

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 231**

51 Int. Cl.:

**C09K 11/78** (2006.01)

**C09D 5/22** (2006.01)

**D21H 21/48** (2006.01)

**B41M 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/EP2012/005276**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13091859**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12813277 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2794776**

54 Título: **Característica de seguridad con varios componentes**

30 Prioridad:

**23.12.2011 DE 102011122240**

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

**04.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIERING, THOMAS;  
KECHT, JOHANN y  
STEINLEIN, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

ES 2 645 231 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

Característica de seguridad con varios componentes

- 5 La invención se refiere a una característica de seguridad con un componente luminiscente y un componente que enmascara el componente luminiscente.

10 La denominación "documento de valor" se entiende referida en el marco de la invención a billetes de banco, cheques, acciones, sellos, tarjetas de identidad, tarjetas de crédito, pasaportes y también otros documentos, así como etiquetas, sellos, embalajes u otros elementos para la protección de productos.

15 La protección de documentos de valor contra falsificación mediante características de seguridad con un componente luminiscente ya se conoce desde hace mucho tiempo. El componente luminiscente está formado por sustancias, que en lo sucesivo se denominarán también luminóforos, y que están formadas por redes anfitrionas dopadas con metales de transición o metales de tierras raras como iones luminiscentes. Los iones de este tipo tienen la ventaja de que, tras una estimulación apropiada, muestran una o varias luminiscencias características, de banda estrecha, que facilitan una detección segura y su diferenciación respecto a otros espectros. Para el dopado, también se han estudiado combinaciones de metales de transición y de metales de tierras raras. Las sustancias de este tipo tienen la ventaja de que, además de las luminiscencias anteriormente mencionadas, se observan unos procesos que se denominan procesos de transferencia de energía, que pueden conducir a espectros de emisión más complejos. En estos procesos de transferencia de energía, un ion puede transferir su energía a otro ion y los espectros pueden estar formados por varias líneas de banda estrecha, que son características para los dos iones.

25 Dichas características de seguridad para proteger documentos de valor presentan como componente luminiscente luminóforos individuales, cuyas emisiones se distinguen respecto a sus propiedades espectrales y/o temporales. Las características de seguridad se incorporan y/o aplican en diferentes formas de realización en y/o sobre documentos de valor. Como componente luminiscente también puede usarse una combinación de luminóforos. Las bandas de emisión de los luminóforos usados representan una codificación espectral. Pueden combinarse varios luminóforos distintos para formar sistemas, siendo los sistemas individuales independientes unos de otros. La emisión de los luminóforos usados se denomina también luminiscencia, que puede incluir fluorescencia y/o fosforescencia.

35 También se conoce que las características de seguridad descritas no estén formadas solo por el componente luminiscente. Como componente adicional, algunos elementos de seguridad presentan un componente que se usa para el enmascaramiento del componente luminiscente. En el documento DE 3048734 A1 se describe por ejemplo un documento de seguridad con sustancias enmascarantes que protegen las características de autenticidad. Las sustancias enmascarantes de los componentes enmascarantes se corresponden en este caso sustancialmente con los componentes luminiscentes, es decir, tanto para el componente luminiscente como para el componente enmascarante se usan redes anfitrionas y sustancias dopantes muy similares o de la misma naturaleza. No obstante, en la fabricación de las sustancias enmascarantes para el componente enmascarante se debe tener en cuenta que las sustancias enmascarantes no tengan propiedades luminiscentes. Para ello, por ejemplo, se modifican parámetros en el proceso de calentamiento o de molienda del componente enmascarante a diferencia de lo que ocurre en la fabricación del componente luminiscente. Como alternativa, se usan sustancias que se denominan impurezas en la sustancia luminiscente para impedir la luminiscencia. De este modo, el componente luminiscente no puede distinguirse respecto al componente enmascarante utilizando los procedimientos técnicos de análisis habituales. De este modo se enmascara sobre todo la posición del componente luminiscente, puesto que no es posible distinguir la misma respecto al componente enmascarante utilizando los procedimientos habituales.

50 Puesto que el componente luminiscente y enmascarante son sustancias muy similares o incluso iguales, no se consigue un enmascaramiento de la identidad material del componente luminiscente, ya que mediante el uso del componente enmascarante aumenta la cantidad total de material de la característica de seguridad que puede ser analizado en el documento de valor que ha de ser protegido, por lo que la posibilidad de analizar la característica de seguridad o el componente luminiscente más bien se facilita en lugar de dificultarse.

55 Partiendo de este estado de la técnica, la invención tiene el objetivo de proporcionar una característica de seguridad con un componente luminiscente y un componente que enmascara el componente luminiscente, debiendo impedirse o al menos dificultarse sustancialmente el análisis del tipo de red anfitriona usada para el componente luminiscente así como el análisis del dopado de la misma.

60 Por lo tanto, la finalidad del componente enmascarante es hacer que uno o varios de estos aspectos sean más difíciles de analizar, para dificultar así una imitación de la característica de seguridad.

65 Debe conseguirse preferentemente un enmascaramiento del componente luminiscente tanto frente a un análisis elemental como frente a un análisis estructural. La identificación del componente luminiscente también debe dificultarse para el caso de que la característica de seguridad esté en estado puro antes de la incorporación en documentos de valor así como en estado mezclado, p.ej. por incineración de documentos de valor auténticos, pudiendo ser analizada a continuación mediante procedimientos de análisis elemental, como XRF (análisis de

fluorescencia de rayos X) o ICP-AES (espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente) o procedimientos de análisis estructural, como la difracción de rayos X de polvo.

5 En una forma de realización preferible, deben enmascarse de forma alternativa o complementaria las propiedades espectrales de la característica de seguridad, de modo que con un análisis espectral simple no pueda medirse la firma espectral correcta del componente luminiscente, p.ej. en caso de una estimulación continua y/o no específica del documento de valor y detección de la emisión de luminiscencia que se produce.

10 Además, debe conseguirse que las desviaciones debidas al proceso de producción no influyan en la calidad de la característica de seguridad y que pueda identificarse posteriormente de forma unívoca, para poder ser asignada p.ej. a un productor determinado.

15 Este objetivo se consigue con las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se refieren a variantes.

20 La invención parte de una característica de seguridad con un componente luminiscente que comprende al menos un luminóforo formado por una red anfitriona dopada y un componente que enmascara el componente luminiscente, para el enmascaramiento del componente luminiscente siendo enmascaradas por el componente enmascarante propiedades relevantes, necesarias para una identificación del componente luminiscente, de modo que de entre las propiedades relevantes del componente luminiscente, es decir, la estructura de la red anfitriona del componente luminiscente, la estequiometría de la red anfitriona del componente luminiscente, la estructura elemental de la red anfitriona del componente luminiscente, la sustancia o las sustancias dopantes del componente luminiscente y las propiedades de luminiscencia del componente luminiscente, son enmascaradas por el componente enmascarante al menos dos, de forma especialmente preferible al menos tres, de forma más preferible al menos cuatro, de modo que el componente enmascarante presenta unas propiedades relevantes que corresponden a las propiedades relevantes respectivas del componente luminiscente, por lo que se dificulta o impide una detección del componente luminiscente.

