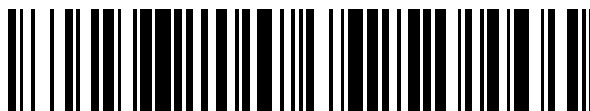


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 704**

51 Int. Cl.:

<b>B42D 15/00</b>	(2006.01)
<b>C09K 11/85</b>	(2006.01)
<b>C09K 11/02</b>	(2006.01)
<b>D21H 21/40</b>	(2006.01)
<b>G07D 7/12</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2010 PCT/US2010/060191**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11084401**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10842497 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2512823**

54 Título: **Fósforos y sustratos de igual índice de refracción para aplicaciones de seguridad**

30 Prioridad:

**13.12.2010 US 966036**  
**17.12.2009 US 287447 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.11.2016**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**  
**Patent Services M/S AB/2B 101 Colombia Road**  
**P.O. Box 2245**  
**Morristown, NJ 07962-2245, US**

72 Inventor/es:

**KANE, JAMES;**  
**RAPOPORT, WILLIAM, ROSS y**  
**LAU, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 588 704 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**

Fósforos y sustratos de igual índice de refracción para aplicaciones de seguridad.

**Campo de la invención**

5 La presente tecnología se refiere a la incorporación de fósforos en artículos de plástico y utilización de los fósforos incorporados como características de seguridad.

**Descripción de la técnica anterior**

10 Hay muchas aplicaciones en las que se desea incorporar una característica de seguridad en un documento u otro artículo. Dichas características de seguridad proporcionan maneras de autenticar o validar el artículo y evitar así la falsificación. Algunas características de seguridad son visibles para el ojo humano, mientras otros están ocultos o son invisibles y requieren el uso de equipo de detección especializado. Las características de seguridad visibles pueden incluir, por ejemplo, hologramas, marcas de agua, imágenes en relieve, cintas u hojas de seguridad, hebras o fibras coloreadas. Las características de seguridad ocultas o invisibles pueden incluir, por ejemplo, fibras fluorescentes, coloraciones químicamente sensibles y pigmentos o tintes fluorescentes que se pueden incorporar al sustrato de un artículo, la tinta impresa en un artículo o la resina usada para fabricar películas con las que se lamina el artículo.

15 Los artículos que incluyen características de seguridad se pueden fabricar de una variedad de sustratos, incluyendo polímeros tales como plásticos. Australia, por ejemplo, ha desarrollado moneda fabricada de polipropileno orientado de manera biaxial, en vez de papel. El sustrato polimérico de la moneda se comporta mucho como papel y se usan técnicas de impresión convencionales para aplicar tinta a la superficie. Una característica de seguridad que se puede incluir en dicha moneda polimérica es una ventana transparente, que puede incluir, por ejemplo, un dispositivo ópticamente variable que utilice red de difracción, que hace más difícil falsificar la moneda usando fotocopiadoras o escáneres.

20 La patente de EE.UU. 7.088.040 se refiere a proporcionar una serie de convertidores elevadores para uso como iluminación general y decorativa. Este documento describe iones de tierras raras para uso como partículas de conversión elevadora, que se pueden encapsular en una variedad de materiales incluyendo derivados de poli(metacrilato de metilo). Este documento se centra en mejorar la realización óptica de una serie de tipos de iluminación por inclusión de dichas partículas de conversión elevadora y, en particular, mejora la capacidad para crear diferente iluminación coloreada para fines decorativos. La patente de EE.UU. A-2008/206486 se refiere a proporcionar marcas, por medio de tinta o pintura por ejemplo, para confirmar la autenticidad o naturaleza falsa de una variedad de artículos. Para este fin, este documento describe la incorporación de características de seguridad en etiquetas de chorro de tinta, por ejemplo, que se aplican con posterioridad a una variedad de artículos para este fin. La patente de EE.UU. A-2007/044679 se refiere a ensayar la autenticidad de una serie de iones de tierras raras fluorescentes anti-Stokes usando radiación infrarroja.

**Sumario de la invención**

35 La presente tecnología se refiere a características de seguridad a base de fósforo que se pueden incorporar en sustratos de plástico. En particular, los ejemplos descritos en la presente memoria pueden proporcionar un sustrato de plástico visualmente claro que incluye una composición de fósforo que es detectable por excitación con una fuente de emisión infrarroja.

40 En un aspecto, un documento de valor comprende un sustrato de plástico. El sustrato de plástico incluye un material de plástico transparente que tiene un índice de refracción y una composición de fósforo incorporada en el material de plástico. La composición de fósforo incluye al menos un ión activo y un material de red huésped cristalina que contiene fluoruro. La composición de fósforo presenta absorción en el infrarrojo y presenta un índice de refracción que está dentro de 2% del índice de refracción del material de plástico. Además, el sustrato de plástico es completamente transparente o incluye una sección o ventana transparente.

45 En otro aspecto, se proporciona un método para detectar una característica de seguridad encubierta a base de fósforo en un documento de valor que comprende un sustrato de plástico. El método incluye las etapas de proporcionar un documento de valor que comprende un sustrato de plástico y dirigir una fuente de emisión infrarroja al sustrato de plástico para excitar la composición de fósforo. El sustrato de plástico incluye un material de plástico transparente con un índice de refracción y una composición de fósforo que presenta absorción en el infrarrojo que se incorpora al plástico. La composición de fósforo incluye al menos un ión activo y un material de red huésped cristalina que contiene fluoruro y presenta un índice de refracción que está dentro de 2% del índice de refracción del material de plástico. Además, el sustrato de plástico es completamente transparente o incluye una ventana o sección transparente.

