

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 020**

51 Int. Cl.:

C09K 11/67 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

G07D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2011 E 14003731 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2835408**

54 Título: **Niobatos y tantalatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como sustancias para características de seguridad**

30 Prioridad:

09.07.2010 DE 102010026627

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

05.10.2017

73 Titular/es:

**GIESECKE+DEVRIENT CURRENCY
TECHNOLOGY GMBH (100.0%)
Prinzregentenstraße 159
81677 München, DE**

72 Inventor/es:

**KECHT, JOHANN;
STEINLEIN, STEPHAN y
STOCK, KAI UWE**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 636 020 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

Niobatos y tantalatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como sustancias para características de seguridad

- 5 La presente invención se refiere a una característica de seguridad con, como mínimo, una sustancia luminiscente para garantizar la autenticidad de un objeto, tal como un elemento de seguridad, un papel de seguridad o un documento de valor, a elementos de seguridad, papeles de seguridad y documentos de valor provistos de una característica de seguridad de este tipo.
- 10 Las características de seguridad y características de autenticidad son elementos marcadores que permiten proteger un producto, tal como un documento de valor o una mercancía de alto valor, frente a su falsificación, así como distinguir, en su caso, las falsificaciones de los originales. Típicamente, las características de seguridad presentan, como mínimo, una sustancia característica, por ejemplo sustancias luminiscentes, magnéticas o conductoras de la electricidad, que pueden detectarse visual y/o mecánicamente. La sustancia o sustancias características están
- 15 dispuestas de un modo determinado, por ejemplo al azar, o en forma de patrón geométrico o figurativo, o en forma de código. Dicha disposición constituye la denominada característica de seguridad. Las características de seguridad, según la presente invención, presentan, como mínimo, una sustancia luminiscente como sustancia característica.
- 20 Por elemento de seguridad se entiende un objeto, tal como un filamento de seguridad, una etiqueta, una fibra fluorescente, un elemento de transferencia, etc., en el que dicho objeto presenta, como mínimo, una característica de seguridad y puede ser aplicado al artículo que se pretende asegurar, o incorporarse al artículo que se pretende asegurar.
- 25 Por papel de seguridad se entiende un papel provisto, como mínimo, de una característica de seguridad o un elemento de seguridad, pero que todavía no es apto para la circulación y constituye un producto intermedio en la fabricación de un documento de valor. Por documento de valor se entiende el producto apto para la circulación.
- 30 Son documentos de valor, por ejemplo, los billetes, los cheques, las acciones, las fichas, los carnés, las tarjetas de crédito, los pasaportes y otros documentos, así como los embalajes u otros elementos destinados a garantizar la seguridad de un producto.
- 35 Se conoce desde hace tiempo la protección de documentos de valor contra su falsificación mediante sustancias luminiscentes. Por ejemplo, en el documento EP 0 052 624 B2 se da a conocer la utilización de sustancias luminiscentes a base de redes hospedadoras dopadas con metales de tierras raras.
- 40 En el documento DE 10 2004 034 189 A1 se describe la utilización de compuestos dopados con metales de tierras raras y metales de transición, de fórmula XZO_4 , como características de seguridad de billetes, en los que X puede seleccionarse dentro de la serie de los cationes divalentes o trivalentes y Z puede ser, entre otros, niobio o tantalio.
- 45 También se conoce la utilización de sustancias luminiscentes con redes hospedadoras de niobatos y tantalatos de metales alcalinos para aplicaciones en el campo de los rayos láser, la óptica no lineal, los materiales ferroeléctricos o los materiales piezoeléctricos. Habitualmente, en estas aplicaciones se utilizan monocristales obtenidos a partir de la masa fundida. Sin embargo, los cristales obtenidos a partir de la masa fundida no tienen la composición estequiométrica ideal, sino que presentan defectos reticulares. Por ejemplo, en el niobato de litio, la obtención por
- 50 crecimiento cristalino a partir de una masa fundida congruente da lugar a una estequiometría ligeramente diferente de $LiNbO_3$, con un porcentaje atómico de Li del 48,4 (con respecto a Li + Nb). Este hecho da lugar a la aparición de defectos en la estructura. Además, la incorporación controlada de dopantes resulta difícil en el crecimiento cristalino a partir de la masa fundida, y las concentraciones de dopante en la masa fundida y en el monocristal difieren parcialmente en gran medida.
- 55 En el documento US 6.330.939 B1, se da a conocer la utilización de $LiNbO_3$ para la modulación controlada de la permisividad de un documento de valor. Sin embargo, en este caso el $LiNbO_3$ no presenta ningún dopaje y, por consiguiente, no presenta luminiscencia.
- 60 En las características de seguridad luminiscentes, se utilizan preferentemente sustancias en las que la absorción o la emisión estén fuera del espectro visible. Si las emisiones se encuentran en longitudes de onda comprendidas entre aproximadamente 400 nm y aproximadamente 700 nm, con la excitación adecuada las sustancias luminiscentes se pueden detectar a vista. Este hecho es deseable en algunas aplicaciones, por ejemplo en el proceso de comprobación de la autenticidad mediante iluminación con luz UV. En cambio, en la mayoría de
- 65 aplicaciones resulta ventajoso que la emisión se encuentre fuera del espectro visible, ya que de este modo las características de seguridad se pueden incorporar de forma oculta. En este caso, son necesarios detectores especiales para la detección.
- Sin embargo, las sustancias con características luminiscentes para características de seguridad, es decir, las sustancias luminiscentes con propiedades características adecuadas para garantizar la seguridad de documentos de valor, y en particular para comprobar automáticamente la autenticidad, están limitadas en número. La mayoría de las

sustancias luminiscentes inorgánicas y orgánicas presentan espectros amplios, no característicos, una intensidad de emisión demasiado baja u otras desventajas, tales como una producibilidad compleja. La utilización de sustancias luminiscentes disponibles comercialmente para características de seguridad es menos aconsejable.

5 El documento US 2003/0032192 A1 describe nanopartículas inorgánicas fluorescentes y su preparación. En el párrafo [0104] se mencionan materiales hospedadores, entre otros niobatos y tantalatos. En el párrafo [0108] se enumeran nanopartículas fluorescentes, entre las que se encuentran las sustancias $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}$, Yb y $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$. En el párrafo [0136] se menciona la idoneidad de las nanopartículas como marca de seguridad para billetes, cheques y tarjetas bancarias.

10 El documento US 7.075.707 B1 describe luminóforos de conversión ascendente ("up-conversion") como material emisor en pantallas reflectantes y composiciones poliméricas para medios de visualización. En el apartado de descripción se describen redes hospedadoras dopadas con metales de tierras raras, entre otras la sustancia LiNbO_3 .

15 En la publicación B. Balakrishnajah y otros, "Frequency upconversion fluorescence studies of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped KNbO_3 phosphors", Thin Solid Films, 2009, vol. 517, p. 4138-4142 se describen estudios de fluorescencia "Frequency-Upconversion" de luminóforos de KNbO_3 codopados con Er^{3+} y Yb^{3+} .

20 En la base a este estado de la técnica, la presente invención tiene como objetivo aumentar el número de sustancias luminiscentes adecuadas para la obtención de características de seguridad o características de autenticidad, y particularmente dar a conocer elementos de seguridad, papeles de seguridad y documentos de valor con características de seguridad que no presenten las desventajas del estado de la técnica.

25 Las propiedades esenciales de las sustancias luminiscentes para característica de seguridad preparadas dentro del contexto de la presente invención, en las que se pondrá énfasis en la presente invención, son particularmente:

capacidad de fabricación simple, con los tamaños de partículas pequeños definidos, necesarios para su integración o aplicación sobre documentos de valor;

30 intensidad de emisión elevada, incluso para tamaños de partículas pequeños, y espectros de emisión y/o de absorción característicos, es decir, fácilmente identificables; y

emisiones preferentemente dentro de la región próxima de los infrarrojos.

35 Dicho objeto se alcanza mediante la característica de seguridad indicada en la reivindicación independiente 1, y mediante el elemento de seguridad, el papel de seguridad y el documento de valor indicados en la reivindicación independiente 6. Los perfeccionamientos de la presente invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

40 La característica de seguridad, según la presente invención, comprende, como mínimo, una sustancia luminiscente de fórmula general I:



45 A se refiere a un metal alcalino, preferentemente litio, sodio o potasio, más preferentemente, litio. Dicho metal alcalino tiene un estado de oxidación +1.

X se refiere a niobio o tantalio. El niobio y el tantalio tienen el estado de oxidación +5.

50 O se refiere a oxígeno en el estado de oxidación -2.

Estos elementos forman una red hospedadora, en la que los elementos individuales pueden sustituirse unos por otros (por ejemplo, un elemento A por otro elemento A), siempre y cuando lo permitan la estequiometría, las proporciones y las estructuras cristalinas.

55 Las redes hospedadoras están dopadas, como mínimo, con un elemento o catión luminiscente con la excitación adecuada, el denominado activador de la luminiscencia Z. Este activador de la luminiscencia Z se incorpora en puntos de la red hospedadora o en puntos intersticiales de la misma.

60 Z se refiere a metales de tierras raras (escandio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio), o a determinados metales de transición en los estados de oxidación adecuados. Habitualmente, los metales de tierras raras tienen un estado de oxidación de +3, pero el samario, el europio, el tulio y el iterbio también pueden estar presentes en el estado de oxidación +2, y el cerio, el praseodimio, el terbio y el disprosio pueden estar presentes en el estado de oxidación +4.

Los cationes de metales de tierras raras preferentes son el Nd^{3+} , el Dy^{3+} , el Ho^{3+} , el Er^{3+} , el Tm^{3+} y el Yb^{3+} . Los cationes de metales de transición preferentes son iones de los elementos titanio, vanadio, cromo y manganeso, por ejemplo, Ti^{3+} , V^{4+} , $\text{Cr}^{2+/3+/4+/5+}$, $\text{Mn}^{3+/4+/5+/6+}$.

5 La estructura de los niobatos de metales alcalinos y los tantalatos de metales alcalinos, así como de los niobatos de metales alcalinotérreos y los tantalatos de metales alcalinotérreos, permite el dopaje con diversos cationes Z, siendo preferentes como activadores de la luminiscencia los cationes trivalentes (por ejemplo, metales de tierras raras y cromo). La cantidad de dopante es mayor del 0% en peso, habitualmente de entre el 0,05% y el 5% en peso de Z, preferentemente de entre el 0,1% y el 2% en peso de Z, con respecto al peso total de material luminiscente. Según el estado de oxidación y la incorporación del catión Z en un punto de la red o un punto intersticial de la misma, se generan en la red hospedadora cargas adicionales. Como compensación de la carga, pueden generarse en la red puntos de defecto.

15 Debido a su importancia económica como componente en la óptica no lineal o en filtros pasabanda para circuitos de alta frecuencia en teléfonos móviles, etc., gran parte de la investigación científica se dedica al campo de los niobatos de metales alcalinos, especialmente a la matriz de niobato de litio. Por ello, en este ejemplo se estudian en todo su detalle los diversos mecanismos y efectos de los defectos. En $\text{LiNbO}_3\text{:SE}$ (SE = cationes de tierras raras), el catión trivalente reemplaza mayoritariamente a un catión de litio en un punto reticular de litio, dando lugar a dos cargas adicionales. Como compensación de carga, se generan dos puntos defectuosos de Nb^{5+} por cada cinco cationes de litio sustituidos.

20 Los defectos reticulares, como los puntos de defecto, a menudo provocan un empeoramiento de las propiedades de luminiscencia, de modo que para compensar la carga se introducen elementos adicionales en la red hospedadora a fin de minimizar los defectos reticulares. Al minimizarse los defectos reticulares, puede alcanzarse un aumento significativo de la intensidad de luminiscencia. Se ha revelado particularmente adecuado el dopaje adicional con cationes de titanio. En el caso de los niobatos de metales alcalinos y tantalatos de metales alcalinos, el exceso de carga positiva de un catión de metal de tierras raras en una posición de metal alcalino (3+ en lugar de 1+) puede compensarse, por ejemplo, mediante la incorporación de dos cationes de titanio (4+) en posiciones de niobato/tantalato (5+). En este caso, se da una relación de dopaje particularmente preferente de dos cationes de titanio por catión de tierras raras.

25 Los elementos adicionales, que se incorporan en la red hospedadora para compensar la carga o por otros motivos, no están particularmente limitados. En primer lugar son esenciales un tamaño y una carga de los iones adecuados para que sean tolerados por la red hospedadora correspondiente y puedan estabilizarse en ella.

35 También pueden incorporarse elementos adicionales por razones distintas de la compensación de la carga, por ejemplo, si el activador de la luminiscencia presenta emisiones en un intervalo de longitudes de onda en el que no se desean emisiones. En este caso, mediante la incorporación de iones que absorben intensamente en el intervalo de longitudes de onda en cuestión, es posible eliminar las emisiones no deseadas dentro de dicho intervalo. Por ejemplo, para eliminar las emisiones no deseadas en el espectro visible, pueden incorporarse a la red hospedadora elementos que absorban intensamente en el intervalo visible de longitudes de onda, por ejemplo, metales de transición, tales como Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Naturalmente, en las longitudes de onda en las que ocurren emisiones que deben ser observadas o detectadas, la red hospedadora debe ser ópticamente transparente en grado suficiente.

40 Otra posibilidad es modificar la excitabilidad de las sustancias luminiscentes mediante la incorporación de sensibilizadores en la red hospedadora. Los activadores pueden excitarse por la transferencia de energía de los iones circundantes de la red (luminiscencia sensibilizada por la red hospedadora) o a través de otros iones (sensibilizadores), que absorben energía y la transfieren a los activadores luminiscentes. La formación de pares activador-sensibilizador da lugar a diferentes espectros de excitación o a una mayor intensidad de luminiscencia. Los sensibilizadores preferentes son los cationes de tierras raras y los cationes de metales de transición, y es particularmente preferente el cromo en el estado de oxidación +3. Por ejemplo, mediante la incorporación de Cr^{3+} en niobato de litio dopado con neodimio, al excitarse el cromo puede obtenerse una transferencia de energía del cromo al neodimio.

45 Si se utilizan componentes absorbentes también como cationes para la compensación de la carga, en lugar de introducir componentes absorbentes adicionales en la red hospedadora, los componentes absorbentes de la red hospedadora pueden sustituirse parcialmente por componentes no absorbentes, tales como aluminio. A través de la proporción de dichos componentes no absorbentes puede controlarse la absorción y, por consiguiente, el brillo de la sustancia luminiscente. Esto puede ser deseable, por ejemplo, si debe introducirse un material luminiscente invisible en una tinta brillante o en un material de soporte brillante.

50 La posición de las sustancias dopantes en las respectivas posiciones de metal alcalino/alcalinotérreo o de niobio/tantalio depende, entre otras cosas, del tamaño del catión que se quiere introducir. Además, pueden influir en la preferencia factores tales como la carga del catión o los posibles poliedros de coordinación de oxígeno en las posiciones de incorporación. En determinados casos, la incorporación es posible en las dos posiciones.

En general, las diversas matrices se comportan de modo similar en cuanto a la incorporación: los cationes de dopaje mayores tienden a ocupar posiciones de metal alcalino o alcalinotérreo, y los cationes menores ocupan posiciones de niobio o tantalio. De este modo, por ejemplo, en el niobato de litio se da una preferencia de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} por las posiciones "A" (sustitución de Li), mientras que, por ejemplo, los iones Fe^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , U^{6+} , W^{6+} tienen preferencia por las posiciones "B" (sustitución de Nb). Para sustancias como el niobato de estroncio y potasio $\text{K}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{NbO}_3$, con estructura de bronce de tungsteno tetragonal, se describen las posiciones de incorporación $(\text{A}')_2(\text{A}'')_4(\text{C})_4(\text{B}')_2(\text{B}'')_8\text{O}_{30}$. El tamaño de las posiciones de incorporación disminuye en el orden $\text{A}' > \text{A}'' > \text{C}$. Los cationes como Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , o los cationes lantánidos trivalentes, se incorporan preferentemente en las posiciones A. En determinados cationes, como el Li^+ , también puede tener lugar una distribución parcial en las posiciones C vacías. Los cationes como Fe^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , W^{6+} ocupan preferentemente las posiciones B (sustitución de Nb).

Para aumentar la estabilidad química de la sustancia luminiscente, puede ser ventajoso recubrirla. Generalmente, las redes hospedadoras que se utilizan, según la presente invención, son bastante estables frente a las influencias externas y también son insolubles en agua. Sin embargo, pueden ser atacadas por los ácidos fuertes, lo que afecta negativamente o incluso destruye su luminiscencia. Son recubrimientos adecuados, por ejemplo, los recubrimientos de óxido metálico, en los que el componente metálico es preferentemente un elemento que se selecciona dentro del grupo que comprende aluminio, bario, plomo, boro, lantano, magnesio, silicio, titanio, zinc, circonio, cobalto, cobre, hierro y sus mezclas. Son particularmente preferentes los recubrimientos de sílice. En el documento WO 2006/072380, por ejemplo, se dan a conocer revestimientos y procedimientos apropiados.

Tal como se ha mencionado anteriormente, determinadas realizaciones de las sustancias luminiscentes, según la presente invención, son básicamente conocidas, pero nunca hasta ahora se ha considerado su aplicación al campo de la garantía de la autenticidad. Hasta ahora, no parecían adecuadas para este propósito. Una razón de esto es, probablemente, que hasta ahora las sustancias luminiscentes se han estudiado sobre todo en relación con las aplicaciones de láser y, por consiguiente, se han preparado de un modo adecuado para las mismas. Para las aplicaciones de láser son necesarios monocristales, preferentemente monocristales tan grandes como sea posible, por lo que las sustancias luminiscentes se han preparado por un procedimiento con el que pueden obtenerse dichos monocristales, concretamente mediante crecimiento cristalino a partir de una masa fundida congruente. Sin embargo, a partir de estas masas fundidas no se obtienen niobatos y tantalatos de metales alcalinos con una estequiometría de exactamente $\text{A}:\text{X} = 1:1$, ni niobatos y tantalatos de metales alcalinotérreos con una estequiometría de exactamente $\text{B}:\text{X} = 0,5:1$. Este hecho da lugar a defectos reticulares. Además, generalmente, en el crecimiento cristalino a partir de una masa fundida no es posible obtener un cristal que tenga la misma concentración de activador de la luminiscencia o de otros aditivos que la misma masa fundida. Es más, las concentraciones de dopante en la masa fundida y en el cristal pueden diferir mucho. De este modo, sea por agotamiento o por enriquecimiento de las sustancias dopantes y aditivos en la masa fundida, durante la síntesis se producen necesariamente diferencias y gradientes en las concentraciones de dopantes o aditivos en los cristales resultantes. Dichos cristales son adecuados solamente de forma muy limitada para aplicaciones de caracterización de la autenticidad.

Por consiguiente, según la presente invención, las sustancias luminiscentes se preparan por recocido de materiales de partida mezclados íntimamente. Para la preparación de una sustancia luminiscente de fórmula general $\text{AXO}_3:\text{Z}$ se mezclan íntimamente óxidos de los elementos XZ con un óxido o un hidróxido o un carbonato o un peróxido, preferentemente un carbonato o un hidróxido, de forma particularmente preferente un carbonato, del elemento A, por ejemplo frotándose entre sí en un mortero, y a continuación se recuece la mezcla a una temperatura comprendida entre $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $1200\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de $1150\text{ }^\circ\text{C}$, de 1 a 20 horas, preferentemente de 8 a 10 horas.

Pesando apropiadamente los materiales de partida, la estequiometría de la sustancia luminiscente resultante puede predecirse con precisión. Según la presente invención, es deseable una estequiometría $\text{A}:\text{X} = 1:1$, y esta estequiometría puede obtenerse sin dificultad. Del mismo modo, puede predecirse con fiabilidad la concentración deseada de activador de la luminiscencia Z.

Se comprende que la relación estequiométrica anterior $\text{A}:\text{X} = 1:1$ representa un valor que se aplica a la propia red hospedadora, y que se ve modificado a través del dopaje con el activador de la luminiscencia Z y, en su caso, otros agentes dopantes. Si se incorporan elementos adicionales a la red hospedadora, como el activador Z, sensibilizadores, sustancias de compensación de la carga o desactivadores, a fin de eliminar la luminiscencia en un determinado intervalo de longitudes de onda, las relaciones estequiométricas se modifican del modo requerido por la cantidad incorporada de elementos adicionales, es decir, en función del grado en el que un determinado componente de la red se sustituye por otro elemento. Por ejemplo, si un metal alcalino A se sustituye en un 5% por un elemento A', mientras que los demás componentes de la red permanecen igual, se obtiene correspondientemente una relación estequiométrica $\text{A}:\text{A}':\text{X} = 0,95:0,05:1$. Si, en el $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}$, se sustituye el neodimio en un 5% del contenido de Li de la red hospedadora, y para compensar la carga se generan defectos de Nb, se obtiene la relación $\text{Li}:\text{Nb} = 0,95:0,98$. Si el 1% del contenido de Li de la red hospedadora se sustituye por Nd y se compensa la carga por incorporación de Ti en las posiciones de Nb, se obtiene una relación $\text{Li}:\text{Nb} = 0,99:0,98$.

Las diferentes estructuras cristalinas que se obtienen por crecimiento cristalino a partir de una masa fundida congruente, por un lado, y a través del procedimiento de preparación de la presente invención, por otro, se pueden observar muy bien mediante el ejemplo del LiNbO_3 . En el caso del niobato de litio, mediante crecimiento cristalino a partir de una masa fundida congruente se obtiene un cristal con una estequiometría con un porcentaje de Li del 48,4% (Li:Nb = 48,4:51,6). Los defectos que se producen han sido ampliamente estudiados en la bibliografía, por ejemplo, en Chinese Physics Letters, vol. 22, n.º 3 (2005) 588, Tang Li-Qin y otros, "Luminescent Enhancement in Mg- and Er-Codoped LiNbO_3 Crystals". Se han dado a conocer procedimientos para reducir los defectos, por ejemplo, por codopaje con magnesio. En los cristales formados a partir de la masa fundida, el codopaje con magnesio da lugar a una mejora de la intensidad de la luminiscencia. Por ejemplo, en el LiNbO_3 dopado con erbio y obtenido a partir de una masa fundida congruente, se ha determinado que el dopaje con magnesio permite un aumento significativo de la luminiscencia mediante la reducción de determinados tipos de defectos. En cambio, sorprendentemente, en los cristales según la presente invención se da el caso contrario. Un codopaje del LiNbO_3 con magnesio no mejora, sino que empeora la intensidad de la luminiscencia. Esto se atribuye al hecho de que el niobato de litio preparado según la presente invención tiene una relación atómica A:X = 1:1, y por consiguiente presenta una estructura de defectos diferente de la del niobato de litio "congruente". La preparación sin problemas de AXO_3 estequiométrico por el proceso de recocido supone una mejora y una simplificación en comparación con el crecimiento cristalino a partir de una masa fundida.

En el proceso de recocido, según la presente invención, no se obtienen monocristales aislados, no aglomerados, y aún menos monocristales grandes. Esto hace que las sustancias luminiscentes, según la presente invención, sean relativamente inadecuadas para su aplicación en láseres, óptica no lineal, compuestos ferroeléctricos, etc., pero este hecho no afecta de ningún modo a la finalidad de aplicación de la presente invención. Además, resultan ventajosos unos tamaños de partículas cuanto menores mejor, preferentemente comprendidos entre $1\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$, si las sustancias luminiscentes deben incorporarse en el volumen de un papel de seguridad o documento de valor. Si las sustancias luminiscentes pretenden utilizarse como componentes de una tinta de impresión, las partículas deben tener preferentemente un tamaño menor de $6\ \mu\text{m}$, particularmente menor de $3\ \mu\text{m}$. También resultan muy adecuados para los fines de aplicación de la presente invención las sustancias microcristalinas obtenidas de aglomerados cristalinos con un tamaño adecuado. Los cristales o aglomerados cristalinos pueden llevarse al tamaño de partículas adecuado tras el recocido mediante la molienda en un molino adecuado, por ejemplo, un molino de chorro.

Resulta particularmente ventajoso el hecho de que, en el procedimiento de preparación según la presente invención, el material en forma de polvo se puede obtener dentro del intervalo de tamaños de partículas deseado simplemente seleccionando de forma adecuada las condiciones de recocido. Para ello, en términos generales, resulta ventajoso elegir la temperatura de recocido más alta posible para alcanzar una reacción completa de los reactivos y un menor período de recocido. Por otro lado, la temperatura de recocido debe elegirse por debajo del punto de fusión de la matriz de destino, a fin de evitar la fusión de las partículas. En determinados casos resulta ventajosa una mayor disminución de la temperatura de recocido, a fin de prevenir una sinterización excesiva de las partículas o limitar el crecimiento de las partículas para obtener tamaños de partículas adecuados. Además, resulta particularmente ventajoso que el proceso de recocido permita una incorporación sencilla y controlada de activadores de la luminiscencia y otras sustancias dopantes, ya que la proporción de activador de la luminiscencia/dopante en el producto final está determinada únicamente por la proporción del activador de la luminiscencia/dopante correspondiente en los materiales de partida.

A continuación se exponen algunos ejemplos de realización para la preparación de sustancias luminiscentes, según la presente invención.

Ejemplo 1 (no según la invención)

$\text{Ca}_{0,5}\text{NbO}_3$ dopado con Nd (1% en moles)

Se mezclan íntimamente 2,675 g de CaCO_3 , 7,234 g de Nb_2O_5 y 0,092 g de Nd_2O_3 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a $1150\ ^\circ\text{C}$.

Ejemplo 2 (no según la invención)

LiNbO_3 dopado con Tm (1% en moles)

Se mezclan íntimamente 2,140 g de Li_2CO_3 , 7,747 g de Nb_2O_5 y 0,113 g de Tm_2O_3 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a $1150\ ^\circ\text{C}$.

Ejemplo 3 (no según la invención)

NaTaO_3 dopado con Nd (1% en moles)

Se mezclan íntimamente 1,913 g de Na_2CO_3 , 8,025 g de Ta_2O_5 y 0,061 g de Nd_2O_3 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a 1150 °C.

Ejemplo 4

5 NaTaO_3 dopado con Nd (1% en moles) y Ti (2% en moles)

10 Se mezclan íntimamente 1,927 g de Na_2CO_3 , 7,953 g de Ta_2O_5 , 0,062 g de Nd_2O_3 , 0,059 g de TiO_2 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a 1150 °C. En comparación con el ejemplo de realización 3, y debido a la compensación de la carga mediante titanio, el producto exhibe una intensidad de luminiscencia aproximadamente 5 veces mayor.

Ejemplo 5 (no según la invención)

15 NaTaO_3 dopado con Yb (1% en moles)

Se mezclan íntimamente 1,911 g de Na_2CO_3 , 8,017 g de Ta_2O_5 y 0,072 g de Yb_2O_3 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a 1150 °C.

Ejemplo 6

20 NaTaO_3 dopado con Yb (1% en moles) y Ti (2% en moles)

25 Se mezclan íntimamente 1,925 g de Na_2CO_3 , 7,944 g de Ta_2O_5 , 0,072 g de Yb_2O_3 , 0,059 g de TiO_2 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a 1150 °C. En comparación con el ejemplo de realización 5, y debido a la compensación de la carga mediante titanio, el producto exhibe una intensidad de luminiscencia aproximadamente 8 veces mayor.

Ejemplo 7 (no según la invención)

30 LiTaO_3 dopado con Er (1% en moles)

35 Se mezclan íntimamente 1,415 g de Li_2CO_3 , 8,511 g de Ta_2O_5 y 0,074 g de Er_2O_3 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a 1150 °C.

Ejemplo 8 (no según la invención)

$\text{Na}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{NbO}_3$ dopado con Er (1% en moles)

40 Se mezclan íntimamente 0,523 g de Na_2CO_3 , 2,840 g de SrCO_3 , 6,543 g de Nb_2O_5 y 0,094 g de Er_2O_3 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a 1150 °C.

Ejemplo 9 (no según la invención)

45 $\text{K}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{NbO}_3$ dopado con Nd (1% en moles)

Se mezclan íntimamente 0,672 g de K_2CO_3 , 2,799 g de SrCO_3 , 6,448 g de Nb_2O_5 y 0,082 g de Nd_2O_3 en un mortero de ágata. La mezcla se recuece en un crisol de corindón durante 10 horas a 1150 °C.

50 La variación y combinación de las sustancias luminiscentes ofrece múltiples oportunidades para modificar el espectro de excitación y de emisión de dichas sustancias luminiscentes, y por consiguiente para producir una gran variedad de características de seguridad. Además de la evaluación de los espectros de excitación y/o emisión, también el tiempo de duración o extinción de la luminiscencia puede utilizarse en un procedimiento de comprobación para la distinción. En la evaluación, además de las longitudes de onda de las líneas de excitación o de emisión, también pueden tenerse en cuenta su número y/o su forma y/o su intensidad, con lo que pueden representarse todo tipo de códigos. Además, las sustancias luminiscentes se pueden combinar con una o más sustancias características diferentes, tales como sustancias características magnéticas o conductoras de la electricidad, a fin de formar una característica de seguridad.

60 Las características de seguridad, según la presente invención, se forman sobre un material de soporte o dentro del mismo, obteniéndose, según el tipo de material de soporte, un elemento de seguridad o un papel de seguridad o un documento de valor.

65 Por ejemplo, en la fabricación de un papel de seguridad o un documento de valor se pueden incorporar las sustancias luminiscentes sobre la base de papel o plástico de la pasta de papel o masa de plástico durante el

proceso de fabricación, conformándose una característica de seguridad en el volumen del papel de seguridad o documento de valor.

5 Alternativamente, las sustancias luminiscentes pueden incorporarse a una tinta de impresión o una composición de recubrimiento, e imprimirse o aplicarse de otro modo, por ejemplo en forma de signos o patrones, sobre toda la superficie, o parte de ella, de un documento de valor o un papel de seguridad. La característica de seguridad resultante puede formar, por ejemplo, una representación geométrica o figurativa, un escrito o un código.

10 En lugar de la aplicación sobre un material de soporte, o la incorporación en el mismo, en forma de papel de seguridad o documento de valor, las características de seguridad, según la presente invención, también pueden conformarse sobre materiales de soporte independientes de papel o de plástico, o dentro de materiales de soporte independientes de papel o de plástico. Para ello, las sustancias luminiscentes se incorporan en la fabricación del material de soporte independiente de pasta de papel o masa de plástico, o bien se incorporan en una composición de recubrimiento, o en una tinta de impresión, que a su vez se aplica o se imprime sobre una superficie del material portador independiente, tal como se ha descrito anteriormente para un papel de seguridad y un documento de valor como materiales de soporte. Un material de soporte de este tipo, provisto de una característica de seguridad, puede utilizarse como elemento de seguridad e incorporarse total o parcialmente en un papel de seguridad o un documento de valor, o fijarse a una superficie de un papel de seguridad o un documento de valor. Un elemento de seguridad, según la presente invención, puede ser, por ejemplo, un filamento de seguridad, una fibra fluorescente, una etiqueta o un elemento de transferencia.

20 La característica de seguridad, el elemento de seguridad, el papel de seguridad o el documento de valor con, como mínimo, una sustancia luminiscente, se excitan, para la comprobación de la autenticidad, con una luz de la longitud de onda adecuada, comprendida entre 400 nm y 1600 nm, de forma particularmente preferente entre 500 nm y 1000 nm. Además, se determina, como mínimo, una propiedad (por ejemplo, la intensidad de las bandas, la posición de las bandas, el período de extinción) de la luz emitida debido a la excitación de, como mínimo, una sustancia luminiscente y se compara con las propiedades conocidas de la, como mínimo una, sustancia luminiscente (por ejemplo, en el ejemplo 7: emisión en las bandas de Er a 983 nm y 1543 nm), con lo que se comprueba la autenticidad si las propiedades detectadas y las esperadas coinciden suficientemente, es decir, dentro de las desviaciones tolerables predefinidas.

25 A continuación, la presente invención se ilustra haciendo referencia a una figura. Las proporciones que se muestran en la figura no se corresponden con las correspondientes a la realidad y tienen como propósito principal una mayor claridad.

35 La figura 1 muestra una sección transversal de un documento de valor, según la presente invención.

40 La figura 1 muestra una realización de un documento de valor, según la presente invención, en forma de billete -7-. El billete -7- presenta un material de soporte -1- de papel, en el que se ha adherido un elemento de seguridad -2-, según la presente invención. El elemento de seguridad -2- es una etiqueta adhesiva que presenta una capa de papel o de plástico -3-, una capa de recubrimiento transparente -4- y una capa adhesiva -5-. La etiqueta adhesiva -2- está unida al sustrato de documento de valor -1- mediante la capa adhesiva -5-. La sustancia luminiscente -6- está incluida en el volumen de la capa -3-, en el que la disposición aleatoria de la sustancia luminiscente -6- constituye la característica de seguridad, según la presente invención, de la etiqueta -2-.

45 Alternativamente, la sustancia luminiscente podría estar contenida en una tinta de impresión, que no se muestra, y que se imprimiría preferentemente sobre la superficie de la capa -3-.

REIVINDICACIONES

1. Característica de seguridad, que comprende, como mínimo, una sustancia luminiscente para garantizar la autenticidad de un elemento de seguridad, un papel de seguridad, un documento de valor u otro objeto, en el que la, como mínimo una sustancia luminiscente, comprende una red hospedadora dopada, como mínimo, con un activador de la luminiscencia, **caracterizada por que** la, como mínimo una sustancia luminiscente, presenta la fórmula general



en la que

A es, como mínimo, un elemento del grupo que comprende los metales alcalinos, preferentemente Li, Na y K, X es Nb y/o Ta,

Z es el activador de la luminiscencia y, como mínimo, un elemento del grupo que comprende los metales de tierras raras y los metales de transición, en los estados de oxidación en los que se puede activar la luminiscencia de los correspondientes metales de transición, y en el que la red hospedadora está dopada adicionalmente con uno o más elementos E, que

- actúan como sensibilizadores de la luminiscencia que absorben energía y la transfieren a los activadores luminiscentes y se seleccionan del grupo de los cationes de metales de transición, y/o

- sirven para compensar la carga, el elemento que sirve para compensar la carga estando seleccionado del grupo de los cationes de metales de transición o del de los cationes de los elementos del tercer y del cuarto grupos principales, y siendo preferentemente titanio en el estado de oxidación +4 o aluminio en el estado de oxidación +3.

2. Característica de seguridad, según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la sustancia luminiscente presenta la fórmula general



en la que

A se refiere a Li, Na o K,

X se refiere a Nb o Ta, y

Z se refiere a un metal de tierras raras con un estado de oxidación de +3, o a Ti^{3+} o V^{4+} o Cr^{2+} o Cr^{3+} o Cr^{4+} o Cr^{5+} o Mn^{3+} o Mn^{4+} o Mn^{5+} o Mn^{6+} .

3. Característica de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** el sensibilizador de la luminiscencia es cromo en el estado de oxidación +3.

4. Característica de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la al menos una sustancia luminiscente es un niobato de metal alcalino o un tantalato de metal alcalino, en el que el exceso de carga positiva de un catión de metal de tierras raras en una posición de metal alcalino (3+ en lugar de 1+) se compensa mediante la incorporación de dos cationes de titanio (4+) en posiciones de niobato/tantalato (5+), es decir, se da una relación de dopaje de dos cationes de titanio por catión de tierras raras.

5. Característica de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la sustancia luminiscente está presente en forma de polvo con un tamaño de partículas comprendido entre 1 μm y 20 μm , preferentemente < 6 μm , más preferentemente < 3 μm .

6. Elemento de seguridad, papel de seguridad o documento de valor, **caracterizado por que** el mismo está provisto de una característica de seguridad, según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Elemento de seguridad, papel de seguridad o documento de valor, según la reivindicación 6, **caracterizado por que** la sustancia luminiscente se incorpora en el volumen del elemento de seguridad, papel de seguridad o documento de valor.

8. Elemento de seguridad, papel de seguridad o documento de valor, según la reivindicación 6, **caracterizado por que** la sustancia luminiscente se aplica o imprime mediante una composición de recubrimiento, o mediante una tinta de impresión, sobre una superficie del elemento de seguridad o papel de seguridad o documento de valor, cubriendo toda la superficie o partes de la misma.

FIG 1