30 Para ello está previsto, en particular, que una identificación del componente luminiscente esté dificultada o impedida mediante las propiedades del componente enmascarante y respectivas propiedades de la misma naturaleza del componente luminiscente, estando caracterizadas dichas propiedades por las siguientes relaciones:

- a) el componente enmascarante presenta un difractograma de rayos X que se solapa al menos en parte con el difractograma de rayos X del componente luminiscente, para enmascarar la estructura del componente luminiscente,
- 35 b) el componente enmascarante contiene al menos un elemento catiónico que también está contenido en una red anfitriona del componente luminiscente pero no todos los elementos catiónicos están contenidos en esta red anfitriona, para enmascarar la estequiometría del componente luminiscente,
- c) el componente enmascarante contiene al menos un elemento catiónico que no está contenido en una red anfitriona del componente luminiscente, para enmascarar la estructura elemental de esta red anfitriona del componente luminiscente,
- 40 d) el componente enmascarante contiene al menos una sustancia dopante que no está contenida como sustancia dopante en el componente luminiscente, para enmascarar la sustancia o las sustancias dopantes del componente luminiscente,
- 45 e) el componente enmascarante contiene al menos un luminóforo que presenta un tiempo de extinción inferior al del luminóforo contenido en el componente luminiscente, para enmascarar las propiedades espectrales del componente luminiscente, cumpliendo el componente enmascarante y el componente luminiscente al menos las relaciones a) y b).

50 El componente enmascarante presenta propiedades estructurales, espectrales y elementales, para enmascarar las propiedades comparables del componente luminiscente. El componente enmascarante puede estar hecho de una sustancia o de varias sustancias. El componente enmascarante puede presentar un difractograma de rayos X que oculta el difractograma de rayos X del componente luminiscente. De este modo se dificulta la identificación de la estructura de la matriz de la característica de seguridad. Además de la técnica del difractograma de rayos X también pueden usarse otros procedimientos de análisis estructural, para analizar además o en lugar del difractograma de rayos X otras propiedades estructurales, por ejemplo procedimientos de espectroscopia de resonancia magnética nuclear, como FK-NMR, procedimientos de resonancia de espín electrónico, o un análisis mediante procedimientos de electroscopia Raman e infrarroja. No obstante, estos otros procedimientos solo son adecuados de forma muy limitada para el análisis estructural de luminóforos inorgánicos por las bajas sensibilidades o las elevadas cantidades necesarias de las especies que han de ser medidas, limitaciones a pocos elementos/subgrupos específicos o falta de univocidad de los resultados.

60 En el mejor de los casos se obtienen informaciones acerca de segmentos estructurales especiales, como subgrupos, posiciones de montaje o esferas de coordinación con posiciones de señales específicas, pero no se consigue una visión de la estructura en su conjunto. Para el enmascaramiento de la estructura es preferible, por lo tanto, un componente enmascarante adaptado al difractograma de rayos X del componente luminiscente.

65 Si la característica de seguridad tiene señales especialmente específicas, unívocas o fáciles de identificar en determinados procedimientos para el análisis estructural debido a determinados elementos o grupos de elementos

usados, puede establecerse una protección adicional mediante la generación adicional por el componente enmascarante de señales que se solapan o se añaden en determinados procedimientos de análisis estructural apropiados, para dificultar así un análisis estructural mediante estos procedimientos.

- 5 El componente enmascarante puede contener preferentemente también sustancias que dificultan un análisis elemental de la característica de seguridad, en el que debe distinguirse entre los diferentes aspectos parciales a enmascarar, es decir, los elementos contenidos en la matriz, la estequiometría de la matriz y las sustancias dopantes de la matriz.
- 10 Un enmascaramiento de los elementos contenidos en la matriz puede conseguirse p.ej. mediante el aumento de las posibles combinaciones de elementos, es decir, al incluir elementos químicos adicionales en el componente enmascarante de la característica de seguridad en cantidades mayores, que dificultan la asignación correcta de los elementos de la matriz del componente luminiscente en un análisis elemental.
- 15 Un enmascaramiento de la estequiometría de la matriz puede conseguirse mediante sustancias del componente enmascarante cuyos elementos coincidan completa o parcialmente con diferentes elementos de la matriz de la característica de seguridad. De este modo se distorsiona la relación entre los distintos elementos de la matriz del componente luminiscente determinable mediante el análisis elemental.
- 20 Un enmascaramiento de sustancias dopantes de la matriz que están formadas, cada sustancia, por tierras raras y/o metales de transición se consigue mediante la adición de otros compuestos de tierras raras o de metales de transición en pequeñas cantidades. De este modo, aumenta el número de las posibles combinaciones de los luminóforos y sensibilizadores, por lo que se dificulta un análisis correcto.
- 25 Un enmascaramiento de las propiedades espectrales del componente luminiscente puede conseguirse mediante señales de luminiscencia de la misma naturaleza que la del componente enmascarante. No obstante, en la práctica representa un inconveniente puesto que señales de luminiscencia adicionales, que pueden detectarse al mismo tiempo, dificultarían o impedirían una detección exacta y una evaluación del componente luminiscente. Este caso se presenta, en particular, cuando las señales de luminiscencia adicionales de este tipo están en una región espectral similar o idéntica que las señales de luminiscencia del componente luminiscente, como sería necesario para un enmascaramiento efectivo. Por lo tanto, es preferible que el componente enmascarante no contenga luminóforos inorgánicos adicionales. Pueden usarse preferentemente luminóforos orgánicos, que tienen unos tiempos de extinción claramente inferiores, para ocultar completa o parcialmente la emisión de luminiscencia del componente luminiscente. En caso de una estimulación continua, el espectro de luminiscencia específico del componente luminiscente inorgánico queda oculto y por lo tanto enmascarado por el espectro de luminiscencia del luminóforo orgánico. En caso de una estimulación pulsada, puede medirse la luminiscencia del componente luminiscente inorgánico, es decir, puede comprobarse sin interferencias, debido al tiempo de extinción rápido del luminóforo orgánico. Si no se conocen los parámetros de medición exactos (p.ej. la estimulación pulsada), no pueden detectarse por lo tanto correctamente las propiedades espectrales del componente luminiscente.
- 30
- 35
- 40 Si bien los luminóforos orgánicos también son denominados luminóforos, en el marco de esta invención no se consideran componentes luminiscentes, entendiéndose que son componentes luminiscentes exclusivamente los luminóforos inorgánicos detectados para la determinación de la autenticidad.
- 45 El componente enmascarante contiene por lo tanto preferentemente uno o varios luminóforos orgánicos, cuya emisión de luminiscencia oculta la emisión de luminiscencia del componente luminiscente.
- Las diferentes sustancias del componente enmascarante cumplen preferentemente varias funciones de enmascaramiento al mismo tiempo. Por ejemplo, la sustancia que enmascara el difractograma de rayos X del componente enmascarante puede contener al mismo tiempo un elemento del componente luminiscente y enmascarar así la estequiometría de la matriz del componente luminiscente.
- 50
- Además del componente enmascarante, la característica de seguridad puede contener uno o varios componentes funcionales adicionales, por ejemplo un componente de producción, para el ajuste de la intensidad de las señales de la luminiscencia del componente luminiscente a un valor nominal que puede ser predeterminado, o un componente de codificación, para la identificación forense de la característica de seguridad. Estos componentes cumplen preferentemente también una función de enmascaramiento o forman parte del componente enmascarante.
- 55
- Preferentemente se eligen algunas sustancias del componente enmascarante y/o de los componentes adicionales de tal modo que una o varias de estas sustancias son enmascaradas de forma análoga al componente luminiscente por otras sustancias del componente enmascarante contra un análisis estructural o elemental. Una sustancia que enmascara la estequiometría del componente luminiscente puede enmascarar por ejemplo al mismo tiempo la estequiometría del componente de codificación. La sustancia que enmascara la estequiometría contiene tanto al menos un elemento que coincide con el componente luminiscente como también al menos un elemento que coincide con el componente de codificación. El difractograma de rayos X del componente de producción puede presentar por ejemplo también un difractograma de rayos X que solapa parcialmente con una sustancia que enmascara la composición
- 60
- 65

