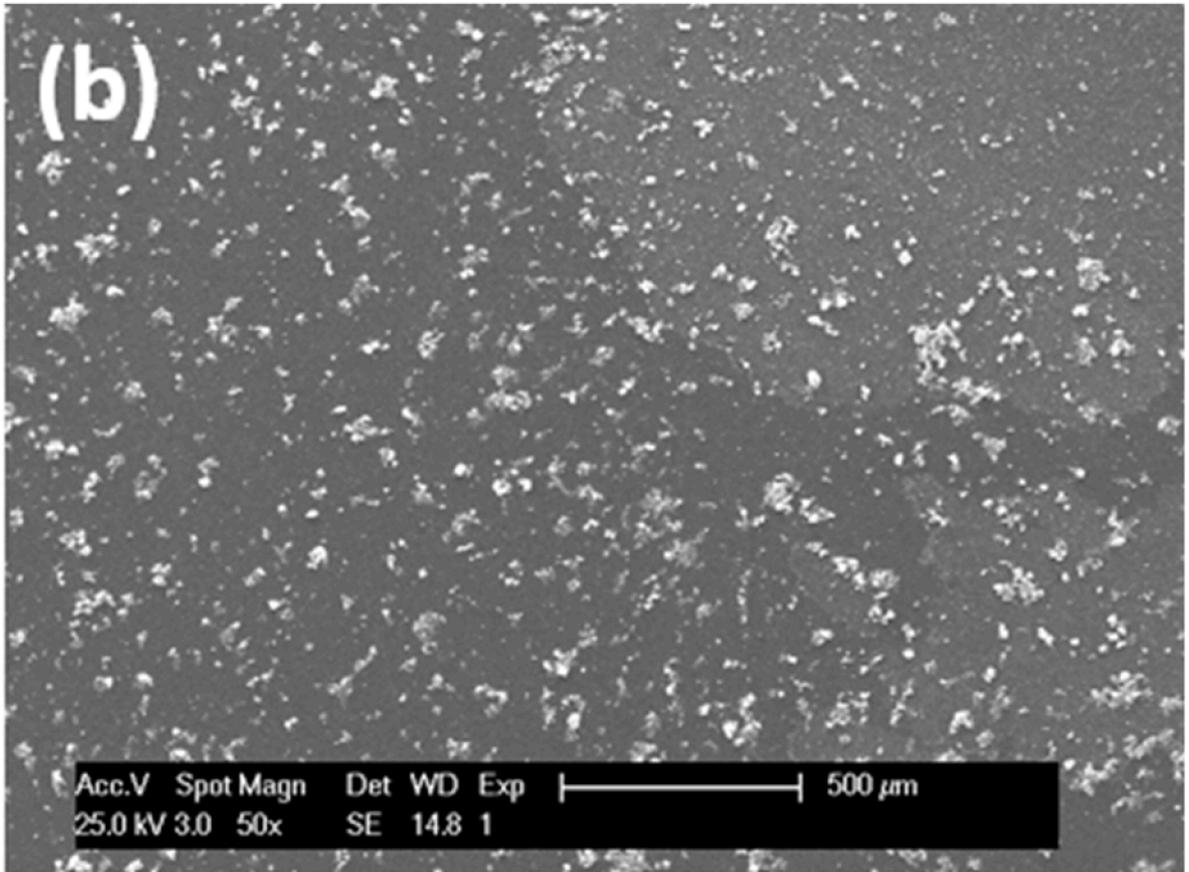


FIG. 4 Cont.