55 Un aspecto más de la presente invención se refiere al uso de un sustrato de plástico como una característica de seguridad para autenticar un documento de valor. El sustrato de plástico comprende un material de plástico transparente con un índice de refracción y una composición de fósforo incorporada en el material de plástico. La

composición de fósforo comprende al menos un ión activo y un material de red huésped cristalina que contiene fluoruro. La composición de fósforo presenta absorción en el infrarrojo y presenta un índice de refracción que está dentro de 2% del índice de refracción del material de plástico. Además, el sustrato de plástico es completamente transparente o incluye una sección o ventana transparente. Durante la autenticación, el sustrato de plástico es irradiado con una fuente de emisión infrarroja para excitar la composición de fósforo.

#### Descripción detallada

En muchas aplicaciones es deseable incorporar características de seguridad a base de fósforo con sustratos de plástico para permitir la verificación de que son auténticos los artículos, por ejemplo documentos de valor, formados de sustratos de plástico. Las características de seguridad a base de fósforo incluyen una composición de fósforo que comprende al menos un ión activo y un material de red huésped adecuado. El término ión activo se refiere a un ión que absorbe, emite y/o transfiere energía en el espectro óptico del UV al IR. De acuerdo con la presente invención, se incorporan características de seguridad a base de fósforo en sustratos de plástico, que estén conformando ellas mismas los documentos de valor, y la presencia del fósforo se detecta por utilización de una fuente de emisión infrarroja dirigida al sustrato de plástico que excita la composición de fósforo. En algunos ejemplos, la excitación de la composición de fósforo puede ser detectada por el ojo humano, incluyendo, pero no limitándose a, cuando el fósforo es un convertidor elevador excitado convenientemente por un láser tal como un puntero láser de 980 nm. En otros ejemplos, la excitación de la composición de fósforo puede ser una característica leible por una máquina, incluyendo, pero no limitándose a, cuando la composición de fósforo emite señales muy débiles o señales que no están dentro del espectro visible.

Los sustratos de plástico incluyen en general un material de plástico y cualquier aditivo deseado para una aplicación determinada, incluyendo, por ejemplo, las composiciones de fósforo descritas en la presente memoria. Los sustratos de plástico pueden tener cualquier espesor adecuado para la aplicación deseada y pueden ser de una sola capa o de capas múltiples. En el caso de que el sustrato de plástico presente múltiples capas, tal como, por ejemplo, cuando el sustrato de plástico es una película multicapa laminada, la composición de fósforo se puede incorporar en una capa única de la película. Según la presente invención, los sustratos de plástico pueden estar conformados de una variedad de documentos de valor tales como, por ejemplo, bonos o billetes. En algunos ejemplos del uso de un sustrato de plástico en un documento de valor, el espesor del sustrato de plástico puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 2 mm.

Los sustratos de plástico constituidos en los documentos de valor de la invención, o al menos una porción de los mismos, incluyen material de plástico que es transparente o visualmente claro. Por ejemplo, un sustrato de plástico puede ser completamente transparente o puede incluir una sección o ventana transparente. Cuando cualquier porción del sustrato de plástico es transparente, o visualmente clara, que significa que una persona puede ver a su través el sustrato de plástico y que el sustrato de plástico no presenta opacidad sustancial, turbidez o dispersión de luz, el índice de refracción de las composiciones de fósforo descritas en la presente memoria se iguala de manera eficaz a, es decir está dentro de 2% de, el índice de refracción del material de plástico transparente en el sustrato de plástico, de manera que el sustrato de plástico mantiene preferiblemente el mismo, o sustancialmente el mismo, nivel de transparencia o claridad visual. Cuando se incorporan las composiciones de fósforo en una capa de un sustrato de plástico multicapa, el índice de refracción de la composición de fósforo se puede igualar con eficacia al índice de refracción del material de plástico en esa capa.

Las composiciones de fósforo de la presente tecnología se pueden preparar por numerosos métodos como es conocido por los expertos en la materia. Estos métodos incluyen, por ejemplo, síntesis directa, precipitación y también pueden incluir procedimientos de múltiples etapas con postratamiento.

La igualación eficaz del índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico se puede llevar a cabo cuando no hay diferencia sustancial para el ojo humano entre los niveles de transparencia en un sustrato de plástico que contiene la composición de fósforo y un sustrato de plástico que es de otro modo el mismo en espesor y composición, pero no contiene la composición de fósforo. Una igualación eficaz entre el índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico se obtiene cuando el valor del índice de refracción de la composición de fósforo está dentro de aproximadamente 2% del valor del índice de refracción del material de plástico, que significa que el valor del índice de refracción de la composición de fósforo es igual al valor del índice de refracción del material de plástico más o menos aproximadamente 2%. Dependiendo de la aplicación, se puede obtener una igualación eficaz entre el índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico cuando el valor del índice de refracción de la composición de fósforo esté dentro de aproximadamente 1%, dentro de aproximadamente 0,5%, dentro de aproximadamente 0,25%, dentro de aproximadamente 0,2% o dentro de menos de aproximadamente 0,2% del valor del índice de refracción del material de plástico.

La igualación eficaz del índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico puede depender de factores tales como, por ejemplo, el espesor del material de plástico y la cantidad de la composición de fósforo añadida al material de plástico en la formación del sustrato de plástico. Por ejemplo, el efecto visual de una diferencia determinada entre el índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico puede variar basándose en el espesor del material de plástico. Así, puede ser

5 aceptable que la diferencia entre el índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico sea mayor en aplicaciones donde el material de plástico es delgado, debido a que el efecto visual de la diferencia en el material de plástico no es tan significativo. A medida que aumenta el espesor del material de plástico, sin embargo, el efecto visual de la diferencia entre los índices de refracción tiende a aumentar y se prefiere por lo tanto que se reduzca la diferencia entre el índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico. De manera similar, se prefiere que se reduzca la diferencia entre el índice de refracción de la composición de fósforo y el índice de refracción del material de plástico a medida que aumenta la cantidad de composición de fósforo que se está incorporando en el material de plástico.

10 El índice de refracción de un material es la relación de la velocidad de la luz en un vacío a su velocidad en la sustancia. En algunos ejemplos, la igualación eficaz del índice de refracción de la composición de fósforo y el material de plástico se puede realizar en la parte visible del espectro, entre aproximadamente 400 nm y aproximadamente 700 nm. En general, una desigualdad en los índices de refracción de los materiales fuera de este intervalo, tal como en el infrarrojo, no es visible para el ojo humano y así no ejerce impacto la claridad visual del material, aunque se pueden medir usando instrumentación de laboratorio tal como cámaras de infrarrojo. La calidad de la igualación de los índices de refracción puede ser una función del nivel deseado de claridad para una aplicación, la cantidad de fósforo requerida para la aplicación y el espesor del material de sustrato. Las comparaciones para determinar el nivel de claridad visual se pueden realizar por el ojo humano observando el material del mismo espesor con y sin la presencia de la composición de fósforo.

15  
20  
25 Cualquier material de plástico adecuado se puede utilizar en la fabricación de características de seguridad de la presente tecnología, incluyendo, por ejemplo, plásticos transparentes. Los plásticos transparentes pueden ser visualmente claros y pueden no presentar sustancialmente color del cuerpo, no teniendo así sustancialmente absorción en el espectro visible. Muchos plásticos transparentes comercialmente disponibles presentan un índice de refracción en el intervalo de aproximadamente 1,35 a aproximadamente 1,65. Por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), comúnmente referido como PMMA, presenta en general un índice de refracción de aproximadamente 1,485 a aproximadamente 1,49. La Tabla 1 a continuación proporciona el índice de refracción de algunos materiales adicionales como ejemplos adicionales.

Tabla 1

Material	Índice de Refracción
Acetato de Celulosa	1,46 - 1,50
Etilcelulosa	1,47
Compuestos acrílicos	1,49
Polipropileno (No modificado)	1,49
Polibutileno	1,50
Polietileno (Baja Densidad)	1,51
Nailons (PA) Tipo II	1,52
Polietileno (Densidad Media)	1,52
Termoplástico de estireno y butadieno	1,52 - 1,55
PVC (Rígido)	1,52 - 1,55

30 Sin embargo, las composiciones de fósforo que utilizan materiales de red huésped de fósforo tales como óxidos, granates, oxisulfuros o sulfuros, tienden a presentar un índice de refracción por encima de 1,7 o superior, 1,75 o superior o incluso 2 o superior. La diferencia en el índice de refracción de un plástico y el índice de refracción de una composición de fósforo da como resultado dispersión óptica o dispersión de luz, cuando las composiciones de fósforo se incorporan en el plástico. Por ejemplo, la claridad de PMMA se reduce cuando se añade una composición de fósforo a base de óxido, y se puede detectar una diferencia visible por el ojo humano entre PMMA por sí mismo y PMMA que contiene dicha composición de fósforo a base de óxido. En el caso de una diferencia de índice de

refracción sustancial y una gran cantidad de fósforo, el material puede ser virtualmente opaco, incluso con sólo algún porcentaje (en peso) de fósforo. Por el contrario, cuando se añade una composición de fósforo a PMMA que presenta un índice de refracción de aproximadamente 1,48, la cantidad de dispersión óptica se puede reducir significativamente y se puede mantener la claridad visual del PMMA.

5 Las composiciones de fósforo descritas en la presente memoria presentan típicamente un índice de refracción de 1,7 o menor, y pueden presentar un índice de refracción de aproximadamente 1,35 a aproximadamente 1,65. De acuerdo con esto, estas composiciones de fósforo pueden presentar índices igualados para varios materiales de plástico y se pueden incorporar a, o sobre, los materiales de plástico para producir sustratos de plástico transparentes o visualmente claros. La composición de fósforo puede ser añadida al material de plástico en cualquier cantidad adecuada y es preferiblemente una cantidad que no afecta inaceptablemente de manera adversa a la procesabilidad del material de plástico o la integridad estructural del producto acabado. En algunos ejemplos, cuando se está incorporando en un material de plástico, se puede añadir una composición de fósforo al material de plástico en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso de la composición total a aproximadamente 5% en peso de la composición total, donde la composición total incluye el material de plástico, la composición de fósforo y cualquier otro aditivo usado en la formación del sustrato de plástico. En otros casos, tal como por ejemplo cuando el material de plástico es nailon, la composición de fósforo se puede añadir en cantidades hasta aproximadamente 30% en peso de la composición total.

También se prefiere que las composiciones de fósforo no presenten sustancialmente color opaco y así no presenten sustancialmente absorción en el espectro visible. Los fósforos en las composiciones de fósforo que no presentan sustancialmente absorción en el espectro visible no pueden ser detectados por excitación con radiación de un láser de espectro visible o diodo emisor de luz (LED, por sus siglas en inglés). Sin embargo, los materiales de plástico pueden ser transparentes en el infrarrojo, así como ser transparentes en el espectro visible. Los fósforos incorporados en sustratos de plástico pueden ser detectados así si presentan bandas o líneas de absorción en el infrarrojo por excitación de los fósforos con un láser infrarrojo o LED emisor de infrarrojo. La emisión del fósforo puede ser en el visible a infrarrojo cercano en un modo de conversión elevadora, en ejemplos en los que la excitación del fósforo tiene lugar en el IR y la emisión tiene lugar a una longitud de onda más corta. En general, la excitación de estos tipos de materiales tiene lugar en el intervalo del espectro de 900-1.000 nm, así como el intervalo de 1.500-1.600 nm, dependiendo de la composición de fósforo. La emisión del fósforo también puede ser de conversión descendente, en ejemplos donde la longitud de onda emitida es más larga que la longitud de onda de excitación.

Muchas composiciones de fósforo adecuadas son isotópicas por naturaleza, presentando sólo un índice de refracción único como una función de la longitud de onda. También hay composiciones de fósforo de estructuras cristalinas más complejas que presentan birrefringencia. En los ejemplos de birrefringencia, se puede obtener más de un valor de índice de refracción para una única longitud de onda, que en general se maximiza a lo largo de los ejes cristalográficos. La utilización de materiales que presentan birrefringencia puede ser más probablemente que cause cantidades aumentadas de dispersión óptica debido a que ya no es posible la igualación perfecta de los índices de refracción. Sin embargo, si el valor de la birrefringencia es bajo se puede obtener una igualación próxima y puede ser suficiente para varias aplicaciones de características de seguridad. Cuando las composiciones de fósforo son birrefringentes, la igualación de índices de refracción más óptima puede ser derivada basándose en un promedio de los índices de refracción múltiples.

Los materiales de red huésped de fósforo comprendidos en las composiciones de fósforo de la presente tecnología contienen fluoruro y son cristalinos. Preferiblemente no presentan sustancialmente color opaco. Los materiales de red huésped de fósforo que contienen fluoruro pueden presentar un menor índice de refracción que los otros tipos de huéspedes de fósforo discutidos anteriormente. Los materiales de red huésped de fósforo que contienen fluoruro pueden incluir, por ejemplo, fluoruros u oxifluoruros. Hay muchos materiales de red huésped de fósforo que contienen fluoruro que se pueden usar para igualar el índice de diversos materiales de plástico. Con frecuencia se utiliza ácido fluorhídrico en la preparación de muchas composiciones de fósforo a base de fluoruro y pueden ocurrir problemas de seguridad significativos durante la producción en una escala de volúmenes grandes. En algunos ejemplos, se pueden reducir las preocupaciones de seguridad por utilización de fluoruro de sodio e itrio ( $\text{NaYF}_4$ ) como los materiales de red huésped de fósforo que contienen fluoruro. Otro ejemplo de materiales de red huésped de fósforo que contienen fluoruro adecuados es el fluoruro de itrio y litio ( $\text{YLiF}_4$ ). La Tabla 2 a continuación proporciona información adicional considerando algunos ejemplos de materiales de red huésped de fósforo que contienen fluoruro.

Tabla 2

Material	Índice de Refracción (en el visible ~500 nm)
Fluoruro de itrio y litio ( $\text{YLiF}_4$ )	1,457-1,4796

Material	Índice de Refracción (en el visible ~500 nm)
Fluoruro de lantano (LaF <sub>3</sub> )	1,601
Fluoruro de calcio (CaF <sub>2</sub> )	1,44
Fluoruro de Bario (BaF <sub>2</sub> )	1,48
Fluoruro de estroncio (SrF <sub>2</sub> )	1,4358
Fluoruro de sodio e itrio (NaYF <sub>4</sub> )	1,48

5 Las composiciones de fósforo de la presente tecnología pueden incluir al menos un ión activo de elemento de tierras raras o ión activo de metal de transición. Los iones activos de elementos de tierras raras o iones activos de metales de transición para uso en las composiciones contienen fósforo pueden ser convertidores elevadores o pueden ser excitables en las longitudes de onda del infrarrojo más lejano, tal como a aproximadamente 900 nm a aproximadamente 1.000 nm o también a aproximadamente 1.500 nm a aproximadamente 1.600 nm, dependiendo de ión activo. El ión activo de elementos de tierras raras o ión activo de metal de transición que es convertidor elevador cuando se excita en el intervalo de aproximadamente 900 nm a aproximadamente 1.000 nm incluye, pero no se limitan a, erbio, holmio e iterbio. Típicamente, estos iones activos pueden ser excitados a 980 nm, tal como 10 con un láser de diodo de 980 nm fácilmente disponible y emiten en el espectro visible por absorción de múltiples fotones de 980 nm para generar un fotón visible de mayor energía. Por ejemplo, si se usa un ión activo de elemento de tierras raras o ión activo de metal de transición que sea un convertidor elevador del verde, irradiar un láser de 980 nm por una película o placa de plástico produce que el ión activo dentro del material de plástico emita en el verde, trazando la ruta del láser.

15 Algunos ejemplos de composiciones de fósforo de la presente tecnología incluyen iones activos de elementos de tierras raras. Dichas composiciones de fósforo pueden incluir al menos un primer ión activo de elementos de tierras raras y pueden incluir además un segundo ión activo de elemento de tierras raras. El primer ión activo de elemento de tierras raras puede ser, por ejemplo, iterbio, erbio, holmio, tulio, praseodimio, neodimio o mezclas de los mismos. De manera similar, el segundo ión activo de elemento de tierras raras puede ser, por ejemplo, iterbio, erbio, holmio, 20 tulio, praseodimio, disprosio, neodimio o mezclas de los mismos.

En algunos casos, el iterbio (Yb) puede ser un ión activo de elemento de tierras raras adecuado y puede estar presente en las composiciones de fósforo en cualquier cantidad adecuada, tal como, por ejemplo, hasta aproximadamente 20 por ciento atómico (% at.), donde el porcentaje atómico de iterbio es el porcentaje de átomos 25 de iterbio respecto a todos los iones de tierras raras en el fósforo. En algunos casos, se puede usar hasta 98% de Yb en la situación de absorción. El iterbio (Yb) es un ión activo que puede emitir, pero también transfiere con eficacia energía de manera no radiactiva a un segundo ión activo de elemento de tierras raras que puede emitir a frecuencias superiores a través de procedimientos multi-fotones. De acuerdo con esto, en algunos ejemplos, las composiciones de fósforo incluyen un primer ión activo de elemento de tierras raras y un segundo ión activo de elemento de tierras raras. En un ejemplo, el primer ión activo de elemento de tierras raras es iterbio y el segundo ión 30 activo de elemento de tierras raras es erbio, holmio, tulio, praseodimio o neodimio. En los ejemplos en los que las composiciones de fósforo incluyen iterbio y un segundo ión activo de elemento de tierras raras, la emisión visible observada en la excitación de la composición de fósforo dentro de un sustrato de plástico puede ser la característica de emisión del segundo ión activo de elemento de tierras raras de un estado de altitud superior. Algunos elementos de tierras raras, tales como erbio y holmio presentan absorción en el espectro visible aunque tiende a ser muy débil o cercana al borde infrarrojo del espectro visible. El efecto de dichos iones activos de elementos de tierras raras que 35 presentan absorción en el espectro visible en la claridad visual de una composición de fósforo se puede controlar basándose en la cantidad del ión activo de elemento de tierras raras que se incluye en la composición de fósforo. En algunos ejemplos, las composiciones de fósforo pueden incluir hasta aproximadamente 8,0 por ciento atómico del segundo ión activo de elemento de tierras raras.

40 Los siguientes Ejemplos ilustran la producción de una serie de placas de plástico que incorporan una variedad de composiciones de fósforo y materiales de plástico, que se pueden usar según la presente invención.

#### Ejemplo 1

Se prepararon composiciones de fósforo que contienen fluoruro de sodio e itrio de fase hexagonal como el huésped de fósforo y con las siguientes formulaciones: Na(Y<sub>0,78</sub>Yb<sub>0,20</sub>Er<sub>0,02</sub>)F<sub>4</sub>, Na(Y<sub>0,798</sub>Yb<sub>0,20</sub>Ho<sub>0,002</sub>)F<sub>4</sub>, 45 Na(Y<sub>0,799</sub>Yb<sub>0,20</sub>Tm<sub>0,001</sub>)F<sub>4</sub> y Na(Y<sub>0,793</sub>Yb<sub>0,20</sub>Nd<sub>0,007</sub>)F<sub>4</sub>. Se encontró que cada una de las composiciones de fósforo tenía una buena igualación de índices de refracción para PMMA. Puesto que estos materiales presentan una buena

igualación de índices de refracción para PMMA y la temperatura de tratamiento del plástico son cientos de grados Celsius por debajo de la temperatura de producción de fósforo, la incorporación de estas composiciones de fósforo como características de seguridad en los artículos fabricados a partir de PMMA, u otros materiales de plástico con un índice de refracción similar, se puede llevar a cabo con muy poca pérdida de la eficacia del fósforo.

5 Las placas de plástico con caras claras se moldearon a partir de la mezcla madre para proporcionar muestras con varios espesores que oscilan desde espesores de 1 mm a 5 mm en etapas de incrementos de 1 mm. Se incorporó la composición de fósforo en el plástico en una cantidad de 0,5% en peso. Las placas de plástico que tienen los mismos espesores también se moldearon de PMMA sin la composición de fósforo para fines de comparación. Las placas que incluían la composición de fósforo fueron muy similares en aspecto a las placas que no incluían la composición de fósforo. Los dos tipos de placas parecieron visualmente claros y no parecía que hubiera significativamente más dispersión de luz por las placas que contenían fósforo. Las placas que incluían la composición de fósforo mostraron la ruta de un haz láser de 980 nm por el material como una línea verde debido al procedimiento de conversión elevadora que emite en el visible.

10 El ensayo adicional de la composición de fósforo  $\text{Na(Y}_{0,7993}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$  indicó que el índice de refracción se podía variar cambiando las concentraciones elementales en la misma, mientras que aún se mantenían propiedades deseables de claridad visual y absorción infrarroja de la composición de fósforo. De acuerdo con esto, el índice de refracción de la composición de fósforo  $\text{Na(Y}_{0,7993}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$  se puede modificar como se desee para igualar el índice de refracción de un plástico que se usa para una aplicación particular.

