



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 594 889

61 Int. Cl.:

**B42D 25/00** (2014.01) **B41M 3/14** (2006.01) **G07D 7/12** (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 09.10.2007 PCT/EP2007/008773

(87) Fecha y número de publicación internacional: 17.04.2008 WO08043522

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.10.2007 E 07818846 (3)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.07.2016 EP 2089237

(54) Título: Marca de autenticidad en forma de substancias luminiscentes

(30) Prioridad:

10.10.2006 DE 102006047851

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 23.12.2016

(73) Titular/es:

GIESECKE & DEVRIENT GMBH (100.0%) PRINZREGENTENSTRASSE 159 81677 MÜNCHEN, DE

(72) Inventor/es:

HEER, STEPHAN; GIERING, THOMAS; STOCK, KAI UWE y GRAUVOGL, GREGOR

(74) Agente/Representante:

ARPE FERNÁNDEZ, Manuel

#### **DESCRIPCIÓN**

Marca de autenticidad en forma de substancias luminiscentes

25

30

35

- [0001] La presente invención se refiere a un documento de valor impreso, con una característica de autenticidad en forma de, al menos, dos sustancias luminiscentes a base de rejillas huésped dopadas con uno o varios iones.
  [0002] En el marco de la invención deben entenderse por el concepto "documento de valor" billetes de banco, cheques, acciones, timbres, documentos de identidad, tarjetas de crédito, pasaportes y también otros documentos,
- 10 [0003] La protección de documentos de valor contra la falsificación mediante sustancias luminiscentes se conoce ya desde hace tiempo. Ya se ha discutido la utilización de metales de transición y metales de tierras raras como iones luminiscentes. Tales iones tienen la ventaja de que, tras una correspondiente excitación, muestran una o varias luminiscencias de banda estrecha características, que facilitan una comprobación segura y la delimitación con respecto a otros espectros. También se han discutido ya combinaciones de metales de transición y/o metales de tierras raras. Tales sustancias tienen la ventaja de que, adicionalmente a las luminiscencias arriba mencionadas, se

así como etiquetas, sellos, envases u otros elementos para la protección de productos.

- observan, así llamados, procesos de transferencia de energía que pueden llevar a espectros más complicados. En estos procesos de transferencia de energía, un ion puede transferir su energía a otro ion y los espectros pueden entonces consistir en varias líneas de banda estrecha que son características de ambos iones.
- [0004] Un ejemplo de una sustancia luminiscente ya conocida es el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Cr<sup>3+</sup>. Esta sustancia se denomina también rubí. Tras una excitación en la zona visible del espectro, el rubí emite luminiscencia de banda estrecha.
  - [0005] El documento DE 198 04 021 A1, describe un documento de valor con, al menos, una característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente a base de rejillas huésped dopadas. Se trata aquí de características de autenticidad que se basan en una etapa de transferencia de energía de Cr³+ a un ion de tierra rara. La luminiscencia se observa entonces de los iones de tierra rara.
  - [0006] El documento EP 1 370 424 B1, describe un documento de valor impreso, con al menos una característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente a base de rejillas huésped dopadas con iones de configuración electrónica (3d)<sup>2</sup>. El documento WO 2006/024530 A1 describe un documento de valor con un sistema de características luminiscentes con, al menos, dos materiales luminiscentes que, en respuesta a una radiación de excitación, generan emisiones solapadas.
  - [0007] Sin embargo, en general el número de sustancias luminiscentes consistentes en una rejilla huésped dopada con iones y adecuadas para la protección de documentos de valor es limitado.
  - [0008] El número de sustancias luminiscentes de banda estrecha basadas en metales de transición y adecuadas para la protección de documentos de valor es muy limitado. Además, tienen la desventaja de que estas luminiscencias tienen una larga duración.
  - [0009] Las sustancias luminiscentes basadas en metales de tierras raras tienen la desventaja de que con la rejilla huésped puede influirse muy poco en la posición espectral de las luminiscencias de banda estrecha. Además, la mayoría de las sustancias pueden excitarse sólo de una manera muy poco eficaz.
- [0010] Partiendo de este estado de la técnica, la invención tiene el objetivo de aumentar el número de sustancias adecuadas como característica de autenticidad para documentos de valor y, en particular, crear nuevas características de autenticidad que se diferencien, por sus propiedades características, de los documentos de valor con características de autenticidad hasta ahora ya conocidas.
  - [0011] La consecución de este objetivo se desprende de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones subordinadas tienen por objeto perfeccionamientos.
- [0012] La invención se basa en el conocimiento de que una modificación sistemática de las rejillas huésped y/o de iones de configuración electrónica (nd)<sup>3</sup>, hace posible un ajuste selectivo de las características de luminiscencia de tales sustancias luminiscentes y su combinación permite un gran número de nuevas y complejas características de autenticidad.
- [0013] Por ejemplo, las características de luminiscencia de iones (3d)<sup>3</sup> pueden describirse mediante los siguientes tres parámetros: el parámetro del campo de ligandos Dq, el parámetro de Racah B y el número atómico efectivo Z<sup>eff</sup>. [0014] El parámetro del campo de ligandos Dq, describe la separación de los orbitales 3d en un campo de ligandos octaédrico. La magnitud de esta separación depende de la naturaleza de los ligandos. El desplazamiento de los estados electrónicos sigue aquí los, así llamados, diagramas de Tanabe-Sugano. En caso de un campo de ligandos débil, el estado luminiscente se define con el símbolo de término de simetría <sup>4</sup>T<sub>2</sub> y en este caso se observa una
- luminiscencia ancha con una duración relativamente corta, porque se trata de una transición permitida por el spin. La posición espectral de esta luminiscencia puede desplazarse en gran medida mediante una elección adecuada de la rejilla huésped. En caso de un valor característico mayor del parámetro del campo de ligandos Dq tiene lugar un cambio del estado electrónico de nivel más bajo de <sup>4</sup>T<sub>2</sub> a <sup>2</sup>E. En este caso se observa una luminiscencia de banda estrecha con una duración relativamente larga, porque se trata de una transición prohibida por el spin. Mediante el
- parámetro del campo de ligandos no puede influirse en la posición espectral de la transición de <sup>2</sup>E al estado fundamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub>. Sin embargo, es posible influir débilmente pero de manera significativa en la posición espectral mediante la variación selectiva del parámetro Racah B. Puede influirse en el parámetro Racah B mediante la elección adecuada de la rejilla huésped. El número atómico efectivo Z<sup>eff</sup> aumenta en los iones (3d)<sup>3</sup> isoelectrónicos en la serie Ti<sup>+</sup>, V<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> y Fe<sup>5+</sup> y lleva a un fuerte desplazamiento de todos los estados electrónicos a energías mayores.

- [0015] Una primera ventaja principal de la solución según la invención consiste en que en un primer paso es posible producir de manera selectiva un gran número de sustancias luminiscentes, que se diferencian, por sus características espectrales, de las características de autenticidad hasta ahora conocidas. La luminiscencia  $^2E \rightarrow ^4A_2$  de banda estrecha puede desplazarse de manera significativa mediante una variación selectiva de la rejilla huésped con campo de ligandos fuerte. La luminiscencia  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  de banda ancha puede desplazarse mucho a la zona roja e infrarroja cercana del espectro mediante una variación selectiva de la rejilla huésped con campo de ligandos débil. [0016] Una segunda ventaja principal de la solución según la invención consiste en que en un segundo paso es posible, mediante la combinación de, al menos, dos de tales sustancias luminiscentes, lograr un gran número de codificaciones diferentes entre sí.
- 10 [0017] Otra ventaja de la solución según la invención consiste en que es posible desplazar en gran medida a la zona visible del espectro los espectros de excitación de estas sustancias luminiscentes.
  - [0018] Otra ventaja de la solución según la invención consiste en que la combinación de sustancias luminiscentes de banda estrecha se manifiesta en una aproximación de orden cero como la característica de autenticidad de rubí ya conocida y no se diferencia de ésta hasta que se aplican parámetros de excitación o detección bien definidos.
- 15 [0019] Otra ventaja de la solución según la invención consiste en que una combinación de una característica de autenticidad ya conocida, como por ejemplo el rubí, con al menos una de las sustancias según la invención se manifiesta en una aproximación de orden cero como la característica de autenticidad ya conocida y no se diferencia de ésta hasta que se aplican parámetros de excitación o detección bien definidos.
- [0020] Otra ventaja de la solución según la invención consiste en que las sustancias luminiscentes de banda ancha no surgen hasta que se aplican parámetros de excitación o detección que se diferencian ostensiblemente de los de las sustancias luminiscentes de banda estrecha. Esto es válido especialmente para la forma espectral y la duración de las luminiscencias. En particular puede elegirse la posición espectral de las luminiscencias de banda estrecha y de banda ancha de tal manera que éstas no se solapen.
- [0021] Otra ventaja de la solución según la invención consiste en que las rejillas huésped pueden elegirse de tal manera que sea posible introducir en rejillas huésped adecuadas iones adicionales que no tengan la configuración electrónica (nd)<sup>3</sup> y aumenten aun más la complejidad de la característica de autenticidad.
  - [0022] En una primera configuración ventajosa de la invención se combinan al menos una sustancia luminiscente de banda estrecha y al menos una sustancia luminiscente de banda ancha. La luminiscencia de la sustancia de banda estrecha se basa en la transición  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  prohibida por el spin de una rejilla huésped con campo de ligandos fuerte dopada con iones  $(\text{nd})^3$ . La luminiscencia se halla en la zona espectral de 650-750 nm. Como rejillas huésped entran en consideración compuestos puros o mixtos con, al menos, un representante del grupo de los metales de los grupos principales I, II, metales de transición y/o tierras raras y, al menos, un representante del grupo de los no metales consistente en los grupos principales III a VII del sistema periódico. Se prefieren especialmente las rejillas huésped que presentan un campo de ligandos fuerte. La luminiscencia de la sustancia luminiscente de banda ancha se basa en la transición  $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ , permitida por el spin de una rejilla huésped con campo de ligandos débil dopada con iones  $(\text{nd})^3$ . La luminiscencia se halla en la zona espectral de 700-1000 nm. Como rejillas huésped entran en consideración compuestos puros o mixtos con al menos un representante del grupo de los metales de los grupos principales I, II, metales de transición y/o tierras raras y, al menos, un representante del grupo de los no metales consistente en los grupos principales III a VII del sistema periódico. Se prefieren especialmente las rejillas huésped
  - que presentan un campo de ligandos débil. [0023] En una segunda configuración ventajosa de la invención se combinan al menos dos sustancias luminiscentes de banda estrecha. Las luminiscencias se basan en la transición  $^2E \rightarrow ^4A_2$ , prohibida por el spin de iones (nd) $^3$  dopados en una rejilla huésped con campo de ligandos fuerte. Las luminiscencias se hallan en la zona espectral de 650-750 nm. Como rejillas huésped entran en consideración compuestos puros o mixtos con al menos un
- representante del grupo de los metales de los grupos principales I, II, metales de transición y/o tierras raras y al menos un representante del grupo de los no metales, consistente en los grupos principales III a VII del sistema periódico. Se prefieren especialmente las rejillas huésped que presentan un campo de ligandos fuerte.
  - [0024] A continuación se explican otras formas de realización y ventajas de la invención por medio de las figuras, de sus descripciones y de los ejemplos.
- 50 [0025] Muestran:

30

35

40

- Figura 1, espectros de excitación y de luminiscencia de una primera configuración de una sustancia luminiscente de banda estrecha y otra de banda ancha a base de dos rejillas huésped dopadas con Cr<sup>3+</sup>:
- Figura 2, curvas de extinción de la primera configuración de una sustancia luminiscente de banda estrecha y otra de banda ancha a base de dos rejillas huésped dopadas con Cr³+, mostrando A) las curvas de extinción con una longitud de onda de detección diferente y B) la curva de extinción de la combinación de las dos sustancias con la misma longitud de onda;
  - Figura 3, espectros de luminiscencia de una segunda configuración a base de dos rejillas huésped dopadas con Cr³+ que emiten luminiscencia de banda estrecha;
- Figura 4, curvas de extinción de la segunda configuración a base de dos rejillas huésped dopadas con Cr³+ que
   emiten luminiscencia de banda estrecha, mostrando A) las curvas de extinción con una longitud de onda de detección diferente y B) la curva de extinción de la combinación de las dos sustancias con la misma longitud de onda, y
  - Figura 5, un elemento de seguridad según la invención en sección transversal.
- [0026] Para explicar las ventajas de una primera configuración se recurre como ejemplo a una combinación de YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) dopado con Cr<sup>3+</sup> e YGG (Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) dopado con Cr<sup>3+</sup>. Con este fin se utilizan las representaciones de las figuras 1 y 2. El Cr<sup>3+</sup> tiene la configuración electrónica (3d)<sup>3</sup> y emite luminiscencia de banda estrecha en YAG con

campo de ligandos fuerte debido a la transición <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, prohibida por el spin. En YGG el campo de ligandos es más débil y la luminiscencia  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  permitida por el spin es de banda ancha, véase la figura 1. Los espectros de excitación, que siguen las absorciones  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  de  $Cr^{3+}$ , están en ambos casos permitidos por el spin y por consiguiente son de banda ancha. Debido a que el campo de ligandos es más fuerte en YAG que en YGG, el máximo del espectro de excitación en YAG se halla en una longitud de onda más corta. En la figura 2 están representadas las curvas de extinción de las dos luminiscencias. La luminiscencia de banda estrecha se extingue con una vida ostensiblemente más larga que la luminiscencia de banda ancha. Estos tiempos de extinción pueden medirse por separado o bien combinados, véanse las figuras 2 A) y B). En la medición combinada se obtiene una curva de extinción característica, que puede evaluarse. Una ventaja principal de esta primera configuración ventajosa de la solución según la invención consiste en que la luminiscencia de banda ancha, se observa sólo con parámetros de detección bien definidos. La intensidad total, representada como área de la banda de luminiscencia, puede medirse en el caso de la sustancia luminiscente de banda estrecha en un intervalo de longitudes de onda estrecho. Si se aplican los mismos parámetros de detección a la luminiscencia de banda ancha, se obtiene sólo una fracción de la intensidad total. Otra ventaja principal consiste en que es posible definir la intensidad crítica Ik y el tiempo crítico t<sub>k</sub>, mediante la elección de la relación de mezcla de la sustancia luminiscente de banda estrecha y la sustancia luminiscente de banda ancha en un documento a proteger, por una parte, y mediante la variación de las reillas huésped, por otra parte.

5

10

15

35

55

60

65

[0027] Para explicar las ventajas de una segunda configuración se recurre como ejemplo a una combinación de YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) dopado con Cr<sup>3+</sup> e YAP (YAlO<sub>3</sub>) dopado con Cr<sup>3+</sup>. Con este fin se utilizan las representaciones de las figuras 3 y 4. El Cr<sup>3+</sup> tiene la configuración electrónica (3d)<sup>3</sup> y emite luminiscencia de banda estrecha en YAG e YAP, que tienen ambos un campo de ligandos fuerte, debido a la transición <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, prohibida por el spin. Los distintos parámetros Racah B de los iones Cr<sup>3+</sup> en estas dos rejillas huésped diferentes son responsables de que la banda principal en YAG esté desplazada en relación con la banda principal en YAP, véase la figura 3. Las curvas de extinción de la luminiscencia de los iones Cr<sup>3+</sup> también son diferentes en estas dos rejillas huésped y están representadas en la figura 4. Éstas pueden medirse por separado con parámetros de detección bien definidos, véase la figura 4 A), o bien combinadas, véase la figura 4 B). Una ventaja principal de esta segunda configuración ventajosa de la solución según la invención consiste en que esta combinación de dos características de autenticidad se manifiesta en una aproximación de orden cero como la característica de rubí ya conocida o bien simplemente como una luminiscencia en la zona roja del espectro. Hasta que no se aplican parámetros de detección bien definidos no aparecen dos bandas.

[0028] Mediante la combinación con sustancias luminiscentes de banda estrecha y/o de banda ancha adicionales se abren numerosas posibilidades para influir en las propiedades de luminiscencia de las características de autenticidad luminiscentes y producir así un gran número de características de autenticidad diferentes.

[0029] Las características de autenticidad según la invención pueden también combinarse con características de autenticidad ya conocidas, lo que permite lograr una diversidad aun mayor.

[0030] Además de a la evaluación de los espectros de luminiscencia, también puede recurrirse a la duración de la luminiscencia para la diferenciación. En la evaluación pueden tenerse en cuenta, además de la energía de las líneas de luminiscencia, también su número y/o su forma y/o sus intensidades, con lo que puede representarse una codificación arbitraria.

40 [0031] También es posible introducir otros iones adicionales, como otros iones de metales de transición o iones de metales de tierras raras, en, al menos, una de las sustancias luminiscentes de la característica de autenticidad y lograr así una luminiscencia combinada de los distintos iones o una transferencia de energía entre los dos iones en la misma sustancia.

[0032] El marcado puede realizarse bien en lugares diferentes del documento de valor o bien en el mismo lugar. Si el marcado se aplica o se introduce en lugares diferentes del documento de valor, puede producirse así un código espacial, en el caso más sencillo por ejemplo un código de barras.

[0033] Además, es posible aumentar la seguridad contra la falsificación del documento de valor si la característica de autenticidad luminiscente se enlaza, por ejemplo, en un documento de valor con otra información del documento de valor, de manera que sea posible una comprobación mediante un algoritmo adecuado.

50 [0034] El documento de valor puede contener por supuesto, además de las características de autenticidad luminiscentes según la invención, otras características de autenticidad adicionales basadas en una luminiscencia clásica y/o magnetismo. En particular una luminiscencia que se excite en el ultravioleta y emita hacia rojo.

[0035] Las características de autenticidad luminiscentes pueden introducirse según la invención en el documento de valor de muy diversas maneras. Por ejemplo, las características de autenticidad pueden introducirse en una tinta de imprenta. No obstante, también es posible una adición por mezcla de las características de autenticidad a la pasta de papel o la masa de plástico durante la producción de un documento de valor a base de papel o plástico. Las características de autenticidad pueden preverse también sobre o en un material de soporte plástico, que por ejemplo puede a su vez incorporarse, al menos parcialmente, a la pasta de papel. El material de soporte, que está basado en un polímero adecuado, como por ejemplo PMMA, y en el que están embutidas las características de autenticidad según la invención, puede tener aquí la forma de un hilo de seguridad, una fibra jaspeada o un cospel. Para la protección de productos, las características de autenticidad pueden también por ejemplo introducirse directamente en el material del objeto a proteger, por ejemplo en carcasas y en botellas de plástico.

[0036] Sin embargo, el material de soporte de plástico o papel puede también fijarse a cualquier otro objeto, por ejemplo para la protección de productos. En este caso, el material de soporte está configurado preferentemente en forma de una etiqueta. Si el material de soporte forma parte del producto a proteger, como es por ejemplo el caso de los precintos de desgarre, por supuesto también es posible cualquier otra conformación. En determinados casos de

aplicación puede ser conveniente prever la característica de autenticidad como una mezcla invisible en forma de revestimiento sobre el documento de valor. En este contexto, puede presentarse en toda la superficie o también en forma de determinados dibujos, como por ejemplo tiras, líneas, círculos, o también en forma de caracteres alfanuméricos. Para garantizar la invisibilidad de la característica de autenticidad, según la invención se ha de utilizar una sustancia luminiscente incolora en la tinta de imprenta o en el barniz de revestimiento, o bien utilizar una sustancia luminiscente de color en una concentración tan pequeña que justamente siga existiendo la transparencia del revestimiento. Como alternativa o adicionalmente, el material de soporte puede estar también teñido ya adecuadamente, de manera que las sustancias luminiscentes de color no se perciban, debido a su color.

[0037] Habitualmente, las características de autenticidad según la invención se procesan en forma de pigmentos.

Para mejorar el procesamiento o para aumentar su estabilidad, los pigmentos pueden presentarse en particular como partículas de pigmentos encapsuladas individualmente o cubrirse con un material inorgánico o un revestimiento orgánico. Con este fin, por ejemplo se rodean las distintas partículas de pigmento de una envoltura de silicato y de este modo pueden dispersarse las mismas más fácilmente en medios. También pueden encapsularse juntas distintas partículas de pigmento de una combinación, por ejemplo en fibras, hilos, envolturas de silicato, etc.

De este modo, por ejemplo, ya no es posible modificar el "código" de la combinación. Por "encapsulado" debe entenderse aquí un envolvimiento total de las partículas de pigmento, mientras que con "revestimiento" quiere

[0038] A continuación se mencionan algunos ejemplos de la síntesis de los materiales oxídicos según la invención:

## 20 Ejemplo 1

Preparación de granate de itrio activado con cromo (Cr: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)

decirse también un envolvimiento o recubrimiento parcial de las partículas de pigmento.

[0039] Se pesan 42,82 g de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,15 g de óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 57,03 g de óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y se mezclan homogéneamente junto con 100 g de sulfato sódico anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La mezcla se echa en un crisol de corindón y se calienta a una temperatura de 1150°C durante 12 horas. Tras el enfriamiento, el producto de reacción formado se tritura y se libra de restos del fundente en un baño de agua. Si es necesario, los restos del óxido de cromo empleado o los subproductos formados a partir del mismo, por ejemplo cromato sódico, pueden reducirse a cromo (III) mediante ácido sulfúrico/sulfato de hierro y separarse. El producto formado se separa por filtración y se seca a 100°C.

#### Ejemplo 2

35

40

55

Preparación de perovskita de itrio activada con cromo (Cr: YAIO<sub>3</sub>)

[0040] Se pesan 31,04 g de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 0,09 g de óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 68,87 g de óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y se mezclan homogéneamente junto con 100 g de sulfato sódico anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La mezcla se echa en un crisol de corindón y se calienta a una temperatura de 1150°C durante 18 horas. Tras el enfriamiento, el producto de reacción formado se tritura y se libra de restos del fundente en un baño de agua. Si es necesario, los restos del óxido de cromo empleado o los subproductos formados a partir del mismo, por ejemplo cromato sódico, pueden reducirse a cromo (III) mediante ácido sulfúrico/sulfato de hierro y separarse. El producto formado se separa por filtración y se seca a 100°C. Si se desea, el material puede molerse al tamaño de grano deseado.

[0041] La figura 5 muestra una forma de realización del elemento de seguridad según la invención. En este caso, el elemento de seguridad consiste en una etiqueta 2, que se compone de una capa de papel o plástico 3, una capa de cubrimiento transparente 4 y una capa de pegamento 5. Esta etiqueta 2 se encuentra unida a un sustrato 1 cualquiera, mediante la capa de pegamento 5. Este sustrato 1 puede tratarse de documentos de valor, documentos de identidad, pasaportes, títulos o similares, pero también de otros objetos a proteger, como por ejemplo discos compactos (CD), envases o similares. En este ejemplo de realización, la característica de autenticidad luminiscente 6 está contenida en el volumen de la capa 3.

50 [0042] Como alternativa, la característica de autenticidad luminiscente puede estar contenida también en una tinta de imprenta, no mostrada, que se aplique sobre una de las capas de la etiqueta, preferentemente en las superficies de la capa 3.

[0043] En lugar de prever la característica de autenticidad luminiscente en o sobre un material de soporte que a continuación se fije como elemento de seguridad a un objeto, según la invención también es posible prever la característica de autenticidad luminiscente directamente en el documento de valor a proteger o sobre su superficie en forma de un revestimiento.

#### Reivindicaciones

- 1. Característica de autenticidad con, al menos dos sustancias luminiscentes a base de rejillas huésped dopadas, caracterizada porque los iones dopados presentan la configuración electrónica (nd)<sup>3</sup>,
- emitiendo, al menos una de las sustancias luminiscentes luminiscencia de banda estrecha y emitiendo al menos una de las sustancias luminiscentes luminiscencia de banda ancha, basándose la luminiscencia de la sustancia de banda estrecha en la transición <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> prohibida por el spin de una rejilla huésped con campo de ligandos fuerte dopada con iones (nd)<sup>3</sup> y hallándose la luminiscencia de banda estrecha en la zona espectral de 650-750 nm, basándose la luminiscencia de la sustancia de banda ancha en la transición <sup>4</sup>T<sub>2</sub> → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> permitida por el spin de una rejilla huésped con campo de ligandos débil dopada con iones (nd)<sup>3</sup> y hallándose la luminiscencia de banda ancha en la zona espectral de 700-1000 nm; o bien combinándose, al menos dos sustancias luminiscentes de banda estrecha cuyas luminiscencias se basan en la transición <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, prohibida por el spin de iones (nd)<sup>3</sup> dopados en una rejilla huésped con campo de ligandos fuerte y cuyas luminiscencias se hallan en la zona espectral de 650-750 nm.
- 2. Característica de autenticidad según la reivindicación 1, en la que los iones dopados se tratan de titanio en el grado de oxidación 1 o vanadio en el grado de oxidación 2 o cromo en el grado de oxidación 3 o manganeso en el grado de oxidación 4 o hierro en el grado de oxidación 5.
- 3. Característica de autenticidad según la reivindicación 1, en la que los iones dopados se tratan de iones con la configuración electrónica (nd)<sup>3</sup> con n=4 o n=5.

25

35

50

60

- 4. Característica de autenticidad según la reivindicación 1 a 3, en la que las rejillas huésped se tratan de compuestos puros o mixtos con al menos un representante del grupo de los metales de los grupos principales I, II, metales de transición y/o tierras raras y al menos un representante de los grupos principales III a VII del sistema periódico de elementos.
- 5. Característica de autenticidad según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que, al menos, una de las rejillas huésped está dopada adicionalmente con, al menos, un representante del grupo de metales de tierras raras.
- 30 6. Característica de autenticidad según una de las reivindicaciones 1 a 5, presentándose la característica de autenticidad en forma de partículas de pigmento.
  - 7. Característica de autenticidad según una de las reivindicaciones 1 a 6, combinándose la característica de autenticidad con, al menos, otra característica de autenticidad.
  - 8. Característica de autenticidad según una de las reivindicaciones 1 a 7, habiéndose añadido por mezcla la característica de autenticidad a una tinta de imprenta.
- 9. Documento de valor con una característica de autenticidad según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, estando el documento de valor compuesto de papel o plástico.
  - 10. Documento de valor según la reivindicación 9, en el que la característica de autenticidad está introducida en el volumen del documento de valor y/o está presente en una capa aplicada sobre el documento de valor.
- 45 11. Documento de valor según la reivindicación 9 o 10, en el que la característica de autenticidad está prevista como un revestimiento invisible, al menos parcialmente, sobre el documento de valor.
  - 12. Elemento de seguridad que presenta un elemento de soporte y al menos una característica de autenticidad según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la característica de autenticidad está embutida en el material de soporte y/o aplicada sobre el material de soporte.
    - 13. Elemento de seguridad según la reivindicación 12, presentando el elemento de seguridad la forma de una tira o banda.
- 55 14. Elemento de seguridad según la reivindicación 12 o 13, en el que el material de soporte está configurado como un hilo de seguridad, un cospel o una fibra jaspeada.
  - 15. Elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 12 a 14, estando el elemento de seguridad configurado como una etiqueta.
  - 16. Procedimiento para fabricar un documento de valor según al menos una de las reivindicaciones 9 a 11 o un elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 12 a 15, añadiéndose la característica de autenticidad a una tinta de imprenta.

#### ES 2 594 889 T3

- 17. Procedimiento para fabricar un documento de valor según una de las reivindicaciones 9 a 11 o un elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 12 a 15, aplicándose la característica de autenticidad mediante un proceso de revestimiento.
- 5 18. Procedimiento para fabricar un documento de valor según al menos una de las reivindicaciones 9 a 11 o un elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 12 a 15, incorporándose la característica de seguridad en el volumen del documento de valor.
- 19. Procedimiento para fabricar un documento de valor según una de las reivindicaciones 9 a 11 o un elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 12 a 15, aportándose la característica de autenticidad al documento de valor y/o al elemento de seguridad mediante fibras jaspeadas.

15

20

30

- 20. Procedimiento para fabricar un documento de valor según una de las reivindicaciones 9 a 11 o un elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 12 a 15, aportándose la característica de autenticidad al documento de valor y/o al elemento de seguridad mediante un hilo de seguridad.
- 21. Procedimiento de comprobación para comprobar la autenticidad de una característica de autenticidad según una de las reivindicaciones 1 a 8 o de un documento de valor según una de las reivindicaciones 9 a 11 o de un elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 12 a 15, evaluándose al menos una propiedad de la característica de autenticidad, evaluándose las curvas de extinción de luminiscencia de la característica de autenticidad.
- 22. Procedimiento de comprobación según la reivindicación 21, en el que adicionalmente se evalúan las longitudes de onda y/o el número y/o la forma y/o las intensidades de las líneas de emisión de la característica de autenticidad.
- 23. Procedimiento de comprobación según la reivindicación 21 o 22, en el que la evaluación se realiza a diferentes temperaturas.
  - 24. Procedimiento de comprobación según una de las reivindicaciones 21 a 23, en el que en la evaluación se comprueba una distribución espacial de la característica de autenticidad.
  - 25. Procedimiento de comprobación según la reivindicación 21, en el que las curvas de extinción de luminiscencia de la característica de autenticidad se miden de manera combinada y se evalúa una curva de extinción característica.

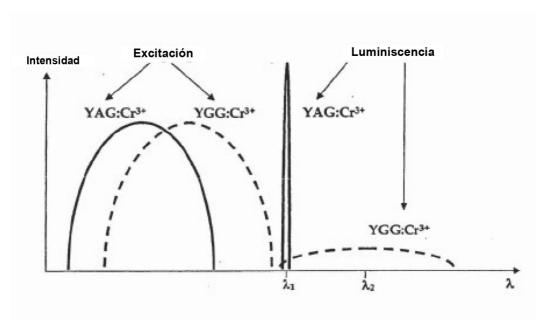


Figura 1

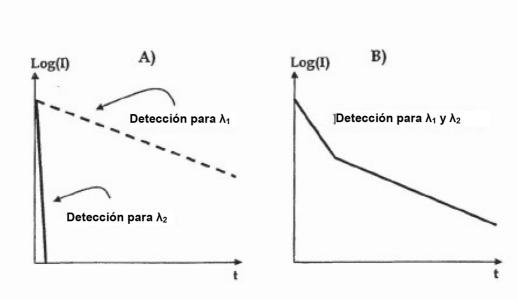


Figura 2

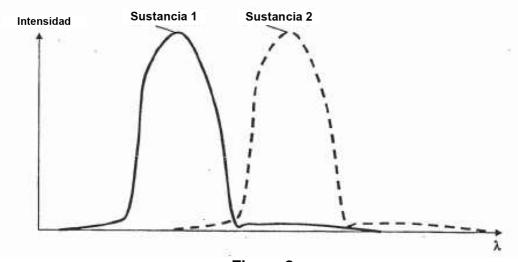


Figura 3

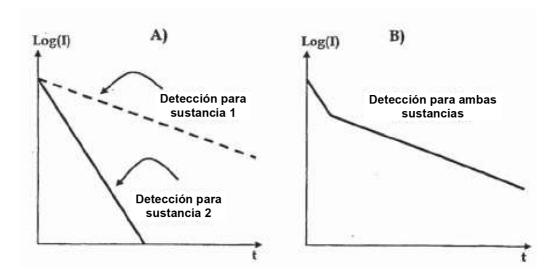


Figura 4

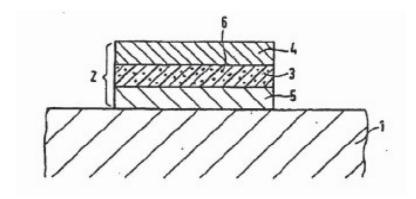


Figura 5

## ES 2 594 889 T3

## REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

#### Documentos de patente citados en la descripción

• DE 19804021 A 1 **[0005]** 

• WO 2006024530 A1 [0006]

• EP 1370424 B1 [0006]

10