elemental de la matriz del luminóforo del componente enmascarante. De este modo se dificulta un análisis estructural tanto de la sustancia que enmascara la composición elemental como del componente de producción.

De entre las propiedades relevantes indicadas para el enmascaramiento del componente luminiscente, es decir, la estructura de la matriz del componente luminiscente, la estequiometría de la matriz del componente luminiscente, la estructura elemental de la matriz del componente luminiscente, las sustancias dopantes del componente luminiscente y

las propiedades de luminiscencia del componente luminiscente, se enmascaran mediante el componente enmascarante al menos dos, de forma especialmente preferible al menos tres, de forma aún más preferible al menos cuatro.

En otra forma de realización preferible se enmascaran mediante el componente enmascarante al menos la estequiometría de la matriz, la estructura elemental de la matriz y las sustancias dopantes del componente luminiscente.

En otra forma de realización preferible, se enmascaran mediante el componente enmascarante al menos el difractograma de rayos X y la estequiometría del componente luminiscente. De forma especialmente preferible se enmascaran aquí adicionalmente también los elementos de la matriz y las sustancias dopantes del componente luminiscente.

En otra forma de realización preferible, se enmascaran mediante el componente enmascarante al menos las propiedades espectrales, así como la estequiometría, la estructura elemental de la matriz y las sustancias dopantes del componente luminiscente.

En otra forma de realización preferible se enmascaran las propiedades espectrales así como el difractograma de rayos X. De forma especialmente preferible, se enmascaran además de las propiedades espectrales y del difractograma de rayos X, tanto la estequiometría, la estructura elemental de la matriz y las sustancias dopantes del componente luminiscente.

Las diferentes formas de realización preferibles tienen aquí en cuenta que para diferentes características de seguridad pueden ser prioritarios diferentes aspectos de enmascaramiento, según la naturaleza del componente luminiscente. Por ejemplo, es especialmente ventajosa una modificación de las relaciones de estequiometría detectadas por el análisis elemental cuando el componente luminiscente es un compuesto, pudiendo modificarse las propiedades de luminiscencia mediante la variación de un porcentaje relativo de dos constituyentes de la matriz. En el caso de componentes luminiscentes con una estructura cristalina, que forma estructuras isotópicas con diferentes elementos, puede ser especialmente recomendable añadir varios elementos adicionales de este tipo mediante el componente enmascarante. En este caso, incluso si se descodifica completamente la estructura cristalina del componente luminiscente, no pueden deducirse fácilmente los elementos del componente luminiscente.

En el caso de luminóforos con espectros de emisión que dependen fuertemente de la estructura, como sucede por ejemplo habitualmente en el caso de un dopado con metales de transición, puede ser especialmente ventajoso enmascarar prioritariamente el difractograma de rayos X, puesto que en este caso la estructura representa un factor especialmente importante para la identificación del luminóforo.

En caso de un componente luminiscente con un espectro de emisión especialmente específico para determinados grupos de materiales o estructuras cristalinas puede ser preferible dar especial importancia al enmascaramiento de las propiedades espectrales, de modo que la naturaleza propiamente dicha de la emisión del componente luminiscente solo puede detectarse mediante análisis espectrales más complejos.

La invención presenta la ventaja de que gracias a los diferentes constituyentes o sustancias del componente enmascarante se enmascaran diferentes aspectos de la composición, de la estructura o de las propiedades espectrales del componente luminiscente en función de las propiedades especiales del componente luminiscente correspondiente, de modo que se dificulta o se impide una identificación e imitación del componente luminiscente.

Otras ventajas de la presente invención resultan de las reivindicaciones dependientes, así como de la descripción expuesta a continuación de formas de realización.

Las características de seguridad para la protección o la identificación de documentos de valor con un componente luminiscente basado en luminóforos de redes anfitrionas dopadas con metales de transición o metales de tierras raras como iones luminiscentes con propiedades específicas en su emisión y/o estimulación se conocen, por ejemplo, por los documentos WO 81/03507A1, EP 0 966 504 B1, WO 2011/084663 A2, DE 19804021 A1 y DE 10111116 A1. Las características de seguridad de este tipo se añaden directamente en forma de un polvo durante la fabricación de papel a la pasta de papel o a otros materiales del sustrato de documentos de valor, como plásticos. De forma alternativa o complementaria, el polvo se añade a una tinta de imprenta, que se imprime a continuación en el sustrato de los documentos de valor. La característica de seguridad también puede estar contenida en otros constituyentes de documentos de valor, p.ej. en hilos, planchetas, parches etc., que a su vez se incorporan o aplican en documentos de valor.

Las características de seguridad en forma de polvo con componente luminiscente formado por los luminóforos

anteriormente indicados contienen además un componente que enmascara el componente luminiscente. El componente enmascarante se ha elegido aquí de tal modo que, en los procedimientos de análisis estructural y elemental indicados al principio, conduce a una ocultación o a un enmascaramiento del componente luminiscente y/u oculta la emisión de luminiscencia del mismo. Para ello, el componente enmascarante presenta por ejemplo un difractograma de rayos X que se solapa al menos en parte con el difractograma de rayos X del componente luminiscente como se explicará más abajo con mayor detalle. Por lo tanto, gracias a la coincidencia al menos parcial de los difractogramas de rayos X en picos significativos del componente luminiscente y del componente enmascarante, el componente luminiscente que se presenta en la característica de seguridad no se puede deducir o al menos solo se puede deducir de forma sustancialmente más difícil mediante procedimientos de análisis estructural habituales como la difracción de rayos X de polvo.

El objetivo del análisis elemental de la característica de seguridad es llegar a una conclusión respecto a la identidad de las redes anfitrionas usadas mediante un análisis cuantitativo de los constituyentes de la característica de seguridad. En este caso pueden detectarse bien mediante procedimientos como p.ej. el XRF elementos especialmente "pesados". El problema es, entre otros, que la cuantificación de oxígeno, que no puede detectarse ni mediante XRF ni mediante ICP-AES ni procedimientos similares. Puesto que el oxígeno forma tras la detección de otros constituyentes de la red anfitriona habitualmente el "resto" de la matriz (p.ej. como ion de óxido), su detección tampoco es imprescindible para la identificación de la red anfitriona. Si se han cuantificado los constituyentes catiónicos de la red anfitriona, entonces pueden identificarse las redes anfitrionas contenidas mediante la formación de relaciones de los constituyentes incluso en caso de mezclas de diferentes sustancias. Por ejemplo una mezcla de  $ZnAl_2O_4$  y  $BaMnO_4$  contiene, independientemente de la proporción de mezcla de los dos elementos Zn y Al, siempre una proporción 1:2, así como Ba y Mn siempre en una proporción de 1:1. Por lo tanto, es evidente asignar a cada uno de estos constituyentes una red anfitriona, por lo que los mismos pueden ser identificados.

