

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 278**

51 Int. Cl.:
B42D 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08755124 .8**
96 Fecha de presentación: **07.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2271504**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54 Título: **Elementos de seguridad legibles mediante máquina y productos que los contienen**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245 , US

72 Inventor/es:
RAPOPORT, WILLIAM ROSS;
KANE, JAMES;
LAU, CARSTEN y
RYDER, DAVID

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, Isabel

ES 2 389 278 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

Elementos de seguridad legibles mediante máquina y productos que los contienen

Antecedentes del invento

5 Este invento se refiere a elementos de seguridad legibles mediante máquina y a productos que los contienen. Los productos que requieren elementos de seguridad legibles mediante máquina incluyen, por ejemplo, documentos de valor (por ejemplo materiales de sustrato de papel y de plástico tales como billetes de banco, pasaportes, visados, y similares), etiquetas, tiques y tarjetas de identidad.

10 Con el fin de impedir suplantaciones y falsificación, en la industria se han intentado construir productos, que debieran estar protegidos, con elementos de seguridad legibles mediante máquinas de tal modo que las personas no autorizadas no puedan cambiarlos o reproducirlos sin que se les detecte.

15 El uso de una red o matriz anfitriona dopada con iones de tierras raras es generalmente conocido dentro de la técnica. Estos compuestos pueden absorber radiación a una frecuencia, y emitir radiación a una frecuencia diferente, en la que la radiación se refiere a radiación UV, visible, próxima al infrarrojo e infrarrojo. Cuando son irradiados con una longitud de onda de radiación dada, estos compuestos luminescen en una segunda longitud de onda y tal luminiscencia puede ser detectada por un detector. Tales compuestos luminescentes son denominados "luminóforos", que pueden ser iones o compuestos.

Las redes anfitrionas dopadas con compuestos luminóforos tienen perfiles de absorción y emisión que son generalmente característicos del ión, pero modificados por los efectos de estar incorporados en una red anfitriona de sustancia luminescente. Es posible medir tanto la absorción como la emisión con un equipo de laboratorio corriente.

20 Se prefiere distinguir los espectros producidos por el luminóforo para hacer más difícil que los falsificadores potenciales inviertan las características de seguridad de ingeniería. La emisión puede ser distinguida utilizando más de una red con metales raros y/o anfitriona.

25 El documento WO2006/024530 A1 describe el uso de al menos dos materiales luminescentes con bandas de emisión espectral que se superponen como un sistema de característica de seguridad luminescente. Preferiblemente, los materiales luminescentes tienen la misma red anfitriona pero un luminóforo diferente o alternativamente una red anfitriona diferente con el mismo luminóforo, en el que el luminóforo puede ser un metal raro.

30 El documento WO2005/035271 A2 describe un sistema de codificación legible mediante máquina para documentos de seguridad que comprende una primera y una segunda sustancia luminescentes las cuales son ambas luminescentes en un intervalo de emisión común fuera del intervalo espectral visible. Los espectros de emisión de la primera y de la segunda sustancias luminescentes se solapan en al menos un área parcial del intervalo de emisión conocido, de tal manera que el espectro de emisión de la primera sustancia luminescente es suplementado de forma característica por el espectro de emisión de la segunda sustancia luminescente, en que las sustancias luminescentes pueden ser redes anfitrionas dopadas con metales raros.

35 Los espectros de emisión de luminóforos pueden ser disfrazados mediante el uso de materiales absorbentes. El espectro de absorción de un material absorbente se superpone o cubre el espectro de absorción del luminóforo y cambia de modo característico. Estos cambios pueden, por ejemplo, tener lugar "restringiendo" el intervalo espectral o "deformando" los espectros de excitación y/o de emisión. En el ejemplo más simple, tal restricción ocurre separando regiones de borde de los espectros, al tiempo que tal deformación puede ocurrir por amortiguación diseñada de regiones espectrales estrechas de espectros de banda ancha o eliminando áreas espectrales dadas.

40 El documento US 4451530 describe la alteración de espectros de emisión conocidos y la utilización de la porción alterada de forma característica para autenticación del documento de seguridad. El elemento de seguridad consiste de una red anfitriona inorgánica dopada con un luminóforo, tal como una tierra rara y uno o más materiales absorbentes tales como tintes que alteran el espectro de emisión del luminóforo restringiendo el intervalo espectral o deformando los espectros de excitación y/o de emisión.

45 El documento US 6506476 B1 describe el uso de una red anfitriona inorgánica dopada con al menos un metal raro, incluyendo tulio como una característica de autenticación para un documento de valor impreso. La característica de autenticación puede ser impresa sobre el documento de valor impreso o añadida en la pulpa del papel. La red anfitriona dopada absorbe ampliamente y es excitable en la región visible del espectro y es transparente en al menos parte del espectro infrarrojo. Con alta eficiencia, la red anfitriona transfiere la energía absorbida al tulio. Preferiblemente, el rendimiento cuántico de las sustancias luminescentes se encuentra en el rango de entre el 50 y el 90%. Por absorción, la red anfitriona suprime las líneas de emisión del tulio que ocurren en las regiones visible y posiblemente próxima al

50

infrarrojo.

5 El documento US 6344261 B1 describe un documento de valor impreso con al menos una característica de autenticación en forma de una sustancia luminiscente basada en una red anfitriona dopada con al menos un metal raro. La red anfitriona absorbe ampliamente en la región visible completa del espectro, y contiene cromo como una sustancia absorbente. Esta absorción de banda muy ancha por la red anfitriona hace que las líneas del metal raro dopado que se encuentra en esta región sean suprimidas. Al mismo tiempo, una transferencia de energía tiene lugar desde la red anfitriona al metal raro dopado, por medio de la cual las emisiones por la sustancia luminiscente son inducidas. Una estimulación mucho más efectiva de los metales raros tiene lugar, conduciendo también a intensidades de emisión mayores.