#### Ejemplo 2

20 Las placas que tenían un espesor de 0,32 cm (0,125 pulgadas) se fabricaron conteniendo PMMA y una composición de fósforo utilizando fluoruro de sodio e itrio como el huésped de fósforo. La composición de fósforo presentó la formulación:  $\text{Na(Y}_{0,7993}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Las placas no presentaron un color apreciable debido a la muy baja concentración de ión neodimio así como el contenido en iterbio incoloro. La composición de fósforo, conteniendo 20 por ciento atómico (% at.) iterbio y 0,7 por ciento atómico (% at.) de neodimio, fue una buena igualación del índice de refracción para PMMA y se observó una pérdida de dispersión óptica muy baja. La composición de fósforo actuó como una característica leíble por una máquina en PMMA por utilización de la transferencia de energía entre el neodimio y el iterbio. Las placas se excitaron por un LED infrarrojo de 760 nm en las líneas de absorción del neodimio alrededor de 760 nm. La emisión de IR detectada fue a 1.020 nm (1,02 micrómetros), que es la emisión de iterbio característica en este material huésped. Se observa que las emisiones a 1.020 nm están dentro del intervalo de detección de los detectores de silicio. Los detectores de silicio pueden ser deseables debido a que tienden a tener una calidad extremadamente alta, presentan alta sensibilidad en el visible a aproximadamente 1.000 nm, presentan bajo ruido electrónico y son relativamente económicos.

#### Ejemplo 3

35 Se prepararon las composiciones de fósforo que contenían fluoruro de sodio e itrio de fase hexagonal como el huésped de fósforo y con las siguientes formulaciones:  $\text{Na(Y}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02})\text{F}_4$ ,  $\text{Na(Y}_{0,798}\text{Yb}_{0,20}\text{Ho}_{0,002})\text{F}_4$ ,  $\text{Na(Y}_{0,799}\text{Yb}_{0,20}\text{Tm}_{0,001})\text{F}_4$  y  $\text{Na(Y}_{0,793}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Cada una de las composiciones de fósforo se encontró que presentaba una buena igualación de índices de refracción para Polipropileno. Puesto que estos materiales presentan una buena igualación de índices de refracción para Polipropileno y la temperatura de tratamiento del plástico es cientos de grados Celsius por debajo de la temperatura de producción de fósforo, la incorporación de estas composiciones de fósforo como características de seguridad en artículos fabricados a partir de Polipropileno u otros materiales de plástico con un índice de refracción similar, se puede llevar a cabo con muy poca pérdida de la eficacia del fósforo.

40 Se moldearon placas de plástico a partir de la mezcla madre que presentaba múltiple espesor y caras claras. Las placas de plástico también se moldearon de polipropileno sin la composición de fósforo para fines de comparación. Las placas que incluían la composición de fósforo fueron muy similares en aspecto a las placas que no incluían la composición de fósforo. Los dos tipos de placas parecieron visualmente claros y no parecía que presentaran significativamente más dispersión de luz por las placas que contenían fósforo. Las placas que incluían la composición de fósforo mostraron la ruta de un haz de láser de 980 nm por el material como una línea verde debido al procedimiento de conversión elevadora que emite en el visible.

#### Ejemplo 4

50 Las placas que tenían un espesor de 0,32 cm (0,125 pulgadas) se fabricaron conteniendo polipropileno y una composición de fósforo utilizando fluoruro de sodio e itrio como el huésped de fósforo. La composición de fósforo presentó la formulación:  $\text{Na(Y}_{0,7993}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Las placas no presentaron un color apreciable debido a la muy baja concentración de ión neodimio así como el contenido en iterbio incoloro. La composición de fósforo, conteniendo 20 por ciento atómico (% at.) de iterbio y 0,7 por ciento atómico (% at.) de neodimio, fue una buena igualación del índice de refracción para polipropileno y se observó una pérdida de dispersión óptica muy baja. La composición de fósforo actuó como una característica leíble por una máquina en polipropileno por utilización de la transferencia de energía entre el neodimio y el iterbio. Las placas se excitaron por

un LED infrarrojo de 760 nm en las líneas de absorción del neodimio alrededor de 760 nm. La emisión IR detectada fue a 1.020 nm (1,02 micrómetros), que es la emisión de iterbio característica en este material huésped.

#### Ejemplo 5

5 Se prepararon composiciones de fósforo que contenían fluoruro de sodio e itrio de fase hexagonal como el huésped de fósforo y con las formulaciones siguientes:  $\text{Na}(\text{Y}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,798}\text{Yb}_{0,20}\text{Ho}_{0,002})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,799}\text{Yb}_{0,20}\text{Tm}_{0,001})\text{F}_4$  y  $\text{Na}(\text{Y}_{0,793}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Se encontró que cada una de las composiciones de fósforo presentaba una buena igualación de índices de refracción para compuesto acrílico. Puesto que estos materiales presentan una buena igualación de índices de refracción para compuesto acrílico y la temperatura de tratamiento del plástico es cientos de grados Celsius por debajo de la temperatura de producción del fósforo, la incorporación de estas composiciones de fósforo como características de seguridad en artículos fabricados a partir de compuesto acrílico u otros materiales de plástico que presentan un índice de refracción similar, se puede llevar a cabo con muy poca pérdida de la eficacia del fósforo.

15 Se moldearon placas de plástico a partir de la mezcla madre que presentaban múltiple espesor y caras claras. Las placas de plástico también se moldean del material acrílico sin la composición de fósforo para fines de comparación. Las placas que incluyen la composición de fósforo son de aspecto muy similar a las placas que no incluyen la composición de fósforo. Los dos tipos de placas parecieron visualmente claros y no parecía que presentarían significativamente más dispersión de luz por las placas que contenían fósforo. Las placas que incluían la composición de fósforo mostraron la ruta de un haz de láser de 980 nm por el material como una línea verde debido al procedimiento de conversión elevadora que emite en el visible.

#### 20 Ejemplo 6

Las placas que tenían un espesor de 0,32 cm (0,125 pulgadas) se fabricaron conteniendo un compuesto acrílico con un índice de refracción de aproximadamente 1,49 y una composición de fósforo utilizando fluoruro de sodio e itrio como el huésped de fósforo. La composición de fósforo presentó la formulación:  $\text{Na}(\text{Y}_{0,7993}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Las placas no presentaron un color apreciable debido a la muy baja concentración de ión neodimio así como el contenido en iterbio incoloro. La composición de fósforo, conteniendo 20 por ciento atómico (% at.) de iterbio y 0,7 por ciento atómico (% at.) de neodimio, fue una buena igualación del índice de refracción para el compuesto acrílico y se observó una pérdida de dispersión óptica muy baja. La composición de fósforo actuó como una característica leíble por una máquina en un compuesto acrílico por utilización de la transferencia de energía entre el neodimio y el iterbio. Las placas se excitaron por un LED infrarrojo de 760 nm en las líneas de absorción del neodimio alrededor de 760 nm. La emisión IR detectada fue a 1.020 nm (1,02 micrómetros), que es la emisión de iterbio característica en este material huésped.

#### Ejemplo 7

35 Se prepararon composiciones de fósforo que contenían fluoruro de sodio e itrio de fase hexagonal como el huésped de fósforo y con las formulaciones siguientes:  $\text{Na}(\text{Y}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,798}\text{Yb}_{0,20}\text{Ho}_{0,002})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,799}\text{Yb}_{0,20}\text{Tm}_{0,001})\text{F}_4$  y  $\text{Na}(\text{Y}_{0,793}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Se encontró que cada una de las composiciones de fósforo presentaba una buena igualación de índices de refracción para un compuesto acrílico con un índice de refracción de aproximadamente 1,49. Puesto que estos materiales presentan una buena igualación de índices de refracción para el compuesto acrílico y la temperatura de tratamiento del plástico es cientos de grados Celsius por debajo de la temperatura de producción del fósforo, incorporación de estas composiciones de fósforo como características de seguridad en artículos fabricados a partir del compuesto acrílico u otros materiales de plástico que presentan un índice de refracción similar, se puede llevar a cabo con muy poca pérdida de la eficacia del fósforo.

#### Ejemplo 8

45 Se prepararon composiciones de fósforo que contenían fluoruro de sodio e itrio de fase hexagonal como el huésped de fósforo y con las formulaciones siguientes:  $\text{Na}(\text{Y}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,798}\text{Yb}_{0,20}\text{Ho}_{0,002})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,799}\text{Yb}_{0,20}\text{Tm}_{0,001})\text{F}_4$  y  $\text{Na}(\text{Y}_{0,793}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Se encontró que cada una de las composiciones de fósforo presentaba una buena igualación de índices de refracción para polietileno de baja densidad. Puesto que estos materiales presentan una buena igualación de índices de refracción para polietileno de baja densidad y la temperatura de tratamiento del plástico es cientos de grados Celsius por debajo de la temperatura de producción del fósforo, la incorporación de estas composiciones de fósforo como características de seguridad en artículos fabricados a partir de polietileno de baja densidad u otros materiales de plástico que presentan un índice de refracción similar, se puede llevar a cabo con muy poca pérdida de la eficacia del fósforo.

55 Se moldearon placas de plástico a partir de la mezcla madre que presentaban múltiples espesores. Se observa que el polietileno de baja densidad tiende a ser un material opacificado o turbio y así es preferible que se use polietileno de baja densidad en aplicaciones tales como, por ejemplo, películas delgadas, incluyendo como una capa en una película laminada con espesores de hasta aproximadamente 25,4 micrómetros (1 milipulg.). Las placas de plástico también se moldean del polietileno de baja densidad sin la composición de fósforo para fines de comparación. Las placas que incluían la composición de fósforo fueron de aspecto muy similar a las placas que no incluían la



composición de fósforo. Visualmente no parecía que presentaban significativamente más dispersión de luz por las placas que contenían fósforo. Las placas que incluían la composición de fósforo mostraron la ruta de un haz de láser de 980 nm por el material como una línea verde debido al procedimiento de conversión elevadora que emite en el visible.

#### 5 Ejemplo 9

Las placas fueron fabricadas conteniendo un polietileno de baja densidad con un índice de refracción de aproximadamente 1,51 y una composición de fósforo utilizando fluoruro de sodio e itrio como el huésped de fósforo. La composición de fósforo presentó la formulación:  $\text{Na}(\text{Y}_{0,7993}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Las placas no presentaron un color apreciable debido a la muy baja concentración de ión neodimio así como el contenido en iterbio incoloro. La composición de fósforo, conteniendo 20 por ciento atómico (% at.) de iterbio y 0,7 por ciento atómico (% at.) de neodimio, fue una buena igualación del índice de refracción para el polipropileno de baja densidad. La composición de fósforo actuó como una característica leíble por una máquina en polipropileno de baja densidad por utilización de la transferencia de energía entre el neodimio y el iterbio. Las placas se excitaron por un LED infrarrojo de 760 nm en las líneas de absorción del neodimio alrededor de 760 nm. La emisión IR detectada fue a 1.020 nm (1,02 micrómetros), que es la emisión de iterbio característica en este material huésped.

#### Ejemplo 10

Se prepararon composiciones de fósforo que contenían fluoruro de sodio e itrio de fase hexagonal como el huésped de fósforo y con las formulaciones siguientes:  $\text{Na}(\text{Y}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,798}\text{Yb}_{0,20}\text{Ho}_{0,002})\text{F}_4$ ,  $\text{Na}(\text{Y}_{0,799}\text{Yb}_{0,20}\text{Tm}_{0,001})\text{F}_4$  y  $\text{Na}(\text{Y}_{0,793}\text{Yb}_{0,20}\text{Nd}_{0,007})\text{F}_4$ . Se encontró que cada una de las composiciones de fósforo presentaba una buena igualación de índices de refracción para polietileno de baja densidad con un índice de refracción de aproximadamente 151. Puesto que estos materiales presentan una buena igualación de índices de refracción para el polietileno de baja densidad y la temperatura de tratamiento del plástico es cientos de grados Celsius por debajo de la temperatura de producción del fósforo, la incorporación de estas composiciones de fósforo como características de seguridad en artículos fabricados a partir de polietileno de baja densidad u otros materiales de plástico con un índice de refracción similar, se puede llevar a cabo con muy poca pérdida de la eficacia del fósforo.

A partir de lo anterior, se apreciará que aunque se han descrito en la presente memoria ejemplos específicos para fines de ilustración, se pueden hacer varias modificaciones sin desviarse del alcance de esta descripción. Se desea por lo tanto que la descripción detallada anterior se considere como ilustrativa en vez de limitante y que se entienda que son las siguientes reivindicaciones, incluyendo todos los equivalentes, que se destinan a señalar en particular y reivindicar claramente la materia reivindicada.

**REIVINDICACIONES**

1. Un documento de valor que comprende un sustrato de plástico, en el que el sustrato de plástico comprende:  
un material de plástico transparente que tiene un índice de refracción y  
una composición de fósforo incorporada en el material de plástico, comprendiendo la composición de fósforo al  
5 menos un ión activo y un material de red huésped cristalina que contiene fluoruro;  
en el que la composición de fósforo presenta absorción en el infrarrojo y presenta un índice de refracción que está  
dentro de 2% del índice de refracción del material de plástico  
y en el que el sustrato de plástico es completamente transparente o incluye una sección o ventana transparente.
2. El documento de valor según la reivindicación 1, en el que al menos un ión activo se selecciona del grupo que  
10 consiste en iones activos de elementos de tierras raras e iones activos de elementos de metales de transición.
3. El documento de valor según la reivindicación 2, en el que al menos un ión activo comprende un primer ión activo  
de elementos de tierras raras.
4. El documento de valor según la reivindicación 3, en el que el primer ión activo de elementos de tierras raras se  
15 selecciona del grupo que consiste en: iterbio, erbio, holmio, tulio, praseodimio, disprosio, neodimio y mezclas de los  
mismos.
5. El documento de valor el a re según cualquier reivindicación precedente, en el que el material de red huésped  
cristalina que contiene fluoruro comprende fluoruro de sodio e itrio o fluoruro de itrio y litio.
6. El documento de valor según la reivindicación 2, en el que al menos un ión activo de elementos de tierras raras o  
20 ión activo de metal de transición comprende un primer ión activo de elementos de tierras raras y un segundo ión  
activo de elementos de tierras raras.
7. El documento de valor según la reivindicación 6, en el que el segundo ión activo de elementos de tierras raras se  
selecciona del grupo que consiste en: iterbio, erbio, holmio, tulio, praseodimio, disprosio, neodimio y mezclas de los  
mismos.
8. El documento de valor según la reivindicación 1, en el que el índice de refracción del material de plástico presenta  
25 un valor entre 1,35 y 1,65.
9. El documento de valor según la reivindicación 2, en el que la composición de fósforo es un convertidor elevador.
10. El documento de valor según cualquier reivindicación precedente, que es un bono o un billete.
11. Un método para detectar una característica de seguridad encubierta a base de fósforo en un documento de valor  
que comprende un sustrato de plástico, comprendiendo el método las etapas de:  
30 proporcionar un documento de valor que comprende un sustrato de plástico, incluyendo dicho sustrato de plástico un  
material de plástico transparente con un índice de refracción y una composición de fósforo con absorción en el  
infrarrojo que se incorpora en el plástico y  
dirigir una fuente de emisión infrarroja al sustrato de plástico para excitar la composición de fósforo;  
35 en el que la composición de fósforo comprende al menos un ión activo y un material de red huésped cristalina que  
contiene fluoruro y presenta un índice de refracción que está dentro de 2% del índice de refracción del material de  
plástico y  
en el que el sustrato de plástico es completamente transparente o incluye una ventana o sección transparente.
12. Uso de un sustrato de plástico como una característica de seguridad para autenticar un documento de valor, en  
el que el sustrato de plástico comprende:  
40 un material de plástico transparente con un índice de refracción y  
una composición de fósforo incorporada en el material de plástico, comprendiendo la composición de fósforo al  
menos un ión activo y un material de red huésped cristalina que contiene fluoruro;  
en el que la composición de fósforo presenta absorción en el infrarrojo y presenta un índice de refracción que está  
dentro de 2% del índice de refracción del material de plástico;  
45 en el que el sustrato de plástico es completamente transparente o incluye una sección o ventana transparente

y en el que, durante la autenticación, el sustrato de plástico es irradiado con una fuente de emisión infrarroja para excitar la composición de fósforo.

13. Un método según la reivindicación 11 o uso según la reivindicación 12, en el que el sustrato de plástico comprende las características citadas en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9.

- 5 14. Un método según la reivindicación 11 o uso según la reivindicación 12, en el que el documento de valor es un bono o un billete.