Para impedir o al menos dificultar un procedimiento de este tipo, las sustancias correspondientes, cuya estequiometría debe ser enmascarada, en particular el componente luminiscente, debe presentar al menos un elemento común con otra sustancia del componente enmascarante. La parte del elemento químico correspondiente debe presentarse aquí en un orden de magnitud suficiente, para distorsionar significativamente la formación de relaciones del análisis elemental. En una mezcla de  $ZnMn_2O_4$  y  $BaMnO_4$  no se encontrará por ejemplo una relación de número entero correcta entre las partes de Zn y Mn o entre Ba y Mn, puesto que hay Mn en las dos redes anfitrionas que forman los componentes o sustancias. En este caso se aumenta preferentemente la cantidad detectada del elemento químico solapante de un compuesto al menos un 30%, preferentemente al menos un 50%, de forma especialmente preferible al menos un 100% respecto al compuesto puro. La cantidad también puede aumentarse al menos un 200%.

Para conseguir el enmascaramiento de la estequiometría del componente luminiscente mediante el componente enmascarante, el componente enmascarante presenta al menos un elemento de la sustancia que forma el componente luminiscente. Por elemento ha de entenderse aquí un elemento químico que está contenido tanto en la sustancia que forma el componente luminiscente como en la sustancia que forma el componente enmascarante. En particular, no debe entenderse por elemento o elemento químico el que uno o varios átomos idénticos sean un constituyente de dos componentes. Si la sustancia que forma el componente luminiscente presenta por ejemplo los elementos A y B, una sustancia que forma el componente enmascarante puede presentar los elementos A y C o B y C, no estando formados los elementos A, B y C ni por oxígeno ni por hidrógeno. Además de los elementos A, B y C, las sustancias pueden presentar otros elementos, en particular también oxígeno y/o hidrógeno. No obstante, el oxígeno y el hidrógeno no deben considerarse elementos que provoquen un cruce de las sustancias en el sentido de la presente invención. Elementos adecuados son en particular constituyentes catiónicos de la matriz, en particular cationes de metales, metales de transición, semimetales y tierras raras. Si se añade oxígeno, los cationes del elemento pueden formar también subgrupos aniónicos como constituyentes de la matriz, que también son adecuados para el cruce. Pueden presentarse por ejemplo cationes de fósforo y silicio en una matriz, p.ej. en forma de fosfatos y silicatos. Un cruce de las sustancias en el sentido de la presente invención puede estar formado por los elementos de grupo principal Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ti, Pb, Bi, así como por elementos de cualquier tipo de los metales de transición y de tierras raras.

Los elementos o elementos químicos anteriormente descritos en el sentido de la invención se denominarán por lo tanto también de forma alternativa elementos catiónicos, constituyentes catiónicos de la matriz, constituyentes catiónicos de la red anfitriona o cationes del elemento. De este modo debe interpretarse que en particular los elementos químicos oxígeno y/o hidrógeno no se consideran unos elementos químicos que provoquen un cruce de las sustancias en el sentido de la presente invención.

Para el enmascaramiento de la composición elemental de la matriz del componente luminiscente puede añadirse a la característica de seguridad al menos un elemento catiónico nuevo, no contenido en la matriz mediante una sustancia del componente enmascarante. De este modo aumenta el número de los elementos químicos detectados en un análisis elemental, por lo que la composición de la matriz es más difícil de determinar. Se añaden al componente luminiscente preferentemente los elementos catiónicos adicionales en una cantidad de al menos el 30%, preferentemente de al menos el 50%, de forma especialmente preferible de al menos el 80% de la cantidad molar de un elemento catiónico de la matriz, preferentemente del elemento catiónico más frecuente de la matriz.

Aquí se añaden mediante el componente enmascarante al menos uno, preferentemente al menos dos, de forma especialmente preferible al menos tres elementos catiónicos adicionales.

Para el enmascaramiento de una o varias sustancias dopantes de la matriz del componente luminiscente se añaden al componente enmascarante luminóforos y/o sensibilizadores adicionales, de modo que en un análisis elemental aumentan las combinaciones posibles para las sustancias dopantes de la matriz del luminóforo. Para el enmascaramiento de sustancias dopantes de tierras raras se usan por lo tanto preferentemente las tierras raras Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Estos son luminóforos luminiscentes en la región del infrarrojo cercano o sensibilizadores o sustancias dopantes que pueden influir en las propiedades de luminiscencia de luminóforos de tierras raras a través de su estructura electrónica, p.ej. por la transferencia de energía o efectos de desactivación ("quenching") y que por lo tanto se encuentran frecuentemente como codopado. Para el enmascaramiento de luminóforos de metales de transición, p.ej. Cr<sup>3+</sup>, además de las tierras raras anteriormente indicadas también pueden usarse preferentemente otros metales de transición que se conocen como luminóforos. Por ejemplo, en el caso de Cr como luminóforo para el enmascaramiento puede llevarse a cabo preferentemente una adición de compuestos de Mn o Fe.

Para el enmascaramiento de las sustancias dopantes de la matriz del componente luminiscente se añade al menos un elemento adicional de sustancia dopante, preferentemente al menos dos elementos adicionales. Los elementos añadidos para el enmascaramiento de las sustancias dopantes del componente enmascarante deberían presentarse en una cantidad molar comparable a una sustancia dopante del componente luminiscente. Comparable significa aquí que la cantidad molar del aditivo corresponde al menos al 30% de la cantidad molar de una sustancia dopante del componente luminiscente. En este caso, los metales de tierras raras pueden estar incorporados fijamente en la red de otra sustancia o también, en caso de que una incorporación directa en la matriz de una sustancia resulte ser técnicamente inconveniente o compleja, puede mezclarse preferentemente como sustancia separada adicional del componente enmascarante. Si se usa una sustancia separada que contiene tierras raras, su parte en la mezcla total está comprendida preferentemente entre el 0,5% y el 4%, de forma especialmente preferible entre el 1% y el 2%.