10 El documento US 6479133 B1 describe el uso de una red anfitriona inorgánica, dopada con dos metales raros, tulio y holmio, como una característica de autenticación para un documento de valor impreso. La característica de autenticación puede estar integrada en una pulpa de papel o ser añadida a la tinta de impresión. La red anfitriona contiene componentes absorbentes de banda ancha y con elevada eficiencia, transfiere la energía absorbida al metal raro de dopaje. Preferiblemente, el rendimiento cuántico de las sustancias luminiscentes se encuentra en el rango del 50 y del 90%. El espectro de emisión del metal raro es influenciado de una manera característica por los componentes absorbentes.

15 El documento US 4463970 describe el uso de materiales de camuflaje, que pueden ser luminóforos, para impedir la detección del diseño de los materiales de marcación excitables indirectamente por medio de análisis de laboratorio químicos. Los materiales de marcado excitables son usados para registrar información en un código. Por ejemplo, la señal utilizada en la codificación que ha de ser ocultada puede implicar los espectros de emisión de materiales de camuflaje incluyendo luminóforos. Los materiales de camuflaje pueden ser emisores de banda ancha, por ejemplo luminóforos orgánicos. La señal característica del material de marcación excitable puede solo entonces ser observada como una pequeña punta añadida a los espectros de emisión. Alternativamente, pueden ser añadidos uno o más luminóforos de banda estrecha que emiten a longitudes de onda distintas de la señal que ha de ser medida y por ello el espectro de emisión es complejo.

25 Es conocido generalmente dentro de la técnica que pueden ser usadas dos sustancias luminiscentes como una característica de seguridad para un documento de valor impreso. Una sustancia luminiscente actúa como el absorbente y la otra sustancia luminiscente actúa como el emisor. Puede haber una transferencia de energía eficiente desde el absorbente al emisor.

30 El documento WO2006/099642 A1 describe el uso de dos sustancias luminiscentes inorgánicas en un elemento de seguridad para un documento de seguridad. La primera sustancia luminiscente es excitada por la radiación incidente. La energía es transferida entre la primera y la segunda sustancias luminiscentes, por lo que el rango de frecuencia de la excitación de una de las sustancias luminiscentes corresponde al rango de frecuencia de excitación de la otra sustancia luminiscente.

35 El documento JP2002212552 describe una sustancia fluorescente luminiscente infrarroja que comprende un material inorgánico coactivado con tulio, que tiene una absorción en el intervalo infrarrojo, y holmio, que corresponde a un nivel de energía de tulio para transmitir de manera eficiente una energía luminosa absorbida y tener luminiscencia en el intervalo infrarrojo como elementos activos opcionalmente.

40 El documento EP1241242 A2 describe un fósforo anti Stokes que es un luminóforo para aplicación en documentos de seguridad, en que la banda de onda de emisión tiene una longitud de onda más corta que la banda de onda de absorción. El fósforo anti Stokes es una red anfitriona dopada con dos iones de tierras raras. Uno de los dopantes, por ejemplo yterbio, forma un absorbente y el otro dopante, por ejemplo talio, forma un emisor. Los niveles de intensidad entre grupos individuales de líneas de emisión son variables y dependen de la concentración del absorbente y/o del emisor en el fósforo.

Resumen del invento

45 De acuerdo con el primer aspecto del invento, se ha proporcionado un elemento de seguridad legible mediante máquina que comprende una mezcla de al menos dos pigmentos, en el que un primer pigmento comprende una primera red anfitriona inorgánica que tiene un primer ión dopante luminiscente que emite radiación electromagnética en una primera banda de longitud de onda de emisión, y un segundo pigmento comprende una segunda red anfitriona inorgánica que tiene al menos dos dopantes en el que un primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica es el mismo que el primer ión dopante luminiscente y un segundo dopante es un ión de tierra rara (i) capaz de ser excitado a través de transferencia de energía no radioactiva desde el primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica y (ii) emitir radiación electromagnética a una segunda banda de longitud de onda de emisión, en que la segunda banda de longitud de onda de emisión tiene un solapamiento despreciable con la primera banda de longitud de onda de emisión y el segundo dopante reduce o corta la emisión ampliamente desde el primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica

en uno o más picos de emisión.

De acuerdo con el segundo aspecto del invento, se ha proporcionado un artículo que comprende un sustrato que lleva un elemento de seguridad de acuerdo con el primer aspecto de este invento, en el que el artículo es un artículo de valor. El sustrato puede ser un producto de papel o de plástico que comprende pulpa de papel o material polímero y una mezcla de al menos dos pigmentos, en que cuando los pigmentos son añadidos a la pulpa durante la fabricación del papel o al polímero durante la extrusión para formar un elemento de seguridad dentro de un producto de papel o de plástico, la mezcla es como se ha definido en el primer aspecto del invento.

De acuerdo con el tercer aspecto del invento, se ha proporcionado una colección de artículos de acuerdo con el segundo aspecto de este invento.

De acuerdo con el cuarto aspecto del invento, se ha proporcionado una tinta que comprende un vehículo, y una mezcla de al menos dos pigmentos, en que cuando la tinta es aplicada a un sustrato para formar un elemento de seguridad, la mezcla es como se ha definido en el primer aspecto de este invento.

De acuerdo con el quinto aspecto del invento, se ha proporcionado un proceso de impresión en el que un sustrato es impreso con una tinta de acuerdo con el cuarto aspecto del invento.

De acuerdo con el sexto aspecto del invento, se ha proporcionado un método para detectar la presencia de un elemento de seguridad de acuerdo con el primer aspecto de este invento, en el que el elemento es irradiado con radiación incidente en una o más longitudes de onda que incluyen en una longitud de onda de absorción de un primer dopante/primer pigmento y en una longitud de onda de absorción de un primer dopante/segundo pigmento y la emisión es detectada en la primera banda de emisión y en la segunda banda de emisión mediante el uso de detectores.

Descripción detallada del invento

De acuerdo con el primer aspecto del invento, se ha proporcionado un elemento de seguridad legible mediante máquina que comprende una mezcla de al menos dos pigmentos, en la que un primer pigmento comprende una primera red anfitriona inorgánica que tiene un primer ión dopante luminiscente que emite radiación electromagnética en una primera banda de longitud de onda de emisión y un segundo pigmento comprende una segunda red anfitriona inorgánica que tiene al menos dos dopantes en que un primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica es el mismo que el primer ión dopante luminiscente y un segundo dopante es un ión de tierra rara (i) capaz de ser excitado a través de transferencia de energía no radioactiva desde el primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica y (ii) de emitir radiación electromagnética en una segunda banda de longitud de onda de emisión, en que la segunda banda de longitud de onda de emisión tiene un solapamiento despreciable con la primera banda de longitud de onda de emisión y el segundo dopante reduce o corta la emisión ampliamente desde el primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica en uno o más picos de emisión.

“Reduce o apaga ampliamente” significa que el pico de emisión es reducido de modo que la intensidad máxima del pico de emisión es reducida sustancialmente, preferiblemente el pico de emisión es reducido a menos del 20% de la intensidad máxima del pico en el primer pigmento, más preferiblemente a menos del 10% de la intensidad máxima del pico en el primer pigmento y más preferiblemente a menos del 5% de la intensidad máxima del pico en el primer pigmento de modo que pueda ser distinguido fácilmente del ruido de fondo en el espectro.

En una realización, el primer dopante absorbe radiación electromagnética en la región espectral UV, visible o infrarroja en una primera longitud de onda de absorción, y preferiblemente emite radiación electromagnética en la región espectral UV, visible o infrarroja en dicha primera banda de longitud de onda de emisión que tiene una longitud de onda mayor que la primera longitud de onda de absorción dopante.

El primer ion luminiscente puede ser un metal de transición tal como cromo, vanadio, manganeso, titanio, níquel, hierro o cobalto. Preferiblemente, el primer ion luminiscente es un ion de tierra rara, más preferiblemente un lantánido. Se han proporcionado ejemplos más adelante.

La primera y segunda emisiones pueden estar ambas en el intervalo IR.

La red anfitriona para los pigmentos puede ser un aluminato, bromuro, cloruro, fluoruro, galato, granate, (incluyendo todos los granates mezclados), germanato, molibdato, niobato, óxido, oxifluoruro, oxisulfuro, fluoruro de sodio de ytrio, silicato, sulfato, sulfuro, titanato, tungstato, y vanadato. La red anfitriona puede ser cualquiera de las redes anfitrionas inorgánicas conocidas para cationes de tierra rara, por ejemplo cualquiera de las descritas en el documento WO2006/024530 A1.

Las redes anfitrionas para el primer y segundo pigmentos pueden ser las mismas o diferentes. Cuando las redes anfitrionas son diferentes, en una realización, la primera absorción dopante está preferiblemente en la misma región del espectro, y puede estar comprendida dentro de unos pocos nanómetros, tanto para el primer como para el segundo

pigmentos con el fin de permitir que la misma fuente de radiación incidente sea utilizada para ambos pigmentos.

La radiación incidente que excita el primer dopante en el primer pigmento y la radiación incidente que excita el primer dopante en el segundo pigmento pueden ser procedentes de diferentes fuentes. Esto podría requerirse en el caso en el que se han empleado fuentes de excitación de banda estrecha cuando las dos redes anfitrionas son sustancialmente diferentes, haciendo que la banda de absorción del primer dopante sea suficientemente diferente en el primer y segundo pigmentos de tal forma que la excitación de banda estrecha no puede excitar adecuadamente el ion principal en ambas redes anfitrionas. La excitación del primer dopante puede ser realizada a varias longitudes de onda. Con el propósito de generar una fuente de excitación de intensidad más elevada, más compacta, combinar la longitud de onda puede ser beneficioso, por ejemplo cuando dos fuentes de luz son dirigidas al elemento de seguridad. Un ejemplo de tal caso sería cuando hay múltiples picos de absorción que alimentan el múltiple de estado superior deseado.

La primera y segunda bandas de emisión son típicamente diferentes por al menos 50 nm. El resultado deseado es tener esencialmente una sola excitación de ambos pigmentos con las salidas espectrales resultantes de cada pigmento separado para que se puedan separar ampliamente entre sí incluso aunque contengan al menos un dopante emisor en común. Las emisiones pueden ser o bien de banda estrecha o bien de banda ancha, o combinaciones de cualesquiera y son las longitudes de onda a la intensidad máxima las que están preferiblemente separadas al menos 50 nm.

El pico de emisión del primer dopante en el segundo pigmento que proviene de la misma transición que produce la emisión en la primera banda de emisión es ampliamente reducido por el segundo dopante.

Las fuentes más eficientes de radiación incidente son unas en las que la luz es absorbida más completamente por la característica de absorción espectral. La emisión de luz que puede ser parte de la fuente de excitación que no se solapa a una característica de absorción debe ser evitada si se requiere una eficiencia elevada. Se puede elegir usar una fuente de banda de onda relativamente amplia, por ejemplo un LED, porque es económicamente ventajoso porque está comercialmente disponible de manera fácil, es robusto en su operación y es fácil de mantener. Una fuente de luz de láser de banda estrecha puede ser ventajosa porque puede ser más eficiente y los LED de longitud de onda adecuada pueden no estar disponibles para espectros de absorción de alguna de las combinaciones de pigmento adecuadas, pero es también más caro de operar y de mantener. Un experto en la técnica ha de seleccionar una fuente adecuada para satisfacer los requisitos del sistema. Debería haber suficiente excitación, y la función del sistema debería satisfacer todos los otros criterios de rendimiento. Estos criterios incluyen la vida, factores medioambientales, seguridad de los ojos y consideraciones económicas.

La luz incidente puede tener una banda de onda estrecha y puede ser al menos 50 nm más corta en longitud de onda que tanto la primera como la segunda bandas de emisión.

La luz incidente puede tener una banda de onda muy amplia tal como una bombilla o una lámpara de flash. Es posible filtrar la luz incidente para impedir la irradiación del elemento de seguridad por luz de la misma longitud de onda que dichas primera y segunda emisiones, y la detección subsiguiente por el detector. La fuente incidente puede ser una banda más estrecha que las bombillas convencionales, pero más ancha que los láser, tal como los LED.

La radiación incidente está preferiblemente en las regiones UV, visible e IR del espectro. Las redes anfitrionas del primer y segundo pigmentos en una realización preferida son ambas ampliamente transparentes en el intervalo visible, es decir, en la realización preferida las redes anfitrionas son sustancialmente incoloras, pero este no es un requisito. Una ventaja de los pigmentos que son sustancialmente incoloros es que incluso si se aplican grandes cantidades a un sustrato, por ejemplo, en un elemento impreso, no cambiará sustancialmente el color de la tinta comparado con el estado descargado. Los pigmentos no deben ser sustancialmente incoloros, pueden ser utilizados en algunas realizaciones a niveles suficientemente bajos para evitar el color cambiante del sustrato, o en otras realizaciones a niveles tales que el color es visible.

El primer y segundo dopantes puede ser un M^{2+} , por ejemplo Eu, Co, V y Dy, M^{3+} , por ejemplo Cr, Ho, Pr y Nd, M^{4+} , por ejemplo Cr o M^{5+} , por ejemplo ión de Mn, preferiblemente M^{3+} , en el que M es una tierra rara, preferiblemente un lantánido o, por ejemplo para el primer dopante un metal de transición y el número + representa el estado de valencia del ión. Los estados de valencia impactan en las propiedades de emisión del elemento. La red anfitriona es seleccionada para acomodar el estado de valencia del elemento.

El primer dopante en el primer y segundo pigmentos también puede emitir radiación electromagnética en una o más bandas de longitud de onda de emisión adicional a una longitud de onda mayor que la longitud de onda de absorción del primer dopante. Una o más de tales emisiones pueden no ser sustancialmente reducidas por el segundo dopante en el segundo pigmento. Puede ser útil detectar tales otras emisiones a partir del primer dopante en ambos pigmentos.

En otra realización, otra longitud de onda de emisión está a una longitud de onda mayor que la primera longitud de onda de absorción dopante y la primera longitud de onda de emisión, y en dicho segundo pigmento, el segundo dopante, en

concentración suficiente, puede reducir ampliamente la otra emisión desde dicho primer dopante en el segundo pigmento. La emisión reducida puede corresponder a otra emisión que tiene lugar desde el primer dopante en el primer pigmento.

5 Los detectores son seleccionados con respecto a la longitud o longitudes de onda de la emisión o emisiones que son detectadas, utilizando, cuando sea necesario, filtros para separar dicha primera y segunda (y otras) emisiones. Los detectores tienen parámetros de diseño basados en una variedad de requisitos y condiciones. Pueden ser seleccionados para el requisito del sistema particular por los expertos en la técnica basándose, por ejemplo, en la sensibilidad espectral, características de ruido, impedancia, coste, velocidad, disponibilidad y similares. Los detectores incluyen, por ejemplo, fotomultiplicadores, detectores de Si, PbS, CdS, PbSe, InAs, InSb, Ge, HgCdTe, GaP, detectores InGaAs.

10 Un detector de silicio puede detectar fotones hasta a 1.100 nm y el detector a base de silicio exhibe un ruido extremadamente bajo. Esta característica es ventajosa cuando el nivel de emisión de un fósforo es muy bajo requiriendo mayor amplificación electrónica. Los detectores de silicio tienen también la ventaja de estar fácilmente disponibles y ser baratos.

15 Un detector InGaAs puede ser utilizado para detectar longitudes de onda mayores. Tiene una relación menor de señal a ruido, es generalmente más caro, y tiene menos proveedores comerciales. Tal detector es útil en el invento para detectar emisiones mayores de 900 nm con algunos modelos de detector que exhiben una capacidad de detección de más de 2600 nm. Los modelos de detector que exhiben sensibilidad a longitudes de onda mayores, sin embargo, sufren de un ruido bastante mayor y una resistencia de shunt reducida.

La primera y segunda bandas de emisión pueden ser medidas al mismo tiempo, y los fósforos respectivos tienen constantes de tiempo de caída similares, pero esta no es una condición requerida.

20 Un experto en la técnica será capaz de seleccionar cantidades apropiadas del primer y segundo pigmentos en un elemento de seguridad que tiene respecto al detector utilizado para detectar la primera y segunda emisiones. Por ejemplo, los detectores de silicio exhiben una NEP muy pequeña (potencia de ruido equivalente) de modo que la señal puede ser amplificada a un grado más elevado que, por ejemplo, un detector de InGaAs que tiene una característica de ruido considerablemente más elevada. Un experto en la técnica tomaría una decisión sobre la cantidad de característica de seguridad que ha de ser utilizada basándose en la longitud de onda de emisión, en la intensidad de emisión, ópticas de agrupación de emisión (si se requiere), parámetros de filtro, tipo de detector, respuesta, área, condiciones medioambientales y necesidades de amplificación electrónica asociadas con el fin de lograr una relación de señal a ruido satisfactoria sobre todas las condiciones operativas anticipadas de la característica de seguridad y del sistema de detección. Es deseable tener la cantidad mínima de los pigmentos, y dopantes en el elemento de seguridad para hacer más difícil que un falsificador invierta la ingeniería del elemento de seguridad. Un experto en la técnica evaluaría los dopantes con respecto a las elecciones de red anfitriona, capacidad para crear el pigmento luminiscente, requisitos de tamaño de pigmento, longitudes de onda de emisión, y el sistema de detección con respecto al uso deseado. (Véase MANUAL DE FÓSFORO, Editado por Shigeo Shionoya, William M. Yen, CRC Press 1999, ISBN 0-8493-7560-6).

35 Puede desearse tener cantidades suficientes del segundo dopante en el segundo pigmento para reducir ampliamente uno o más picos de emisión por el primer dopante en el segundo pigmento. Los niveles relativos de dopante pueden ser seleccionados por un experto en la técnica de acuerdo con la información disponible acerca de la eficiencia luminiscente y la eficiencia de transferencia de energía no radiactiva, y/o empíricamente.

De acuerdo con el segundo aspecto de este invento, se ha proporcionado un artículo que comprende un sustrato en el que es soportado el elemento de seguridad.

40 El artículo puede ser documentos de valor (por ejemplo, materiales de sustrato de papel y plástico tales como billetes de banco, pasaportes, visados, y similares), etiquetas, tiques y tarjetas de identidad.

45 El elemento de seguridad puede estar incorporado en el cuerpo del sustrato, preferiblemente cuando el sustrato es papel o plástico o puede ser aplicado a un sustrato, preferiblemente cuando el elemento de seguridad está en la tinta. Un experto en la técnica será capaz de seleccionar un tamaño de partícula apropiado para cada aplicación. La mezcla de pigmentos puede ser incorporada durante la producción del papel o plástico.

El documento US4874188 describe la incorporación de partículas tales como granos, pelets o fibras a la pulpa de papel en el instante de la preparación del papel. Estas son del orden de aproximadamente 10 μm para la sección transversal de los granos o pelets y del orden de unos pocos mm para la longitud de las fibras o el diámetro de los pelets. Los tamaños de partícula que han de ser utilizados en este invento varían con la aplicación, pero pueden ser del orden de 0,1 a 50 μm .

50 El primer y segundo pigmentos tienen cada uno una distribución de tamaño de partículas que puede ser caracterizada por un equipo de laboratorio comercialmente disponible tal como un sistema de medición del tamaño de partícula de difracción por láser por Microtrac. Las distribuciones están caracterizadas generalmente por un valor de D50 mientras que

la mitad del volumen está hecho de partículas menores que el diámetro especificado. Los valores para D90, D95 o D99 pueden también ser referenciado. Hay situaciones en las que los valores D50 y D90, D95 o D99 pueden ser muy distintos. Las distribuciones de tamaño de partícula son seleccionadas de acuerdo con el método deseado de aplicación y detección eventual. Los requisitos son establecidos de tal forma que cuando las partículas son utilizadas, el rendimiento en términos de luminiscencia está dentro de las tolerancias especificadas. Si el tamaño de la partícula es demasiado grande, desviaciones estándar detectadas pueden ser indeseablemente grandes. Si el tamaño de la partícula es demasiado pequeño, la intensidad de las emisiones desde los dos pigmentos podría reducirse, haciendo más difícil la detección.

El artículo puede tener el elemento de seguridad previsto en una capa o sobre el sustrato, preferiblemente como una capa discontinua, formando por ejemplo un diseño predeterminado sobre el sustrato. La mezcla podría ser incorporada a fibras que han sido tejidas en el sustrato para formar un diseño o ser incorporadas aleatoriamente. Las tiras de película de polímero que contienen los pigmentos pueden ser incorporadas en un artículo por ejemplo emparedado entre capas exteriores.

El artículo puede tener el elemento de seguridad previsto en una capa discontinua por impresión y la capa puede comprender otros componentes de tinta.

De acuerdo con un tercer aspecto de este invento, se ha proporcionado una colección de artículos de acuerdo con el segundo aspecto del invento en el que el elemento de seguridad es idéntico en cada artículo tal como una colección de billetes de banco diferente denominación que tienen todos el mismo elemento de seguridad. Además, puede ser proporcionada una colección de artículos en la que cada elemento de seguridad difiere con respecto al diseño predeterminado sobre el sustrato tal como un patrón impreso diferente para cada denominación de billete de banco.

De acuerdo con el cuarto aspecto del invento, una tinta comprende un vehículo y una mezcla, en el que cuando la tinta ha sido aplicada a un sustrato para formar un elemento de seguridad, la mezcla es como se ha definido en el primer aspecto de este invento.

La tinta puede ser utilizada en un proceso litográfico, de offset, intaglio, flexográfico, de rotograbado, de chorro de tinta, de impresión tipográfica o serigráfica. Cada proceso tiene requisitos establecidos por el tiempo de proceso de impresión empleado. Las partículas mayores pueden obstruir ciertas superficies de transferencia de impresión, pero pueden ser aceptables en otras. Los métodos de impresión de serigrafía pueden acomodar partículas bastante grandes.

Un tamaño de partícula adecuado para cada método de impresión puede ser seleccionado por un experto en la técnica, como lo pueden ser vehículos y aditivos, y métodos de formulación adecuados. El documento GB2258660 describe que partículas adecuadas para utilizar en un intervalo de técnicas de impresión tienen un diámetro máximo de no más de 40 μm , preferiblemente no más de 20 μm , y más preferiblemente por debajo de 10 μm , por ejemplo de 1 μm a 5 μm o incluso de 1 μm a 2 μm . Tales tamaños de partícula puede ser utilizados en este invento.

De acuerdo con el quinto aspecto de este invento, la tinta del cuarto aspecto de este invento puede ser utilizada para imprimir sobre un sustrato, preferiblemente por un proceso litográfico, de offset, intaglio, flexográfico, de rotograbado, de chorro de tinta, de impresión tipográfica o serigráfica.

De acuerdo con el sexto aspecto de este invento, se ha proporcionado un método para detectar la presencia de un elemento de seguridad de acuerdo con el primer aspecto del invento. Típicamente, en el método el elemento es irradiado con radiación incidente a una o más longitudes de onda que incluyen en una longitud de onda de absorción un primer dopante/primer pigmento y en una longitud de onda de absorción de primer dopante/segundo pigmento y la emisión es detectada en la primera banda de emisión y en la segunda banda de emisión mediante el uso de detectores.

En una realización, se usan diferentes detectores para detectar la primera y segunda emisiones, en que la radiación pasa opcionalmente a través de un filtro antes de alcanzar cada detector, siendo el filtro seleccionado de modo que permita la transmisión de una de las primera y segunda emisiones y que impida la transmisión de la otra de la primera y segunda emisiones. Los detectores pueden ser del mismo tipo o alternativamente de tipos diferentes.

Los detectores serán elegidos por los requisitos del trabajo particular. Esto estará basado en rendimiento, medio ambiente, disponibilidad y economía. Este invento requiere que cada emisión que ha de ser detectada tenga su propio sistema de detección que puede incluir detectores y filtros apropiados.

Otra realización del sexto aspecto de este invento incluye mover un elemento de seguridad mediante un transportador mecánico al lugar de detección. Esto puede ocurrir durante la fabricación de un artículo para asegurar que el elemento de seguridad está siendo producido correctamente. Esto puede ocurrir también en una etapa posterior cuando los elementos de seguridad necesitan ser validados. El transportador puede o no hacer el elemento de seguridad estacionario en el lugar de detección. El transportador es un componente de la máquina que comprende los detectores y que permite la legibilidad mediante máquina del elemento de seguridad que ha de ser utilizado. Pueden también ser producidos detectores para

mediciones estáticas tales como en control de calidad. Las consideraciones de diseño para cada tipo de detector pueden variar de acuerdo con los requisitos especificados.

5 Hay varios métodos conocidos en la técnica para producir partículas de pigmento de tamaño apropiado para utilizar en la impresión y para incorporación a un sustrato para un documento de valor impreso. Un experto en la técnica será capaz de seleccionar un método apropiado para cada uno de los dos pigmentos utilizados en este invento. Los métodos indicados a continuación son un modo posible de que los pigmentos puedan ser producidos; sin embargo no están destinados a limitar el marco de las reivindicaciones de ninguna manera. Ha de comprenderse que pueden usarse otros métodos apropiados para producir las partículas.

10 El documento DE10056462 A1 describe un método para producir un material luminiscente. Este comprende cargar un intercambiador de iones con cationes de metales raros y tratar térmicamente el intercambiador de iones cargado. Ejemplos de cationes de tierras raras incluyen una mezcla de cationes de Yb y Er, o cationes de Nd y Cr o cationes de Yb e Y o cationes de Yb. Preferiblemente, el intercambiador de iones cargados es aplastado antes o después del tratamiento térmico a un tamaño de pigmento, preferiblemente por molienda. Preferiblemente el intercambiador de iones es un silicato, más preferiblemente una zeolita. El tratamiento térmico es realizado a 1.100° a 1200° C, preferiblemente a 1.150° C durante 2-5 horas.

15 El documento EP1386708 A2 describe un método de aerosol y un aparato que lo acompaña para preparar productos en polvo que implican el uso de un generador de aerosoles ultrasónico, incluyendo una pluralidad de transductores ultrasónicos que se encuentran subyacentes y excitar ultrasónicamente un depósito de líquido alimentado que forma gotitas del aerosol. Un portador de gas es entregado a diferentes porciones del depósito mediante una pluralidad de orificios o oberturas de entrega que entregan gas desde un sistema de entrega de gas. El aerosol es pirolizado para formar partículas que son a continuación enfriadas y recogidas. Los productos en polvo pueden incluir redes anfitrionas inorgánicas dopadas con iones de metales raros.

20 El documento WO2006/078826 A2 describe un proceso para formar nanopartículas en un sistema de pulverización de llama, en el que las nanopartículas descritas incluyen redes anfitrionas inorgánicas dopadas con iones de metales raros. El proceso comprende las operaciones de (a) proporcionar un medio precursor que comprende un vehículo líquido y un precursor a un componente; y (b) pulverizar con llama el medio precursor bajo condiciones efectivas para formar una población de nanopartículas, en que las nanopartículas, así formadas, comprenden menos de aproximadamente el 5% en volumen de partículas que tienen un tamaño de partícula mayor de 1 µm.

25 El documento US 6344261 B1 describe triturar y moler redes anfitrionas inorgánicas dotadas con iones de tierras raras para producir partículas con un tamaño de grano medio de menos de 1 µm.

Lo siguiente es una breve descripción de los dibujos.

La fig. 1 muestra el espectro de absorción de Y₂O₂S dopado con 1% de Tm (% atómico), que es sustancialmente el mismo que el espectro de absorción de Y₂O₂S dopado con 1,0% de Tm (% atómico) y 2,0% de Ho (% atómico);

35 La fig. 2 muestra el espectro de emisión de Y₂O₂S dopado con 1% de Tm (% atómico), y también el espectro de emisión de Y₂O₂S dopado con 1,0% de Tm (% atómico) y 2,0% de Ho (% atómico).

40 Las figuras fueron generadas utilizando un espectrómetro óptico de alta resolución. La curva de la fig. 1 fue creada vigilando un pico de emisión y explorando a través del intervalo de excitación deseado (por ejemplo 500-1000 nm). En la fig. 1, los resultados de la excitación fueron la contribución al pico de emisión designado en el intervalo de longitud de onda indicado por la exploración. La fig. 2 fue generada ajustando la longitud de onda de excitación y explorando a través del intervalo espectral de emisión designado vigilado por un detector.

El invento será ilustrado a continuación por los siguientes ejemplos que no están destinados a limitar el marco de las reivindicaciones de ninguna manera. Los pigmentos en los ejemplos fueron evaluados en forma de polvo sobre un abrillantador no óptico que contienen dorso de papel en una disposición de espectrómetro de gráficas múltiples que consistían en detección de excitación sintonizable y emisión variable.

45 EJEMPLO 1a

El primer pigmento fue Y₂O₂S dopado con 1% de Tm (% atómico). Las partículas del primer pigmento que contienen el Tm dopante fueron producidas utilizando métodos de producción de fósforo común. El primer pigmento puede ser excitado utilizando luz de por ejemplo 700 nm, 805 nm o 910 nm correspondientes a los picos de absorción mostrados en la fig. 1. LED adecuados están disponibles en Roithner-laser.com. El espectro de emisión está mostrado en la fig. 2. La emisión de Tm centrada en aproximadamente 1800 nm fue detectable por un detector de InGaAs extendido con un espectrómetro de alta resolución. Esta emisión puede corresponder a dicha primera banda de emisión en el invento.

EJEMPLO 1b

5 El segundo pigmento fue Y_2O_3 dopado con 1% de Tm (% atómico) y 2,0% de Ho (% atómico). Las partículas del segundo pigmento contienen tanto dopantes de Tm y Ho fueron fabricadas utilizando métodos de producción de fósforo común. El segundo pigmento fue excitado utilizando la misma fuente de luz que en el Ejemplo 1a. El espectro de absorción es sustancialmente el mismo que en la fig. 1. La emisión de Tm (fig. 2, Traza A) que estaba presente en el Ejemplo 1a centrada y aproximadamente a 1800 nm fue sustancialmente reducida en el segundo pigmento como se ve en la fig. 2, Traza B. El Ho emite sobre una banda con picos principales a 1975 nm y 2050 nm. La emisión de Ho en este intervalo espectral puede ser detectada utilizando detectores de InGaAs extendidos con un espectrómetro de alta resolución. Esta emisión puede corresponder a dicha segunda banda de emisión en el invento.

10 **EJEMPLO 1c**

El primer y segundo pigmentos fueron producidos por separado. El primer pigmento fue fabricado como se ha descrito en el Ejemplo 1a y el segundo pigmento fue fabricado como se ha descrito en el Ejemplo 1b. Los dos pigmentos fueron a continuación mezclados juntos en una relación de 1:1 y agitados para producir una mezcla homogénea. Esta mezcla fue utilizada como un elemento de seguridad legible mediante máquina. Dichas primera y segunda bandas de emisión sería medidas como se ha descrito en los Ejemplos 1a y 1b.

EJEMPLO 1d

La mezcla como se ha descrito en el Ejemplo 1c puede ser mezclada con vehículos para producir una tinta de impresión. Cuando esta tinta es utilizada para imprimir un sustrato, suponiendo que la tinta está seca, la tinta puede ser iluminada con la fuente de luz del Ejemplo 1a. El sistema de detección descrito en los ejemplos 1a y 1b identificaría la primera y segunda bandas de emisión en el invento.

REIVINDICACIONES

1. Un elemento de seguridad legible mediante máquina que comprende una mezcla de al menos dos pigmentos, en el que un primer pigmento comprende una primera red o matriz anfitriona inorgánica que tiene un primer ión dopante luminescente que emite radiación electromagnética en una primera banda de longitud de onda de emisión, y un segundo pigmento comprende una segunda red anfitriona inorgánica que tiene al menos dos dopantes en el que un primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica es el mismo que el primer ión dopante luminescente y un segundo dopante es un ión de tierra rara (i) capaz de ser excitado a través de transferencia de energía no radioactiva desde el primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica y (ii) emitir radiación electromagnética en una segunda banda de longitud de onda de emisión, en que la segunda banda de longitud de onda de emisión tiene una superposición despreciable con la primera banda de longitud de onda de emisión y el segundo dopante reduce o apaga la emisión ampliamente desde el primer dopante de la segunda red anfitriona inorgánica en uno o más picos de emisión.
2. Un elemento de seguridad según la reivindicación 1, en el que el primer dopante absorbe radiación electromagnética en la región espectral UV, visible o infrarroja en una primera longitud de onda de absorción, y preferiblemente emite radiación electromagnética en la región espectral UV, visible o infrarroja en dicha primera banda de longitud de onda de emisión que está en una longitud de onda mayor que la longitud de onda de absorción del primer dopante.
3. Un elemento de seguridad según cualquier reivindicación precedente, en el que dicho primer luminescente es un ión de tierra rara o un metal de transición.
4. Un elemento de seguridad según cualquier reivindicación precedente, en el que las longitudes de onda de la primera y segunda bandas de emisión están ambas en el intervalo IR.
5. Un elemento de seguridad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que cada red anfitriona es ampliamente transparente en el espectro visible.
6. Un elemento de seguridad según cualquier reivindicación precedente, en el que las longitudes de onda de la primera y segunda bandas de emisión son diferentes en al menos 50 nm.
7. Un artículo que comprende un sustrato que soporta un elemento de seguridad de acuerdo con cualquier reivindicación precedente.
8. Un artículo según la reivindicación 7, en el que el elemento de seguridad está incorporado al cuerpo del sustrato, preferiblemente cuando el sustrato es papel.
9. Un artículo según la reivindicación 7, en el que el elemento de seguridad está previsto en una capa sobre el sustrato, preferiblemente como una capa discontinua, por ejemplo formando un diseño predeterminado sobre el sustrato.
10. Un artículo según la reivindicación 9, en el que la capa ha sido aplicada imprimiendo y en el que la capa comprende componentes de tinta.
11. Una tinta que comprende un vehículo, y una mezcla de al menos dos pigmentos, en la que cuando la tinta es aplicada a un sustrato para formar un elemento de seguridad, la mezcla es como se ha definido en la reivindicación 1.
12. Un método para detectar la presencia de un elemento de seguridad de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elemento es irradiado con radiación incidente en una o más longitudes de onda que incluyen en una longitud de onda de absorción de un primer dopante/primer pigmento y en una longitud de onda de absorción de un primer dopante/segundo pigmento y la emisión es detectada en la primera banda de emisión y en la segunda banda de emisión mediante el uso de detectores.
13. Un método según la reivindicación 12, en el que se han usado detectores diferentes para detectar la primera y segunda emisiones, en que la radiación pasa opcionalmente a través de un filtro antes de alcanzar cada detector, estando cada filtro seleccionado de modo que permite la transmisión de una u otra de la primera y segunda emisiones y que impide la transmisión de la otra de la primera y segunda emisiones.
14. Un método según la reivindicación 12 ó 13, en el que la radiación incidente que excita el primer dopante en el primer pigmento y la radiación incidente que excita el primer dopante en el segundo pigmento son procedentes de fuentes diferentes.