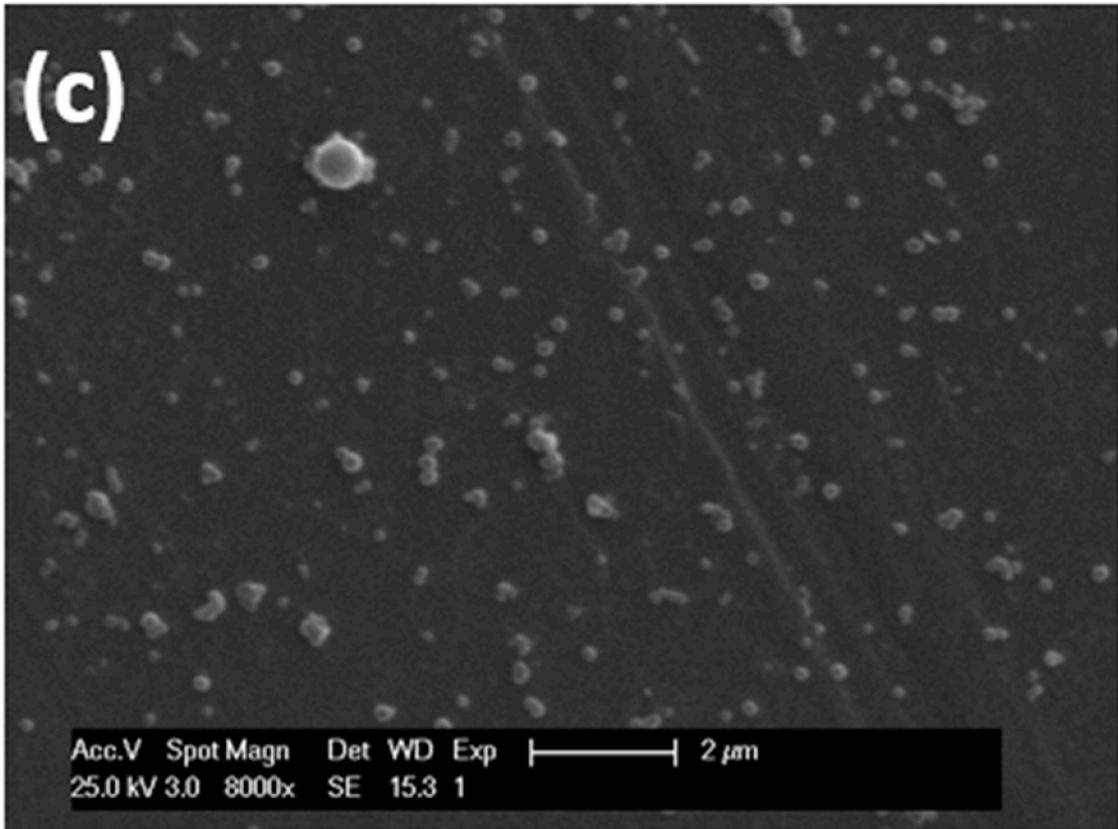


FIG. 4 Cont.