Para el enmascaramiento de las propiedades de luminiscencia del componente luminiscente se usan preferentemente luminóforos orgánicos u organometálicos. Éstos deberían tener tiempos de extinción reducidos, inferiores a 10 µs, preferentemente inferiores a 1 µs, para no perjudicar la detección del componente luminiscente inorgánico. Su emisión de luminiscencia debería ocultar completa o parcialmente la región de la emisión de luminiscencia del componente luminiscente inorgánico. La emisión de luminiscencia del luminóforo orgánico puede ser también amplia y/o no estructurada a diferencia de la del otro luminóforo inorgánico. El luminóforo orgánico presenta luminiscencia preferentemente exclusivamente en la región no visible, para no causar luminiscencias visibles no deseadas del documento de valor. El luminóforo orgánico puede estar formado por ejemplo por colorantes láser, complejos metálicos u otras sustancias luminiscentes de la región del infrarrojo cercano, p.ej. marcadores de seguridad. Los marcadores de seguridad organometálicos y los luminóforos orgánicos de la región del infrarrojo cercano se conocen por ejemplo por los documentos WO 2009/005733 A2, US 6,174,400 B1 y US 2011/0079733A1. El luminóforo orgánico puede usarse aquí como sustancia pura o de forma mezclada en un material de soporte. En general son preferibles las sustancias puras cuando la característica de seguridad se usa en tintas de imprenta, barnices y polímeros y es preferible la aplicación en materiales de soporte cuando la característica de seguridad se incorpora en la pasta de papel. Para la fijación en un material de soporte, el luminóforo orgánico puede estar incorporado por ejemplo en polímeros, p.ej. en forma de microesferas de polímeros. También es posible aplicar luminóforos orgánicos en medios inorgánicos con una superficie externa o interna grande, por ejemplo silicatos estratificados, zeolitas u óxidos porosos, como sílice mesoporoso. La parte preferible del luminóforo orgánico o del luminóforo orgánico integrado en un material de soporte en la característica de seguridad está comprendida entre el 1% y el 30%, preferentemente entre el 5% y el 20%.

La característica de seguridad presenta entre el 20% y el 80% del componente luminiscente, preferentemente entre el 25% y el 60%, de forma especialmente preferible entre el 30% y el 50% (todas las indicaciones así como las indicaciones posteriores y anteriores se dan respectivamente en porcentajes en peso). Se trata aquí de un luminóforo que emite en la región espectral no visible, formado por una red anfitriona dopada. Los luminóforos tienen preferentemente elevados rendimientos cuánticos o elevadas intensidades de señal y tiempos de extinción adecuados para garantizar una autenticación sin errores incluso en caso de usar cantidades pequeñas en los documentos de valor y en caso de elevadas velocidades de movimientos, como se producen por ejemplo en máquinas de mecanizado de billetes de banco con una velocidad de mecanizado de hasta 40 billetes de banco por segundo o más. Luminóforos adecuados para el componente luminiscente son por ejemplo matrices cristalinas inorgánicas como óxidos, p.ej. en forma de granates, espinelas o perovskitas, así como oxisulfuros, sulfuros, silicatos, fosfatos, aluminatos, niobatos, tantalatos, vanadatos, germanatos, arsenatos, circonatos o wolframatos, que están dopados con tierras raras y/o metales de transición y que tienen tiempos de extinción en el intervalo de entre 50 µs y 10 ms.

El componente enmascarante está contenido en la característica de seguridad entre el 20% y el 80%, preferentemente entre el 40% y el 70%, de forma especialmente preferible entre el 50% y el 70%. Además del componente enmascarante también pueden estar contenidos en la característica de seguridad otros componentes que no son enmascarantes.

Si en el componente enmascarante está contenida una sustancia que oculta el difractograma de rayos X del

- componente luminiscente, la cantidad a emplear de la misma depende de la cantidad y de la cristalinidad relativa del componente luminiscente. Esto significa que la intensidad relativa del componente enmascarante en un difractograma de la mezcla con el componente luminiscente la oculta suficientemente en las regiones en las que coincide. Si el componente luminiscente muestra p.ej. por un tamaño de grano reducido o una parte reducida en la mezcla muestra solo una señal débil en el difractograma o si el componente enmascarante muestra por su elevada cristalinidad o su composición adecuada una señal especialmente fuerte en el difractograma, debe usarse en conjunto menos material del componente enmascarante o de la sustancia contenida en el componente enmascarante que presenta el difractograma de rayos X coincidente para conseguir el efecto de enmascaramiento deseado. Para conseguir una distorsión del difractograma suficiente para el enmascaramiento, mediante el componente enmascarante se provoca en la zona solapada del difractograma del componente luminiscente una modificación relativa de la integral de superficie de un pico solapado del componente luminiscente de al menos el 20%, preferentemente de al menos el 40%, de forma especialmente preferible de al menos el 60%, de forma aún más preferible de al menos el 80%.
- El componente enmascarante debe añadirse en este caso a la característica de seguridad en una cantidad tal que en la difracción de rayos X de polvo de la característica de seguridad los picos correspondientes del componente enmascarante y del componente luminiscente tengan una intensidad comparable. Los difractogramas de rayos X del componente enmascarante y luminiscente no deben ser aquí idénticos o de una intensidad similar, puesto que esto no dificulta un análisis sino que lo facilita. Por lo tanto, deben usarse sustancias que no tengan una estructura afín. Sin embargo, tampoco es ventajoso que las posiciones de picos de los dos difractogramas de rayos X no tengan coincidencias, puesto que en este caso es especialmente sencillo separar los componentes individuales. El componente enmascarante se usa preferentemente en una forma en la que coinciden al menos una, preferentemente dos, de forma especialmente preferible tres posiciones de picos relevantes del componente enmascarante con posiciones de pico correspondientes del componente luminiscente. Por "coincidir" debe entenderse aquí que los vértices de pico de los dos picos del componente luminiscente y enmascarante difieren como máximo  $1^\circ$ , preferentemente un máximo de  $0,5^\circ$ , de forma aún más preferible un máximo de  $0,2^\circ$  (20). Por "relevante" debe entenderse aquí que se trata de un pico suficientemente grande para ser importante para la identificación de la sustancia. Los dos o tres picos que se solapan tienen preferentemente al menos un 20%, de forma especialmente preferible al menos un 50% de la altura del pico principal. De forma especialmente preferible, uno de los picos coincidentes es un pico principal o los dos picos principales de las sustancias que forman el componente luminiscente y el componente enmascarante. Gracias a este solapamiento parcial se dificulta una identificación y separación de los diferentes difractogramas de rayos X. Esto es el caso, en particular, si el componente enmascarante presenta al menos una sustancia cuyo difractograma de rayos X no es generalmente conocido, es decir, que no está contenido en bases de datos de estructuras corrientes. Además del tipo de estructura, a partir de la altura relativa de diferentes picos también es posible llegar a conclusiones acerca del contenido del elemento o acerca del grado de distribución de compuestos de mezcla estequiométricos o no estequiométricos. Por ejemplo muchas estructuras pueden formar series de mezclas homogéneas intercambiando los elementos en determinadas posiciones cristalinas con diferentes elementos, que se distinguen poco en cuanto a la estructura, especialmente en las dimensiones de la célula elemental, pero que pueden identificarse con ayuda de las diferentes alturas relativas de sus picos. Por lo tanto, incluso en caso de una identificación y una separación de los diferentes difractogramas de rayos X realizadas con éxito, mediante el solapamiento local se oculta, como ventaja adicional, el porcentaje relativo entre diferentes alturas de picos, de modo que así se dificulta sustancialmente llegar a conclusiones acerca de la estequiometría exacta de las matrices enmascaradas.
- Para conseguir dicha coincidencia de determinadas posiciones de picos de las sustancias del componente luminiscente y enmascarante, puede ser necesario adaptar las constantes de las redes de la sustancia de forma selectiva al componente enmascarante. Esto se realiza preferentemente mediante sustitución parcial de un componente de la red por una parte adecuada de átomos con un radio más grande y/o más pequeño. En las estructuras de sustancias determinadas puede conseguirse así un cambio continuo de los parámetros de la red, p.ej. un ensanchamiento de la red mediante la incorporación de átomos de un radio de átomo más grande, por lo que se desplazan a su vez las posiciones de los picos del difractograma de rayos X. Como ventaja adicional, las posiciones de los picos de las sustancias parcialmente sustituidas de este tipo en muchos casos solo existen para determinadas partes individuales de sustitución en las bases de datos de estructuras analizadas por rayos X corrientes, por lo que se dificulta aún más un análisis. Para una sustancia  $A_2SiO_4$  se encuentran por ejemplo en una sustitución de A con B en muchos casos las variantes de una sustitución completa  $B_2SiO_4$ , de media sustitución  $ABSiO_4$  y de ninguna sustitución  $A_2SiO_4$ , pero no se encuentran relaciones libremente elegidas, p.ej.  $A_{0,21}B_{1,79}SiO_4$ . Por ejemplo, se conocen los difractogramas de los compuestos isoestructurales  $B_2SiO_4$ ,  $BCaSiO_4$ , y  $Ca_2SiO_4$ . Las posiciones de los dos picos XRD más fuertes son aquí respectivamente  $29,4^\circ$  y  $30,4^\circ$  para  $Ba_2SiO_4$ ,  $30,6^\circ$  y  $31,5^\circ$  para  $BaCaSiO_4$ , y  $32,0^\circ$  y  $32,5^\circ$  para  $Ca_2SiO_4$ . No obstante, pueden realizarse estados intermedios a elegir libremente para adaptar las posiciones de los picos. De este modo puede mejorarse el solapamiento del difractograma con el componente luminiscente. Al mismo tiempo se dificulta la localización del compuesto mediante el uso de bases de datos de estructuras analizadas por rayos X.
- También es posible influir fuertemente en las proporciones relativas de intensidad de los diferentes picos de un difractograma de rayos X mediante una sustitución con tipos de átomos más ligeros y/o más pesados, incluso cuando las posiciones de los mismos no cambian o cambian solo un poco por mantenerse constantes los parámetros de la red.



En combinación con la coincidencia parcial de determinados picos de la mezcla de sustancias del componente luminiscente y enmascarante puede generarse así un difractograma de rayos X especialmente difícil de analizar.

5 El componente luminiscente y enmascarante tienen además preferentemente una densidad igual o al menos similar, de modo que no pueden separarse fácilmente, p.ej. mediante sedimentación. La diferencia entre la densidad del componente enmascarante y la densidad del componente luminiscente es preferentemente inferior al 50%, de forma especialmente preferible inferior al 30%.

10 Gracias al uso de otros componentes con diferentes funcionalidades pueden conseguirse propiedades ventajosas adicionales para la característica de seguridad, pudiendo conseguirse adicionalmente una mayor protección contra la imitación. Los otros componentes así como el componente luminiscente y el componente enmascarante pueden estar adaptados unos a otros en cuanto a su cantidad y composición elemental, así como adicionalmente desde el punto de vista estructural.

15 La característica de seguridad puede contener un componente de producción como componente adicional. La característica de seguridad presenta entre el 0% y el 30%, preferentemente entre el 0% y el 20% del componente de producción. El componente de producción se usa para garantizar una calidad o intensidad de señal constantes de la característica de seguridad o del componente luminiscente contenido en la misma. En función de condiciones de fabricación, como los lotes de materias primas usados y las impurezas contenidas en los mismos, los parámetros de calentamiento, los parámetros de molienda etc. pueden producirse desviaciones en la intensidad de la señal de luminiscencia del componente luminiscente. Para compensar estas desviaciones, el componente de producción se añade en una cantidad a la característica de seguridad para ajustar la señal de luminiscencia de la característica de seguridad así obtenida a un valor nominal predeterminado. De este modo se impide que en el uso de la característica de seguridad deba variarse la dosificación correspondiente al incorporar la característica de seguridad en documentos de valor en caso de presentarse las desviaciones anteriormente descritas. A diferencia del componente enmascarante, la parte del componente de producción es variable respecto al componente luminiscente, puesto que la parte necesaria del componente de producción en la característica de seguridad depende de las respectivas condiciones de producción, como se ha descrito anteriormente.

30 No es imprescindible, pero sí preferible que también el componente de producción sea una sustancia cristalina. En este caso, también es preferible que se solapen al menos en parte las posiciones de picos del difractograma de rayos X del componente de producción y del componente enmascarante o luminiscente en la forma anteriormente descrita. De este modo puede dificultarse adicionalmente un análisis por rayos X.

35 Además, puede estar previsto impedir o al menos dificultar también un análisis elemental y una separación del componente luminiscente, del componente enmascarante y del componente de producción. Para ello, el componente de producción puede presentar al menos un elemento de la sustancia que forma el componente luminiscente y/o al menos un elemento de la sustancia que forma el componente enmascarante. Si el componente luminiscente y el componente enmascarante presentan por ejemplo los elementos A, B y C anteriormente descritos, el componente de producción presenta al menos uno de los elementos A, B o C. El componente de producción puede presentar además uno o varios elementos D adicionales, así como oxígeno y/o hidrógeno.

45 Otro componente de la característica de seguridad puede estar formado por un componente de codificación. El componente de codificación está contenido en la característica de seguridad en una cantidad entre el 0% y el 10%, preferentemente entre el 0,5% y el 4%, de forma especialmente preferible entre el 1% y el 3%. El componente de codificación es una sustancia que se usa como característica forense, mediante la cual pueden marcarse p.ej. diferentes lotes de la producción, suministros, fabricantes o transformadores. El componente de codificación está formado preferentemente por un luminóforo. No obstante, el luminóforo no tiene que emitir en la región espectral no visible como el componente luminiscente, sino que puede presentar luminiscencia, p.ej. preferentemente en la región espectral visible. Puesto que el componente de codificación está concebido como característica forense, no tiene que presentar las propiedades anteriormente descritas para la evaluación en caso de una velocidad de transporte elevada en las máquinas de mecanizado de billetes de banco. No obstante, hay que tener en cuenta que el componente de codificación no influya negativamente en la evaluación del componente luminiscente. El componente de codificación difiere por lo tanto preferentemente lo más posible del componente luminiscente en cuanto a estimulación y emisión. La detección del componente de codificación puede realizarse mediante procedimientos forenses, p.ej. mediante el uso de un microscopio de fluorescencia o medición mediante un modelo experimental especial, pudiendo ser necesarios también tiempos de medición claramente más largos (p.ej. de varios minutos hasta horas) para la detección segura en comparación con el componente luminiscente.

60 Como componente de codificación se usan preferentemente estructuras de zeolita colapsadas cargadas con metales de tierras raras y/o metales de transición, como se describe por ejemplo en el documento DE 10056462 A1. Éstas tienen la ventaja de que las zeolitas pueden cargarse fácilmente con una pluralidad de cationes mediante intercambio de iones. También se usan preferentemente matrices dopadas con metales de tierras raras y/o metales de transición, que presentan espectros de banda estrecha en la región visible. Preferentemente se usan aquí cationes trivalentes de tierras raras luminiscentes en la región visible de praseodimio, samario, europio, terbio y disprosio como sustancias dopantes, y como matrices se usan óxidos, p.ej. en forma de granates, espinelas o

perovskitas, así como oxisulfuros, sulfuros, silicatos, fosfatos, aluminatos, niobatos, tantalatos, vanadatos, germanatos, arsenatos, circonatos o wolframatos. En los documentos US 3,980,887, US 4,014,812, US 3,981,819 y WO 2006/047621 A1 se describen ejemplos para estas y otras sustancias. Además del espectro de estimulación o de emisión también puede comprobarse aquí la vida útil de la luminiscencia. La parte de iones de tierras raras y/o de metales de transición en el componente de codificación puede ser tan alta que en el análisis elemental de la característica de seguridad es comparable con la concentración de metales de tierras raras y/o metales de transición de las sustancias dopantes del componente luminiscente. De este modo se dificulta la identificación de las sustancias dopantes usadas para el componente luminiscente. Como ya se ha explicado anteriormente en relación con los otros componentes, es preferible que también el dopado del componente de codificación y del componente luminiscente se realice con diferentes elementos, puesto que en caso contrario no se dificulta un análisis químico sino que se facilita. También pueden incorporarse otros cationes que no participan en la luminiscencia en la estructura de la zeolita o en el material de la matriz del luminóforo para influir en la composición elemental del componente de codificación.

Además del componente de codificación, al componente de producción y/o al componente enmascarante también pueden añadirse metales de tierras raras y/o metales de transición, para proteger adicionalmente la sustancia dopante del componente luminiscente. Las cantidades de metales de tierras raras y/o de metales de transición se describen, como anteriormente, en relación con el enmascaramiento de las sustancias dopantes o con el componente de codificación, es decir, la cantidad de metales de tierras raras y/o de metales de transición añadida es comparable con la cantidad de las sustancias dopantes del componente luminiscente.

Además de los componentes de producción y de codificación, pueden añadirse otros componentes funcionales a la característica de seguridad, que no tienen que presentar necesariamente un efecto enmascarante. Ejemplos para componentes adicionales de este tipo serían p.ej. colorantes para la adaptación del color de la característica de seguridad, absorbentes de luminiscencia que suprimen fluorescencias visibles no deseadas de la característica de seguridad o fluidificantes para ajustar la reología de un polvo que forma la característica de seguridad.

El componente luminiscente también puede presentar más de una sustancia luminiscente, es decir, más de un luminóforo. En este caso, para cada luminóforo del componente luminiscente están previstas sustancias correspondientes en el componente enmascarante. Si esto no es posible, p.ej. por razones técnicas o si va unido a un mayor esfuerzo, puede bastar con enmascarar solo un único luminóforo de una combinación de luminóforos, puesto que habitualmente todos los luminóforos de una combinación de luminóforos tienen que ser identificados para una imitación satisfactoria de la característica de seguridad. En estos casos se protege preferentemente solo uno de varios luminóforos mediante el componente enmascarante. En caso de usarse sustancias similares para los luminóforos, p.ej. matrices similares con diferentes sustancias dopantes, puede bastar en parte con prever para las sustancias similares del componente luminiscente solo una única sustancia respectiva en el componente enmascarante, para conseguir un enmascaramiento respectivo de la estructura o de la composición de los dos luminóforos.

La característica de seguridad puede usarse en los documentos de valor para proteger la autenticidad de los mismos y/o puede representar una codificación de determinadas propiedades, por ejemplo de una moneda y/o denominación etc., en caso de que los documentos de valor sean billetes de banco.

### Ejemplo 1

Como componente luminiscente (M) se usa una sustancia luminiscente  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}$ , formada por una red anfitriona (matriz) de niobato de calcio, que está dopada con neodimio, que se preparó mediante calentamiento de una mezcla de 2,675 g de  $\text{CaCO}_3$ , 7,234 g de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y 0,092 g de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  durante 10 h a 1150°C. En caso de una estimulación con 532 nm, el componente luminiscente emite con 1061 nm. El pico principal en el difractograma del componente luminiscente está aquí en 29,2°.

Para el enmascaramiento de la estructura (R) puede usarse  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  monoclinico, cuyo pico principal está en 29,1°. Al mismo tiempo se incorporan mediante  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  los elementos catiónicos adicionales Zr y Mo para el enmascaramiento de los elementos (E). Para el enmascaramiento de la estequiometría (S) del componente luminiscente puede añadirse  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . El  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  también puede usarse para la compensación de la producción (P), Como componente de codificación (K) se usa  $\text{CaTa}_2\text{O}_6:\text{Sm}_{0,03}$  (emisión con 610 nm). Para el enmascaramiento de las sustancias dopantes (D) se usan pequeñas cantidades de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Una característica de seguridad de un componente luminiscente y una enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

40% de $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}$	(M)
30% de $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$	(R, E)
26% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$	(S, P)
2,5% de $\text{CaTa}_2\text{O}_6:\text{Sm}$	(K)
1% de $\text{Er}_2\text{O}_3$	(D)
0,5% de $\text{Yb}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 2**

El componente luminiscente (M) es idéntico con el luminóforo descrito en el ejemplo 1. La estructura no se enmascara. Se consigue un enmascaramiento de la estequiometría (S) mediante la adición de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . El elemento P de la sustancia  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  conlleva además un enmascaramiento elemental (E). Se incorporan elementos catiónicos (E) adicionales Sr y Al mediante la adición de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Como compensación de la producción (P) se usa  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ . Los elementos Sr y P de la sustancia usada para la compensación de la producción conllevan además un enmascaramiento elemental (E). Para el enmascaramiento de las sustancias dopantes (D) se usan pequeñas cantidades de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . El componente de codificación (K) es idéntico al del ejemplo 1.

Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

35% de $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}$	(M)
20% de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	(S, E)
20% de $\text{SrAl}_2\text{O}_4$	(E)
20% de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	(P, E)
3% de $\text{CaTa}_2\text{O}_6:\text{Sm}$	(K)
1% de $\text{Yb}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Tm}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 3**

Tomando como base las sustancias del ejemplo 1, se enmascara adicionalmente la emisión de luminiscencia mediante dos luminóforos orgánicos (L). Se trata de una mezcla de un complejo de neodimio de cuatro núcleos con 2-tenoiltrifluoracetona (HTTA) como ligandos, que presenta fluorescencia en la región de 1050-1100 nm y el polimetina IR-1061 disponible en el comercio (Sigma Aldrich), que presenta fluorescencia en la región de 1020 a 1180 nm.

Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

30% de $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Nd}$	(M)
30% de $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$	(R, E)
26% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$	(S, P)
5% de $\text{Nd}_4(\text{TTA})_{10}\text{O}_{12}\text{H}_{22}$	(L)
5% de IR-1061	(L)
2,5% de $\text{CaTa}_2\text{O}_6:\text{Sm}$	(K)
1% de $\text{Er}_2\text{O}_3$	(D)
0,5% de $\text{Yb}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 4**

Como componente luminiscente (M) se usa un  $\text{Y}_{1,98}\text{Nd}_{0,02}\text{SiO}_5$ , que se preparó mediante la mezcla de 2,66 g de urea, 0,53 g de  $\text{SiO}_2$ , 6,72 g de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , 0,08 g de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , evaporación del líquido a  $500^\circ\text{C}$  y calentamiento del material obtenido a  $1500^\circ\text{C}$  durante 10 h. En caso de una estimulación con 532 nm, el componente luminiscente emite con 1075 nm.