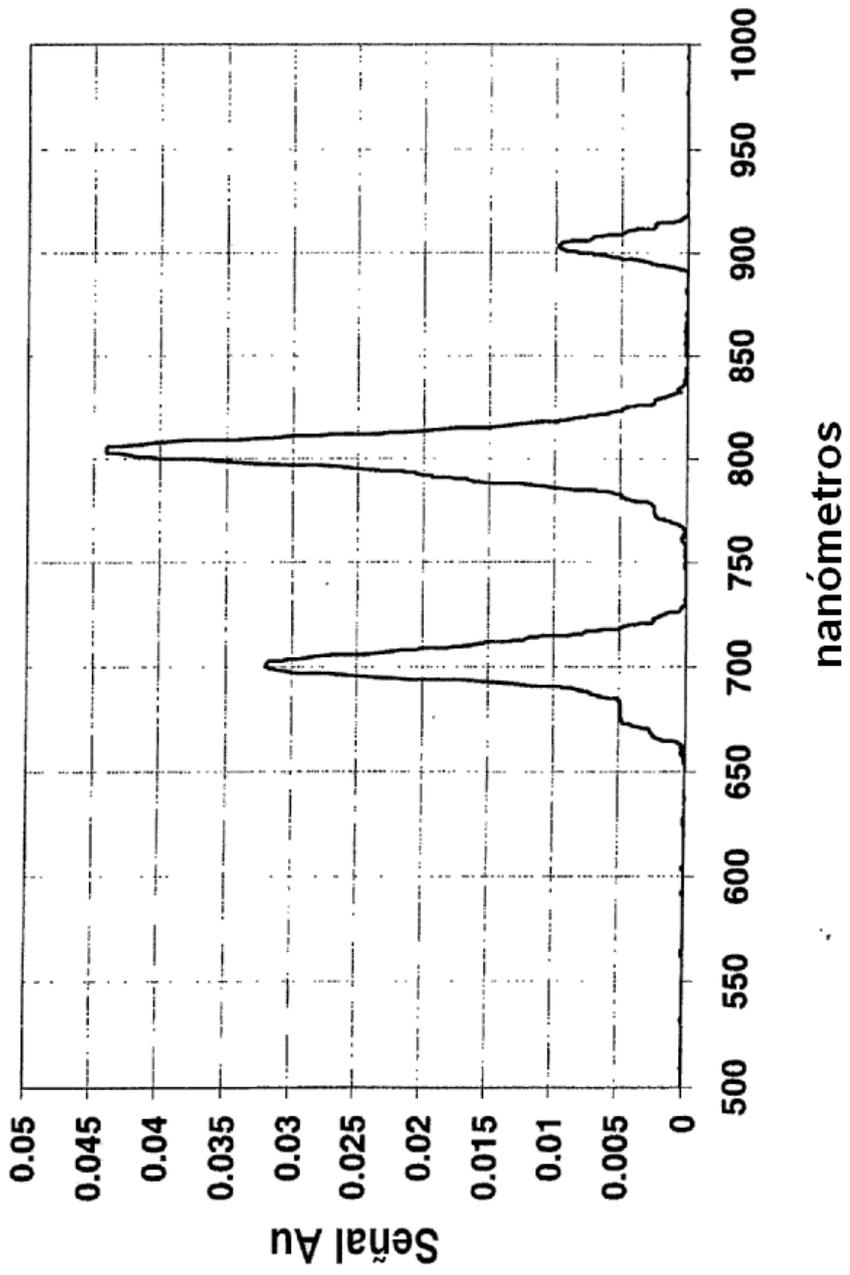


Figura 1

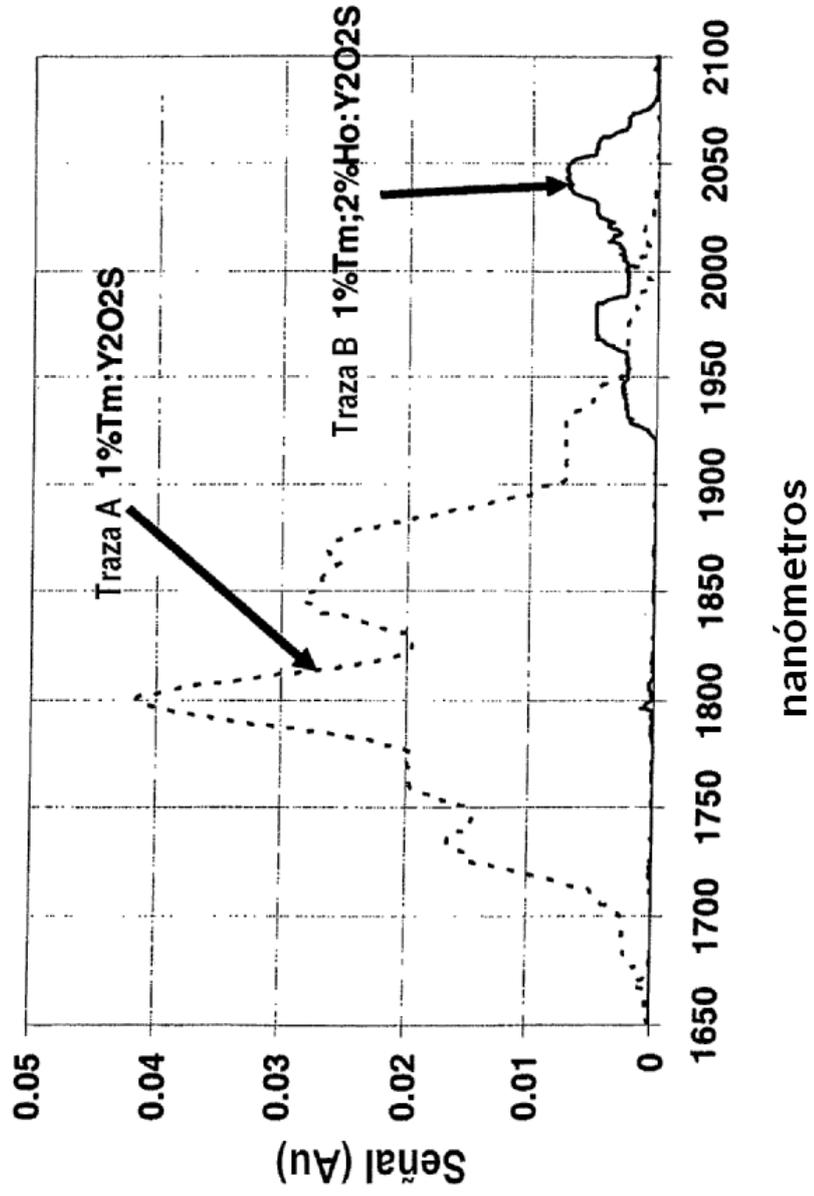


Figura 2