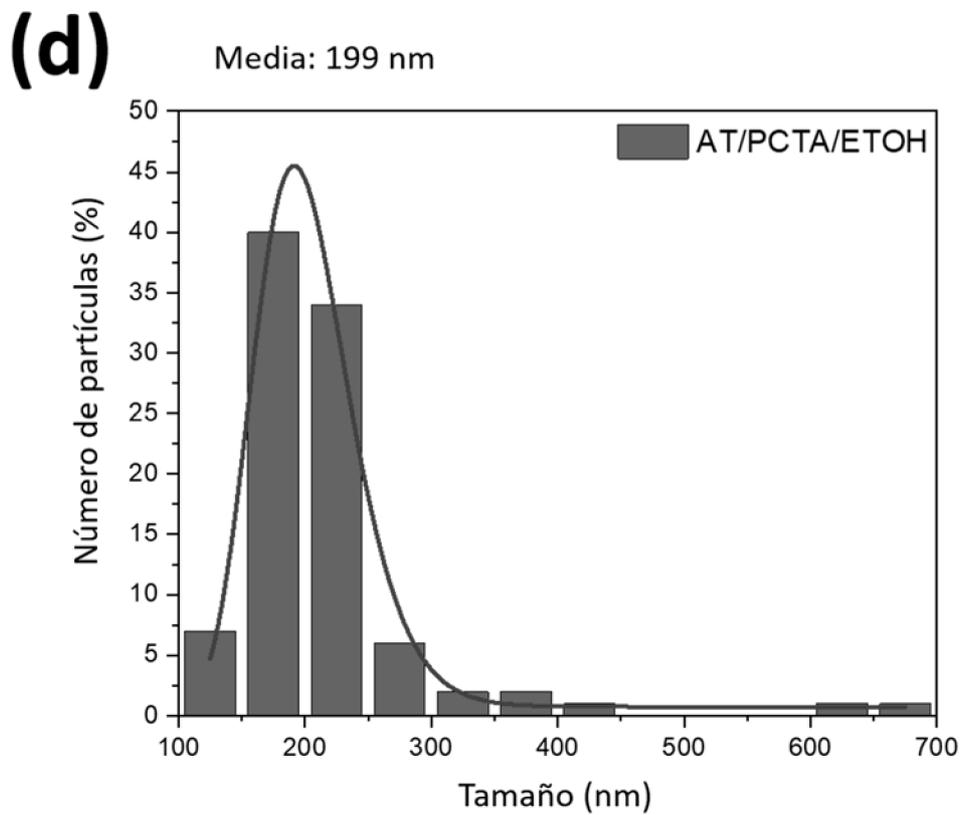


FIG. 5

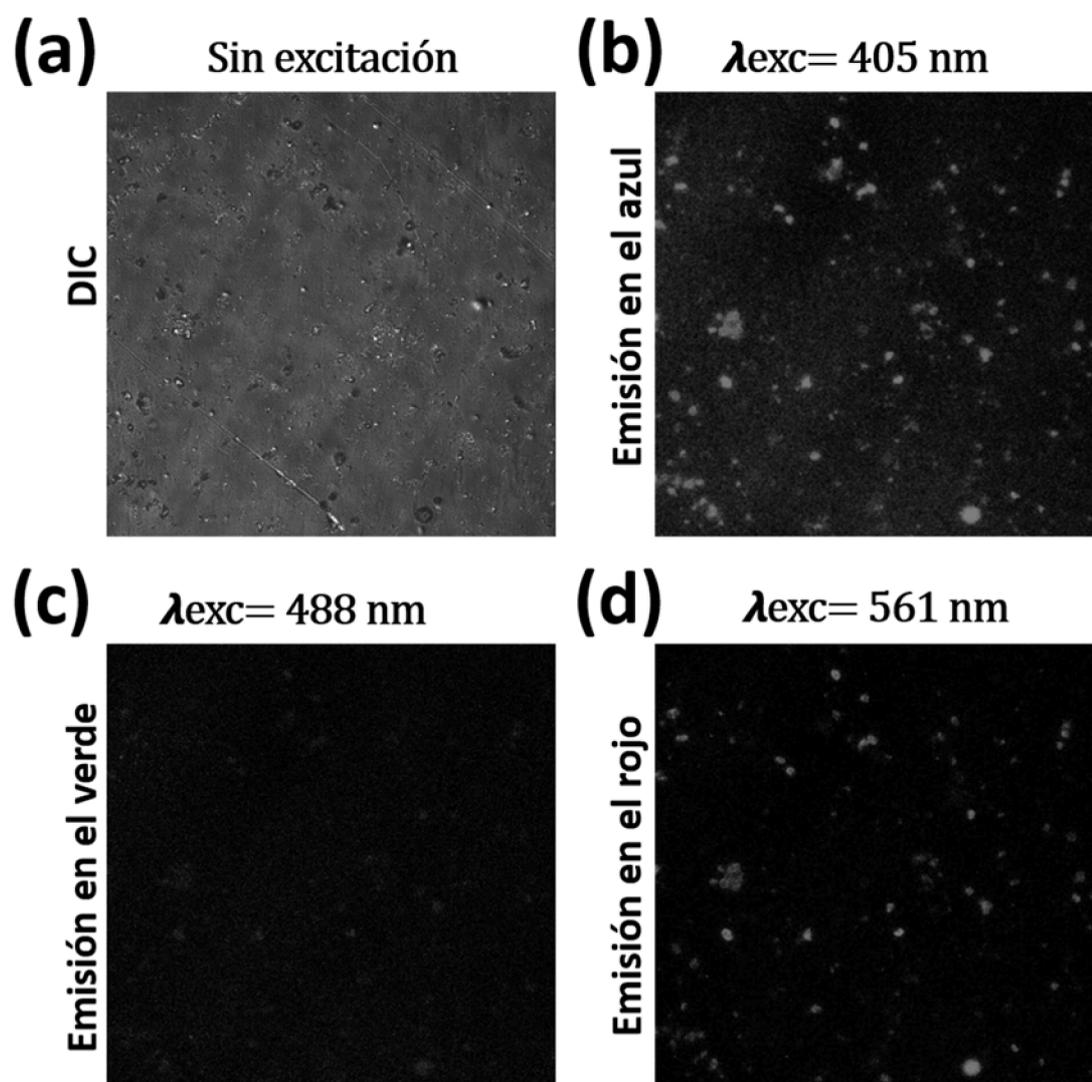


FIG. 6

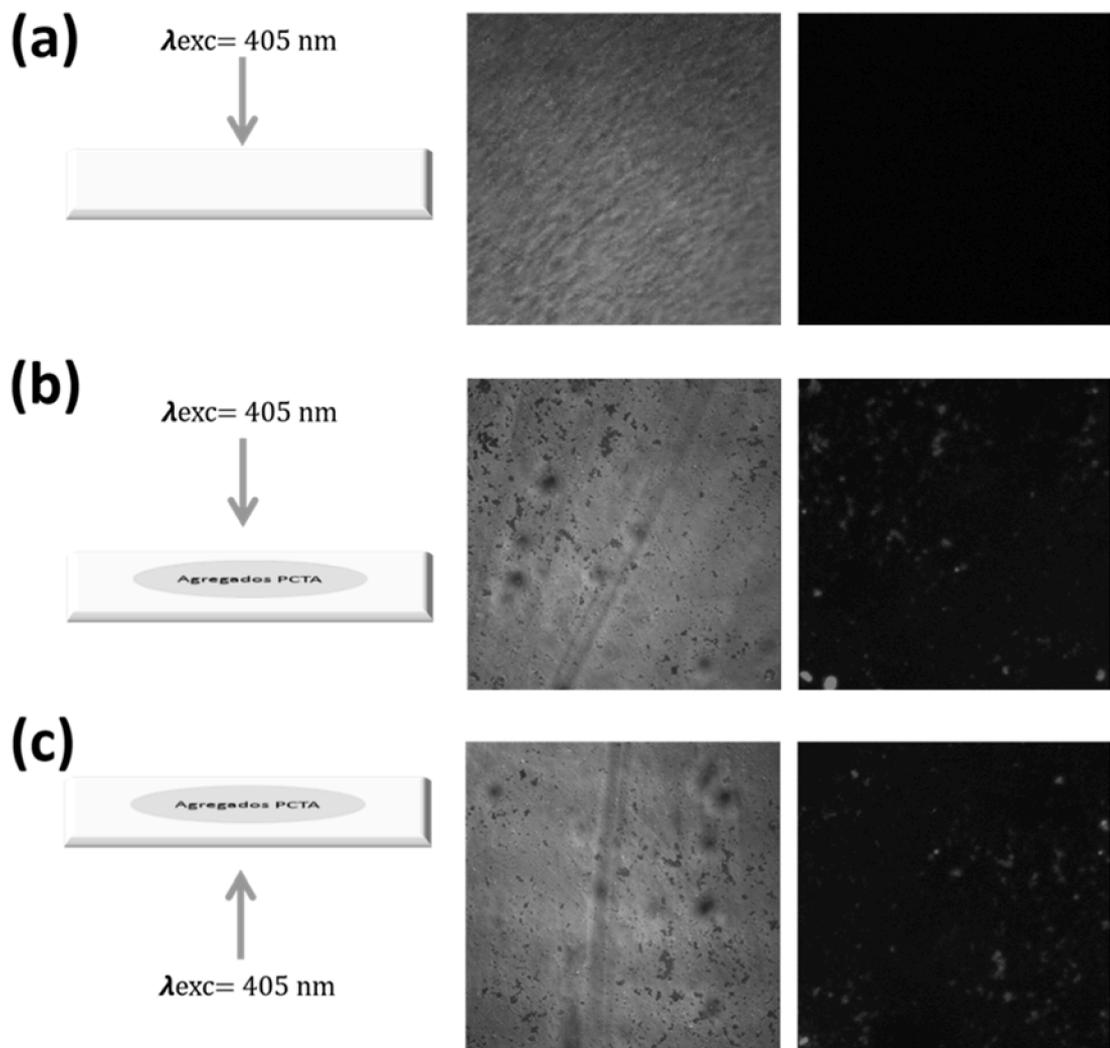


FIG. 7





- ②① N.º solicitud: 202130028
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.01.2021
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2020/097058 A1 (CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY) 14.05.2020, párrafos [0010], [0077], [0082]; reivindicación 1.	1-8
A	CN 208093035 U (SHENZHEN YUTO PACKAGING TECH. CO. LTD.) 13.11.2018, antecedentes; reivindicaciones 1, 6, 7; figuras 2-4.	1-8
A	KR 20170015733 A (HUVIS CORP.) 09.02.2017, párrafos [0002], [0013]; figuras 8 y 9.	1
A	ARPPE, R. & SØRENSEN, T.J. "Physical unclonable functions generated through chemical methods for anti-counterfeiting". Nature Reviews Chemistry 2017, Volumen 1, Artículo Número 0031, páginas 1-13. DOI: 10.1038/s41570-017-0031. ISSN: 2397-3358. [Disponible en línea el 05.04.2017]. Ver página 5, tabla1; página 9, figura 4.	1-8
A	WO 2018/006389 A1 (LU SHANG-WEN) 11.01.2018, reivindicaciones.	1-8
A	EP 3296326 A1 (NISSIHNB0 HOLDINGS INC.) 17.11.2016, párrafos [0002]- [0004], [0038], [0144].	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.01.2022

Examinador
G. Esteban García

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G63/199 (2006.01)

H04L9/32 (2006.01)

G09F3/00 (2006.01)

B32B27/36 (2006.01)

B65D1/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G, H04L, G09F, B32B, B65D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, REGISTRY, CAPLUS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR