(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 622 451**

(51) Int. Cl.:

C09K 11/78	(2006.01)
D21H 21/48	(2006.01)
B41M 3/06	(2006.01)
B42D 25/355	(2014.01)
B42D 25/00	(2014.01)
B42D 25/29	(2014.01)
C09D 11/50	(2014.01)
G07D 7/12	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2005** **PCT/EP2005/007311**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2006** **WO06005498**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2005** **E 05759941 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 1836273**

(54) Título: **Documento de valor**

(30) Prioridad:

14.07.2004 DE 102004034189

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SCHWENK, GERHARD;
GRAUVOGL, GREGOR;
MAGG, ULRICH y
SCHOLZ, ULRICH

(74) Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 622 451 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

Documento de valor

La invención se refiere a una sustancia luminiscente, un documento de valor, un elemento de seguridad y un papel de seguridad con al menos una sustancia luminiscente como característica de autenticidad. La invención también se refiere a diferentes procedimientos para comprobar la autenticidad de este tipo de documentos de valor, de un elemento de seguridad o de un papel de seguridad, así como a un procedimiento para su fabricación.

Por papel de seguridad se entiende en lo sucesivo papel que, por ejemplo, ya está dotado de elementos de seguridad, como marcas de agua, hilo de seguridad, parches holográficos, etc., pero aún no es apto para la circulación y es un producto intermedio en la fabricación del documento de valor. Por documento de valor se entiende el producto apto para la circulación.

Por la denominación “documento de valor” se entienden en el marco de la invención billetes, cheques, títulos de valor, vales, documentos de identidad, tarjetas de crédito, pasaportes y también otros documentos, así como etiquetas, sellos, embalajes u otros elementos de seguridad de producto.

La protección de documentos de valor contra falsificaciones mediante sustancias luminiscentes ya se conoce desde hace mucho tiempo. En el documento EP 0 052 624 B2 se utilizan, por ejemplo, sustancias luminiscentes a base de redes huésped dopadas de metales de tierras raras.

El documento WO 03/104533 A1 da a conocer sustancias luminiscentes para el uso como materiales láser y materiales centelleadores. Se dan a conocer, entre otros, niobatos de itrio e iterbio y tantalatos de itrio e iterbio. Las sustancias luminiscentes están presentes como monocristales.

El documento EP 1 241 242 A2 da a conocer sustancias luminiscentes anti-Stoke para el uso en documentos de seguridad. Las sustancias luminiscentes anti-Stoke son oxisulfuros.

El documento US 6.506.476 B1 da a conocer granates y perovskitas, que contienen en cada caso hierro o cromo, para la protección de autenticidad de documentos de valor.

Preferiblemente se utilizan sustancias cuya absorción o cuya emisión, se encuentra fuera del rango espectral visible.

Si las emisiones se encuentran en longitudes de onda entre aprox. 400 nm y aprox. 700 nm y entonces pueden detectarse las sustancias luminiscentes a simple vista con una excitación adecuada. Esto es deseable para algunas aplicaciones, por ejemplo, para la comprobación de autenticidad mediante iluminación con luz UV. Para otras aplicaciones, por el contrario, es ventajoso que la emisión se encuentre fuera del rango espectral visible, ya que en ese caso se necesitan detectores especiales para la detección de la sustancias.

Sin embargo, la cantidad de sustancias luminiscentes con propiedades características, que son adecuadas para proteger documentos de valor y especialmente para el reconocimiento automático de la autenticidad, está limitada. La mayoría de las sustancias luminiscentes inorgánicas y orgánicas tienen espectros amplios y no característicos, una intensidad de emisión demasiado baja y, además, frecuentemente son productos comerciales. Esto dificulta su identificación y hace que el uso simultáneo de varias de estas sustancias no sea factible.

Partiendo de este estado de la técnica, la invención tiene como objetivo aumentar el número de sustancias luminiscentes adecuadas como característica de autenticidad para documentos de valor y especialmente crear documentos de valor y papeles de seguridad con características de autenticidad en forma de sustancias luminiscentes, que se diferencien de los documentos de valor y papeles de seguridad con sustancias luminiscentes hasta ahora conocidas por un espectro de excitación y/o emisión modificado de forma característica.

La solución de este objetivo resulta de las reivindicaciones independientes. Los perfeccionamientos adicionales son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Según la invención, para la protección se utiliza al menos una sustancia luminiscente. Preferiblemente, su espectro de emisión se encuentra en el rango espectral visible o infrarrojo (VIS, IR). De manera especialmente preferible, la sustancia luminiscente emite en infrarrojo cercano (NIR). Preferiblemente, la excitación también tiene lugar en el infrarrojo cercano.

En función de la sustancia luminiscente utilizada, la banda de emisión puede seguir una dispersión de Stokes o anti-Stokes o puede observarse cuasiresonancia.

Los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor según la invención comprenden una sustancia luminiscente de fórmula general

$$XZO_4$$

en la que

X representa $Y_b\ La_c\ Pr_e\ Nd_f\ Er_n\ Yb_p\ Fe(III)_v$

y

Z representa $Nb_{za}\ Ta_{zb}$

y

$$b + c + e + f + n + p + v = 1$$

y b, c, e, f, n, p y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1, y

$$za + zb = 1$$

y za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

Las sustancias luminiscentes según la invención tienen la fórmula general

$$XZO_4$$

en la que X representa $Y_bLa_cPr_eNd_fEr_nYb_pFe(III)_v$ y

$$b + c + e + f + n + p + v = 1$$

y

b, c, e, f, n, p y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1,

estando presentes al menos dos elementos de tierras raras en las combinaciones de Er e Yb con $n \neq 0$ y $p \neq 0$ o

Nd e Yb con $f \neq 0$ y $p \neq 0$ o

Er y Nd con $n \neq 0$ y $f \neq 0$,

Z representa $Nb_{za}\ Ta_{zb}$

y

$$za + zb = 1$$

y za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

Los símbolos enumerados para X e Y se corresponden con los símbolos del sistema periódico de los elementos, O es oxígeno.

Los elementos “X” Y, La, Pr, Nd, Er, e Yb presentan el estado de oxidación 3.

El elemento “X” Fe presenta a este respecto el estado de oxidación 3.

Los elementos “Z” Nb y Ta presentan a este respecto el estado de oxidación 5.

Naturalmente es posible sustituir elementos X y/o Z individuales por otros elementos, como por ejemplo, indio (In), aluminio (Al), magnesio (Mg) y cromo (Cr), siempre y cuando se tengan en cuenta las relaciones estequiométricas y la red cristalina lo permita. Especialmente se prefieren el dopaje con cromo y aluminio o con magnesio y aluminio.

En una forma de realización preferida de los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor según la invención, como elemento X está presente al menos La o Y o ambos, es decir que, en la fórmula general, es válido que $b \neq 0$ y/o $c \neq 0$. Naturalmente también pueden estar presentes adicionalmente todos los otros elementos X o únicamente algunos seleccionados.

En otra forma de realización preferida de los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor según la invención, X representa $Y_b\ La_c$ y $b + c = 1$ y $0 < b < 1$ y $0 < c < 1$. En este caso, en la sustancia luminiscente

se encuentran solo los dos elementos La e Y como elementos X. También se prefiere otra forma de realización de los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor según la invención, en la que X representa La o Y, es decir, en la que solo está presente un elemento X en la fórmula general.

También se prefiere que en la sustancia luminiscente del papel de seguridad, elemento de seguridad o documento de valor según la invención estén presentes al menos uno, al menos dos o al menos tres elementos de tierras raras como elementos X, es decir, que $c \neq 0$ y/o $e \neq 0$ y/o $f \neq 0$ y/o $n \neq 0$ y/o $p \neq 0$.

Los elementos de tierras raras se seleccionan especialmente del grupo Er, Yb y Nd, es decir $f \neq 0$ y/o $n \neq 0$ y/o $p \neq 0$. De manera especialmente preferible, si están presentes Er, Yb y/o Nd, también está presente Y.

Si están presentes al menos dos elementos de tierras raras, estos son de manera especialmente preferible las combinaciones Er e Yb con $n \neq 0$ y $p \neq 0$, Nd e Yb con $f \neq 0$ y $p \neq 0$ o Er y Nd con $n \neq 0$ y $f \neq 0$. En las propias sustancias luminiscentes según la invención está presente una de las combinaciones anteriores de al menos dos elementos de tierras raras.

Si según la fórmula general están presentes Er o Yb, es decir, si $n \neq 0$ o $p \neq 0$, entonces están presentes preferiblemente también Pr, Nd y/o Fe, con lo cual es válido que $e \neq 0$ y/o $f \neq 0$ y/o $v \neq 0$.

Si según la fórmula general está presente Nd, es decir, si $f \neq 0$, entonces está presente preferiblemente también Pr y/o Fe, con lo cual es válido que $e \neq 0$ y/o $v \neq 0$.

En la sustancia luminiscente de fórmula general XZO_4 del papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ La_c\ Pr_e\ Nd_f\ Er_n$ Ybp Fe(III)v y $b + c + e + f + n + p + v = 1$ y b, c, e, f, n, p y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

Preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ Yb_p\ Pr_e$, $b + e + p = 1$, b, e y p se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < e < 1$ y $0 < p < 1$.

También preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ Nd_f\ Fe(III)_v$, $b + f + v = 1$, b, f y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < f < 1$ y $0 < v < 1$.

También preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ Er_n$, $b + n = 1$, b y n se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < n < 1$.

También preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ Nd_f\ Er_n$, $b + f + n = 1$, b, f y n se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$, $0 < f < 1$ y $0 < n < 1$.

También preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ Yb_p\ Nd_f$, $b + p + f = 1$, b, p y f se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$, $0 < p < 1$ y $0 < f < 1$.

También preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ Nd_f$, $b + f = 1$, b y f se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < f <1$.

Preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa $Y_b\ Yb_p$, $b + p = 1$, b y p se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < p < 1$.

También preferiblemente, en el papel de seguridad, elemento de seguridad y documento de valor según la invención, X representa Y.

En la fórmula XZO_4, Z representa $Nb_{za}\ Ta_{zb}$, $za + zb = 1$, za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < za < 1$ y $0 < zb < 1$. En esta forma de realización están presentes mezclas de niobato y tantalato.

También se prefieren los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor con sustancias luminiscentes con las siguientes fórmulas:

$Y_b\ La_c\ Nb_{za}\ Ta_{zb}\ O_4$, en la que $b + c = 1$, $za + zb = 1$ y b, c, za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

$Y_b\ Yb_p\ NbO_4$, en la que b y p se encuentran entre 0 y 1 y b + p =1. De manera especialmente preferible es válido que p > 0,5.

$Y_b\ Yb_p\ Nd_f\ NbO_4$, en la que b, p y f se encuentran entre 0 y 1 y b + p+ f = 1.

Se prefieren especialmente los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor con los compuestos

a) $YNbO_4$;

(b) $Y_bNd_fNbO_4$ con b + f = 1 y 0 < b < 1 y 0 < f < 1;

(c) $Y_bYb_pNbO_4$ con b + p = 1 y 0 < b < 1 y 0 < p < 1;

(d) $Y_bYb_pNd_fNbO_4$ con b + p + f = 1 y 0 < b < 1 y 0 < p < 1 y 0 < f < 1;

(e) $Y_bYb_pNd_fNbO_4$:(Mg,Al) con 0 < b < 1 y 0 < p < 1 y 0< f < 1, estando presente un dopaje adicional con magnesio y aluminio;

(f) $Y_bNd_fNbO_4$:(Cr,Al) con 0 < b < 1 y 0 < f < 1, estando presente un dopaje adicional con cromo y aluminio;

(g) $Y_bYb_pPr_eNbO_4$ con b + e + p = 1 y 0 < b < 1 y 0 < e < 1 y 0 < p < 1;

(h) $Y_bNd_fFe_vNbO_4$ con b +f + v = 1 y 0 < b < 1 y 0 < f < 1 y 0 < v < 1;

(i) $Y_bEr_nNbO_4$ con b + n = 1 y 0 < b < 1 y 0 < n < 1;

(j) $Y_bNd_fEr_n\ NbO_4$ con b + f + n = 1 y 0 < b < 1 y 0 < f < 1 y 0 < n < 1, prefiriéndose especialmente los compuestos (d), (e) y (j) también como sustancias luminiscentes propiamente dichas.

Preferiblemente, para todos los compuestos en los que están presentes Y e Yb es válido que el porcentaje de Yb sea mayor que el porcentaje de Y.

La ubicación y la forma (intensidad, anchura, etc.) de las bandas de excitación y/o emisión dependen de las relaciones de mezcla de los elementos implicados, del tipo de los elementos y del tipo y la cantidad de dopante.

Para proteger documentos de valor puede utilizarse tanto luminiscencia de banda ancha, así como de banda estrecha, no obstante, por motivos de selectividad se prefiere la luminiscencia de banda estrecha.

Habitualmente se habla de estrechez de banda de una emisión cuando las bandas presentes en el espectro de emisión presentan una anchura media promedio inferior a 50 nm. Sin embargo, esto no significa que las bandas que presentan una anchura promedio fuera de este intervalo no puedan solucionar también el objetivo de la invención.

Mediante variación y combinación de las sustancias luminiscentes según la invención se obtienen numerosas posibilidades de influenciar los espectros de excitación y emisión de las sustancias luminiscentes según la invención y de producir una variedad de características de seguridad. Además de la evaluación de los espectros de excitación y/o emisión, para la diferenciación también puede recurrirse a la vida media de la luminiscencia o el tiempo de extinción. Para la evaluación, además de las longitudes de onda de las líneas de excitación o emisión también puede considerarse la cantidad y/o la forma y/o sus intensidades, lo que permite representar una codificación cualquiera.

En el caso de determinadas sustancias luminiscentes según la invención o sustancias luminiscentes de los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor según la invención también es posible lograr una transmisión de energía entre elementos iguales y/o diferentes, es decir, generar una cuasiresonancia, y utilizarla para la identificación.

Si el documento de valor se marca no solo con una sino con varias de las sustancias luminiscentes descritas o según la invención, entonces es posible aumentar aún más la cantidad de combinaciones diferenciables. Las sustancias luminiscentes “descritas” son las sustancias luminiscentes indicadas en las reivindicaciones 12, 13 y 18. Si además se diferencian distintas proporciones de mezcla entre sí, puede aumentarse aún más la cantidad de combinaciones. A este respecto, la marcación puede tener lugar, o bien en diferentes lugares del documento de valor, o bien en el mismo lugar. Si la sustancia luminiscente se aplica o integra en diferentes lugares del documento de valor, entonces puede generarse un código espacial, en el caso más sencillo, por ejemplo, un código de barras.

Además, puede aumentarse la seguridad contra falsificaciones del documento de valor si la sustancia luminiscente especial seleccionada, por ejemplo, en un documento de valor, está vinculada a otra información del documento de

valor, tal que permita una comprobación mediante un algoritmo adecuado. Naturalmente, el documento de valor puede presentar, además de la sustancia luminiscente según la invención, también otras características de autenticidad adicionales, como la fluorescencia clásica y/o el magnetismo.

Según la invención, las sustancias luminiscentes pueden integrarse en el documento de valor de diferentes formas. En este sentido, las sustancias luminiscentes pueden integrarse, por ejemplo, en una tinta de impresión. Pero también es posible mezclar la sustancia luminiscente con la masa de papel o la masa de plástico durante la fabricación de un documento de valor a base de papel o plástico. Las sustancias luminiscentes también pueden estar previstas sobre o en un material de soporte de plástico que, por ejemplo, puede embeberse a su vez al menos parcialmente en la masa de papel. El material de soporte, que se basa en un polímero adecuado como, por ejemplo, PMMA y en el cual está embebida la sustancia luminiscente descrita o según la invención, puede tener forma de un hilo de seguridad, de fibrillas o de planchetes. Para proteger el producto, la sustancia luminiscente también puede integrarse, por ejemplo, directamente en el material del objeto que va a protegerse, por ejemplo, en carcasas y botellas de plástico.

No obstante, el material de soporte de plástico o papel también puede fijarse, por ejemplo, a cualquier otro objeto para proteger el producto. El material de soporte está realizado en este caso preferiblemente en forma de una etiqueta. Si el material de soporte forma parte del producto que va a protegerse, como es el caso, por ejemplo, de las cintas de rasgado, naturalmente también es posible cualquier otra forma. En determinados casos de aplicación puede ser razonable prever la sustancia luminiscente como revestimiento invisible sobre el documento de valor. En este caso puede cubrir toda la superficie o estar presente en forma de patrones determinados como, por ejemplo, bandas, líneas, círculos o también en forma de caracteres alfanuméricos. Según la invención, para garantizar la invisibilidad de la sustancia luminiscente puede utilizarse, o bien una sustancia luminiscente incolora en la tinta de impresión o en la laca de revestimiento, o bien una sustancia luminiscente de color en una concentración tan baja que el revestimiento aún sea transparente. Alternativa o adicionalmente, también el material de soporte puede estar previamente coloreado de forma adecuada, tal que las sustancias luminiscentes de color no se perciban por su color propio.

Habitualmente, las sustancias luminiscentes descritas o según la invención se procesan en forma de pigmentos. Para un mejor procesamiento o para aumentar su estabilidad, los pigmentos pueden estar presentes especialmente como partículas de pigmento encapsuladas individualmente o revestidas con un recubrimiento inorgánico u orgánico. Por ejemplo, las partículas de pigmento individuales pueden recubrirse con una envoltura de silicato que permite dispersarlas más fácilmente en los medios. También es posible encapsular diferentes partículas de pigmento de una combinación juntas, por ejemplo, en fibras, hilos, envolturas de silicato. De esta forma, por ejemplo, ya no es posible modificar el “código” de la combinación posteriormente. Por “encapsulamiento” se entiende una envoltura completa de las partículas de pigmento, mientras que “recubrimiento” también se refiere a la envoltura o el revestimiento parcial de las partículas de pigmento.

Las sustancias luminiscentes descritas o según la invención se caracterizan especialmente por su elevada intensidad en el espectro de emisión y su fabricación sencilla. Además, las sustancias luminiscentes descritas o según la invención presentan la ventaja de que una variación sencilla en la composición elemental permite influenciar la ubicación de las bandas de emisión y por tanto poner a disposición una variedad de sustancias características diferenciables.

A continuación se explican en detalle algunos ejemplos de la sustancia luminiscente descrita o según la invención.

Para la preparación, las sustancias de partida en forma de óxido, o de sustancias que pueden convertirse en óxidos, se mezclan en la proporción adecuada, luego se recuecen, se trituran, se lavan (por ejemplo, con agua), se secan y se muelen.

Ejemplo 1: $Y_{0,1}Yb_{0,9}TaO_4$ (el compuesto por sí mismo no es según la invención; los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor con el compuesto son según la invención)

Se mezclan intensamente 539,46 g de Ta_2O5, 27,57 g de Y_2O_3, 432,97 g de Yb_2O_3 y 500,00 g de Na_2SO_4 (puro, anhidro) como fundente en una mezcladora de paletas. La mezcla se vierte en un crisol y se recuece a 1150ºC durante de 6 a 24 horas. El material enfriado durante de 1 a 2 días tras apagar el horno se lava para eliminar los sulfatos y se muele con un molino de agujas habitual hasta alcanzar una finura que permita la integración homogénea e invisible en papel o tintas de impresión.

El compuesto así fabricado presenta la fórmula aditiva $Y_{0,1}Yb_{0,9}TaO_4$.

Ejemplo 2: $Y_{2,4}Yb_{0,3}Nd_{0,3}CaAlNb_2O_{12}$

Componente	Cantidad	Sustancia	Pureza
1	359,660 g	Y_2O_3	5 N
2	78,46 g	Yb_2O_3	4 N

Componente	Cantidad	Sustancia	Pureza
3	66,988 g	Nd_2O_3	4 N
4	74,431 g	CaO	p.a.
5	67,662 g	Al_2O_3	4 N
6	352,80 g	Nb_2O_5	4 N
7	1000,00 g	Na_2SO_4	(puro)

Los componentes 1 a 7 se mezclan intensamente con elevada turbulencia. La mezcla se vierte en crisoles (cerámica sinterizada a base de Al_2O_3) y se recuece a 1150ºC durante de 6 a 24 horas. El material enfriado durante de 1 a 2 días tras apagar el horno se lava para eliminar los sulfatos (límite de detección < 1 mg/l) y se muele fino con un molino adecuado. La integración homogénea en el papel, plástico o una tinta de impresión adecuada se favorece en función del grado de finura de la molienda.

El compuesto así fabricado presenta la fórmula aditiva $Y_{2,4}Yb_{0,3}Nd_{0,3}CaAlNb_2O_{12}$.

Ejemplo 3: $Y_{0,65}Yb_{0,18}Er_{0,17}NbO_4$

Componente	Cantidad	Sustancia	Pureza
1	267,58 g	Y_2O_3	5 N
2	129,31 g	Yb_2O_3	4 N
3	118,543 g	Er_2O_3	3 N
4	484,57 g	Nb_2O_5	4 N
5	1000,00 g	Na_2SO_4	(puro)

Los componentes 1 a 5 se mezclan intensamente con elevada turbulencia. La mezcla se vierte en crisoles (cerámica sinterizada a base de Al_2O_3) y se recuece a 1150ºC durante de 6 a 24 horas. El material enfriado durante de 1 a 2 días tras apagar el horno se lava para eliminar los sulfatos (límite de detección < 1 mg/l) y se muele fino con un molino adecuado. La integración homogénea en el papel, plástico o una tinta de impresión adecuada se favorece en función del grado de finura de la molienda.

El compuesto así fabricado presenta la fórmula aditiva $Y_{0,65}Yb_{0,18}Er_{0,17}NbO_4$.

Ejemplo 4: $Y_{0,4}Yb_{0,5}Nd_{0,1}NbO_4$

Componente	Cantidad	Sustancia	Pureza
1	153,92 g	Y_2O_3	5 N
2	335,77 g	Yb_2O_3	4 N
3	57,338 g	Nd_2O_3	3 N
4	452,970 g	Nb_2O_5	4 N
5	1000,00 g	Na_2SO_4	(puro)

Los componentes 1 a 5 se mezclan intensamente con elevada turbulencia. La mezcla se vierte en crisoles (cerámica sinterizada a base de Al_2O_3) y se recuece a 1150ºC durante de 6 a 24 horas. El material enfriado durante de 1 a 2 días tras apagar el horno se lava para eliminar los sulfatos (límite de detección < 1 mg/l) y se muele fino con un molino adecuado. La integración homogénea en el papel, plástico o una tinta de impresión adecuada se favorece en función del grado de finura de la molienda.

El compuesto así fabricado presenta la fórmula aditiva $Y_{0,4}Yb_{0,5}Nd_{0,1}NbO_4$.

Ejemplo 5: $Y_{0,099}Yb_{0,9}Pr_{0,001}NbO_4$ (el compuesto por sí mismo no es según la invención; los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor con el compuesto son según la invención)

Componente	Cantidad	Sustancia	Pureza
1	34,76 g	Y_2O_3	5 N
2	551,44 g	Yb_2O_3	4 N
3	0,51 g	Pr_6O_{11}	4 N
4	413,29 g	Nb_2O_5	4 N
5	1000,00 g	Na_2SO_4	(puro)

Los componentes 1 a 5 se mezclan intensamente con elevada turbulencia. La mezcla se vierte en crisoles (cerámica sinterizada a base de Al_2O_3) y se recuece a 1150ºC durante de 6 a 24 horas. El material enfriado durante de 1 a 2 días tras apagar el horno se lava para eliminar los sulfatos (límite de detección < 1 mg/l) y se muele fino con un molino adecuado. La integración homogénea en el papel, plástico o una tinta de impresión adecuada se favorece en función del grado de finura de la molienda.

El compuesto así fabricado presenta la fórmula aditiva $Y_{0,099}Yb_{0,9}Pr_{0,001}NbO_4$.

Ejemplo 6: $Y_{0,967}Eu_{0,033}NbO_4$ (no según la invención)

Componente	Cantidad	Sustancia	Pureza
1	440,44 g	Y_2O_3	5 N
2	23,42 g	Eu_2O_3	4 N
3	536,14 g	Nb_2O_5	4 N
4	1000,00 g	Na_2SO_4	(puro)

Los componentes 1 a 4 se mezclan intensamente con elevada turbulencia. La mezcla se vierte en crisoles (cerámica sinterizada a base de Al_2O_3) y se recuece a 1150ºC durante de 6 a 24 horas. El material enfriado durante de 1 a 2 días tras apagar el horno se lava para eliminar los sulfatos (límite de detección < 1 mg/l) y se muele fino con un molino adecuado. La integración homogénea en el papel, plástico o una tinta de impresión adecuada se favorece en función del grado de finura de la molienda.

El compuesto así fabricado presenta la fórmula aditiva $Y_{0,967}Eu_{0,033}NbO_4$.

Ejemplo 7: $Y_{2,8}Er_{0,2}Nb_{0,60}Fe_4O_{12}$ (el compuesto por sí mismo no es según la invención; los papeles de seguridad, elementos de seguridad y documentos de valor con el compuesto son según la invención)

Componente	Cantidad	Sustancia	Pureza
1	419,55 g	Y_2O_3	5 N
2	50,76 g	Er_2O_3	4 N
3	105,83 g	Nb_2O_5	4 N
4	423,86	Fe_2O_3	hierro carbonilo
5	500,00 g	Na_2SO_4	(puro)

Los componentes 1 a 5 se mezclan intensamente con elevada turbulencia. La mezcla se vierte en crisoles (cerámica sinterizada a base de Al_2O_3) y se recuece a 1150ºC durante de 6 a 24 horas. El material enfriado durante de 1 a 2 días tras apagar el horno se lava para eliminar los sulfatos (límite de detección < 1 mg/l) y se muele fino con un molino adecuado. La integración homogénea en el papel, plástico o una tinta de impresión adecuada se favorece en función del grado de finura de la molienda.

El compuesto así fabricado presenta la fórmula aditiva $Y_{2,8}Er_{0,2}Nb_{0,60}Fe_4O_{12}$.

Otros ejemplos de realización y ventajas de la invención se explican a continuación por medio de la figura. Las proporciones mostradas en la figura no se corresponden necesariamente con las proporciones reales y sirven principalmente para brindar una mayor claridad.

Muestra:

La figura 1, un documento de valor según la invención en sección.

La figura 1 muestra una forma de realización del elemento de seguridad según la invención. El elemento de seguridad está compuesto en este caso por una etiqueta -2-, que está compuesta por una capa de papel o plástico -3-, una capa superior transparente -4- y una capa de adhesivo -5-. Esta etiqueta -2- está unida a través de la capa de adhesivo -5- a un sustrato cualquiera -1-. En el caso de este sustrato -1- puede tratarse de documentos de valor, documentos de identidad, pasaportes, certificados o similares, pero también de otros objetos a proteger como, por ejemplo, un CD, embalaje o similar. En este ejemplo de realización, la sustancia luminiscente -6- está contenida en el volumen de la capa -3-.

Alternativamente, la sustancia luminiscente también podría estar contenida en una tinta de impresión no mostrada, que se imprime sobre una de las capas de la etiqueta, preferiblemente sobre la superficie de la capa -3-.

En lugar de prever la sustancia luminiscente en o sobre un material de soporte que a continuación se fija como elemento de seguridad a un objeto, según la invención también es posible prever la sustancia luminiscente directamente en el documento de valor que va a protegerse o sobre su superficie en forma de un revestimiento.

REIVINDICACIONES

1. Sustancia luminiscente de fórmula general

$$XZO_4$$

en la que X representa $Y_bLa_cPr_eNd_fEr_nYb_pFe(III)_v$ y

$$b + c + e + f + n + p + v = 1$$

y b, c, e, f, n, p y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1,

estando presentes al menos dos elementos de tierras raras en las combinaciones de Er e Yb con $n \neq 0$ y $p \neq 0$ o

Nd e Yb con $f \neq 0$ y $p \neq 0$ o

Er y Nd con $n \neq 0$ y $f \neq 0$,

Z representa Nb_{za} Ta_{zb} y

$$za + zb = 1$$

y za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

2. Sustancia luminiscente, según la reivindicación 1, en la que $b \neq 0$ y/o $c \neq 0$.

3. Sustancia luminiscente, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que $c \neq 0$ y/o $e \neq 0$ y $f \neq 0$ y $n \neq 0$ y $p \neq 0$.

4. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que si $n \neq 0$ o $p \neq 0$, entonces es válido que $f \neq 0$ y además $e \neq 0$ y/o $v \neq 0$.

5. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que si $f \neq 0$, entonces es válido que $e \neq 0$ y/o $v \neq 0$.

6. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que X representa Y_b Nd_f Er_n, $b + f + n = 1$ y $0 < b < 1$, $0 < f < 1$ y $0 < n < 1$.

7. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que X representa Y_b Yb_p Nd_f, $b + p + f = 1$ y $0 < b < 1$, $0 < p < 1$ y $0 < f < 1$.

8. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la sustancia luminiscente está dopada adicionalmente, preferiblemente con Al y/o Mg y/o Cr.

9. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la sustancia luminiscente está dopada adicionalmente con (Al y Mg) o (aluminio y Cr).

10. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que $0 < za < 1$ y $0 < zb < 1$.

11. Sustancia luminiscente, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que Z representa Nb con $za = 1$ o Ta con $zb = 1$.

12. Papel de seguridad que comprende una sustancia luminiscente de fórmula general

$$XZO_4,$$

en la que

X representa Y_b La_c Pr_e Nd_f Er_n Yb_p Fe(III)v

y

Z representa Nb_{za} Ta_{zb}

y

$$b + c + e + f + n + p + v = 1$$

y b, c, e, f, n, p y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y

$$za + ab = 1$$

y za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

13. Elemento de seguridad que comprende una sustancia luminiscente de fórmula general

$$XZO_4$$

en la que

X representa Y_b La_c Pr_e Nd_f Er_n Yb_p $Fe(III)_v$

y

Z representa Nb_{za} Ta_{zb}

y

$$b + c + e + f + n + p + v = 1$$

y b, c, e, f, n, p y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1, y

$$za + zb = 1$$

y za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

14. Elemento de seguridad, según la reivindicación 13, presentando el elemento de seguridad la forma de una banda o tira.

15. Elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, realizándose el elemento como hilo de seguridad, planchetes o fibrillas.

16. Elemento de seguridad, según la reivindicación 13, caracterizado porque el elemento de seguridad está realizado como etiqueta.

17. Elemento de seguridad, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque la al menos una sustancia luminiscente está embebida en un material de soporte del elemento de seguridad o aplicada sobre el material de soporte.

18. Documento de valor que comprende una sustancia luminiscente de fórmula general

$$XZO_4$$

en la que

X representa Y_b La_c Pr_e Nd_f Er_n Yb_p $Fe(III)_v$

y

Z representa Nb_{za} Ta_{zb}

y

$$b + c + e + f + n + p + v = 1$$

y b, c, e, f, n, p y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1, y

$$za + zb = 1$$

y za y zb se encuentran en cada caso entre 0 y 1.

19. Documento de valor, según la reivindicación 18, estando compuesto el documento de valor por papel o plástico.

20. Documento de valor, según cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, estando la sustancia luminiscente integrada en el volumen del documento de valor o presente en una capa aplicada sobre el documento de valor.

21. Documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, estando la sustancia luminiscente prevista como revestimiento invisible que cubre la superficie del documento de valor al menos parcialmente.

22. Documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, estando la sustancia luminiscente mezclada con una tinta de impresión.

23. Documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, presentando el revestimiento la forma de una o varias bandas.

24. Documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, estando la sustancia luminiscente presente como partículas de pigmento.

25. Papel de seguridad, según la reivindicación 12, o elemento de seguridad, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24, en el que en la sustancia luminiscente se cumple $b \neq 0$ y/o $c \neq 0$.

26. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25, en el que en la sustancia luminiscente se cumple $b + c = 1$ y $0 < b < 1$ y $0 < c < 1$.

27. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25, en el que en la sustancia luminiscente se cumple $c = 1$ o $b = 1$.

28. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25, en el que en la sustancia luminiscente se cumple $c \neq 0$ y/o $e \neq 0$ y/o $f \neq 0$ y/o $n \neq 0$ y/o $p \neq 0$.

29. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25 y 28, en el que en la sustancia luminiscente se cumple

$n \neq 0$ y $p \neq 0$ o

$f \neq 0$ y $p \neq 0$ o

$n \neq 0$ y $f \neq 0$.

30. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25 y 28 a 29, en el que, si en la sustancia luminiscente se cumple $n \neq 0$ o $p \neq 0$, entonces es válido que $e \neq 0$ y/o $f \neq 0$ y/o $v \neq 0$.

31. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25 y 28 a 30, en el que, si en la sustancia luminiscente se cumple $f \neq 0$, entonces es válido que $e \neq 0$ y/o $v \neq 0$.

32. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25, 27, 28 y 30, en el que en la sustancia luminiscente X representa $Y_b\ Yb_p\ Pr_e$, $b + e + p = 1$, b, e y p se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < e < 1$ y $0 < p < 1$.

33. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25, 28 y 31, en el que en la sustancia luminiscente X representa $Y_b\ Nd_f\ Fe(III)_v$, $b + v + f = 1$, b, f y v se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < f < 1$ y $0 < v < 1$.

34. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25 y 28, en el que en la sustancia luminiscente X representa $Y_b\ Er_n$, $b + n = 1$, b y n se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$ y $0 < n < 1$.

35. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25 y 28 a 30, en el que en la sustancia luminiscente X representa $Y_bNd_f\ Er_n$, $b + f + n = 1$, b, f, y n se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que $0 < b < 1$, $0 < f < 1$ y $0 < n < 1$.

36. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25 y 28 a 30, en el que en la sustancia luminiscente X representa $Y_bYb_pNd_f$, b + p + f = 1, b, p y f se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que 0 < b < 1, 0 < p < 1 y 0 < f < 1.

37. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25, en el que en la sustancia luminiscente X representa Y_bNd_f, b + f = 1, b y f se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que 0 < b < 1 y 0 < f < 1.

38. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 25, en el que en la sustancia luminiscente X representa Y_bYb_p, b + p = 1, b y p se encuentran en cada caso entre 0 y 1 y preferiblemente es válido que 0 < b < 1 y 0 < p < 1.

39. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 38, en el que la sustancia luminiscente está dopada adicionalmente, preferiblemente con Al y/o Mg y/o Cr.

40. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 39, en el que la sustancia luminiscente está dopada adicionalmente con (Al y Mg) o (aluminio y Cr).

41. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 40, en el que en la sustancia luminiscente se cumple 0 < za < 1 y 0 < zb < 1.

42. Papel de seguridad o elemento de seguridad o documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 41, en el que en la sustancia luminiscente Z representa Nb con za = 1 o Ta con zb = 1.

43. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 42, caracterizado porque la sustancia luminiscente se añade a una tinta de impresión y/o se aplica mediante un proceso de revestimiento.

44. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 42, caracterizado porque la sustancia luminiscente se integra en el volumen del documento de valor.

45. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 42, caracterizado porque la sustancia luminiscente se añade al documento de valor por medio de fibrillas preparadas correspondientemente.

46. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 42, caracterizado porque la sustancia luminiscente se añade al documento de valor por medio de un hilo de seguridad preparado correspondientemente.

47. Procedimiento de comprobación para la comprobación de la autenticidad de un documento de valor, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 42, o de un elemento de seguridad, según al menos una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17 o 25 a 42, caracterizado porque se valoran las vidas medias de la luminiscencia y/o longitudes de onda y/o cantidad y/o la forma y/o las intensidades de las líneas de emisión y/o de las bandas de excitación de las sustancias luminiscentes.

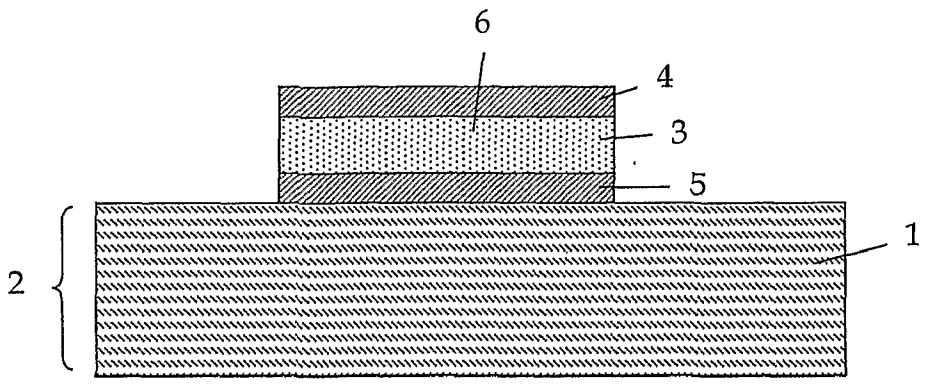

Fig. 1