Un pico significativo (>70% del pico principal) en el difractograma de rayos X está en  $22,8^\circ$ . Para el enmascaramiento del difractograma de rayos X (R) puede usarse  $\text{NaTaO}_3$ , cuyo pico principal está en  $22,8^\circ$ . Los elementos Na y Ta provocan además un enmascaramiento elemental (E). Un enmascaramiento de la estequiometría (S) y la incorporación de elementos catiónicos (E) adicionales se consigue mediante la adición de  $\text{YAlO}_3$ .  $\text{YAlO}_3$  también puede usarse como compensación de producción (P). Para el enmascaramiento de las sustancias dopantes (D) se usan pequeñas cantidades de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Como componente de codificación (K) se usa  $\text{La-OBr:Tb}$  (emisión con 543 nm).

Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

35% de $\text{Y}_{1,98}\text{Nd}_{0,02}\text{SiO}_5$	(M)
30% de $\text{NaTaO}_3$	(R, E)
31% de $\text{YAlO}_3$	(S, E, P)
2% de $\text{LaOBr:Tb}$	(K)
1% de $\text{Yb}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Ce}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 5**

5 El componente luminiscente (M) es idéntico al luminóforo descrito en el ejemplo 4. Para el enmascaramiento de la estequiometría (S) y la incorporación de elementos catiónicos (E) adicionales se usa  $\text{NaAlSiO}_4$ . Como compensación de la producción (P) y para la incorporación de elementos catiónicos (E) adicionales se usa  $\text{BaSO}_4$ . Para el enmascaramiento de las sustancias dopantes (D) se usan pequeñas cantidades de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . El componente de codificación (K) es idéntico al del ejemplo 4.

10 Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

40% de $\text{Y}_{1,98}\text{Nd}_{0,02}\text{SiO}_5$	(M)
30% de $\text{NaAlSiO}_4$	(S, E)
26% de $\text{BaSO}_4$	(P, E)
2% de $\text{LaOBr:Tb}$	(K)
1% de $\text{Tm}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Sm}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 6**

15 Tomando como base las sustancias del ejemplo 4, se enmascara adicionalmente la emisión de luminiscencia mediante un luminóforo orgánico (L). Se trata de IR-1048 (Sigma Aldrich), que presenta fluorescencia en la región de 1050 a 1150 nm.

20 Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

30% de $\text{Y}_{1,98}\text{Nd}_{0,02}\text{SiO}_5$	(M)
30% de $\text{NaTaO}_3$	(R, E)
30% de $\text{YAlO}_3$	(S, E, P)
5% de IR-1048	(L)
3% de $\text{LaOBr:Tb}$	(K)
1% de $\text{Yb}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Ce}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 7**

25 Como componente luminiscente (M) se usa un  $\text{KTiO}(\text{PO}_4):\text{Er}$ , que se preparó mediante recocido de una mezcla de 18,78 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 10,90 g de  $\text{TiO}_2$ , y 0,61 g de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a  $800^\circ\text{C}$  durante 12 h. En caso de una estimulación con 520 nm, el componente luminiscente emite con 1540 nm. El pico principal en el difractograma del componente luminiscente está en  $32,3^\circ$ , con un pico significativo adyacente muy cercano ( $>70\%$  del pico principal) en  $32,6^\circ$ . Para el enmascaramiento del difractograma de rayos X (R) puede usarse  $\text{LaMnO}_3$ , que tiene en el difractograma dos picos significativos (entre el 90 y el 100% del pico principal) en  $32,3^\circ$  y  $32,6^\circ$ . Los elementos La y Mn provocan además un enmascaramiento elemental (E). Para el enmascaramiento de la estequiometría (S) puede añadirse  $\text{TiO}_2$ , que puede usarse al mismo tiempo como compensación de producción (P). Para el enmascaramiento de las sustancias dopantes (D) se usan pequeñas cantidades de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . El componente de codificación (K) es  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ , que emite con 420 nm.

35 Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

30% de $\text{KTiO}(\text{PO}_4):\text{Er}$	(M)
30% de $\text{LaMnO}_3$	(R, E)
35% de $\text{TiO}_2$	(S, P)
2% de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$	(K)
1% de $\text{Ce}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Nd}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Ho}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 8**

5 El componente luminiscente (M) es idéntico al luminóforo descrito en el ejemplo 7. Para el enmascaramiento de la estequiometría (S) y la incorporación de elementos catiónicos (E) adicionales se usa  $\text{CaTiO}_3$ . Los elementos catiónicos (E) adicionales se incorporan mediante la adición de  $\text{ZrSiO}_4$ , que puede servir al mismo tiempo como compensación de producción (P). Para el enmascaramiento de las sustancias dopantes (D) se usan pequeñas cantidades de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . El componente de codificación (K) es idéntico al del ejemplo 7.

10 Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

30% de $\text{KTiO}(\text{PO}_4)\text{:Er}$	(M)
30% de $\text{CaTiO}_3$	(S, E)
35% de $\text{ZrSiO}_4$	(E, P)
2% de $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$	(K)
1% de $\text{C}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Nd}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Ho}_2\text{O}_3$	(D)

**Ejemplo 9**

15 Tomando como base las sustancias del ejemplo 8, se enmascara adicionalmente la emisión de luminiscencia mediante un luminóforo orgánico (L). Se trata del complejo de erbio acíclico acyc-H, como está descrito en la bibliografía ("L. Slooff, A. Polman, M. Oude Wolbers, F. van Veggel, D. Reinhoudt, J. Hofstraat; J. Appl. Pys. 83 (1) 1998, pág. 497-503", que presenta fluorescencia en la región de 1480 a 1600 nm.

20 Una característica de seguridad del componente luminiscente y enmascarante con compensación de producción y componente de codificación tiene en este caso por ejemplo la siguiente composición:

28% de $\text{KTiO}(\text{PO}_4)\text{:Er}$	(M)
28% de $\text{CaTiO}_3$	(S, E)
29% de $\text{ZrSiO}_4$	(E, P)
10% de acyc-H	(L)
2% de $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$	(K)
1% de $\text{C}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Nd}_2\text{O}_3$	(D)
1% de $\text{Ho}_2\text{O}_3$	(D)

## REIVINDICACIONES

1. Característica de seguridad con un componente luminiscente que comprende al menos un luminóforo formado por una red anfitriona dopada y un componente que enmascara el componente luminiscente, **caracterizada por que** una identificación del componente luminiscente está dificultada o impedida mediante propiedades del componente enmascarante y respectivas propiedades de la misma naturaleza del componente luminiscente, estando caracterizadas dichas propiedades por las siguientes relaciones:
- a) el componente enmascarante presenta un difractograma de rayos X que se solapa al menos en parte con el difractograma de rayos X del componente luminiscente, para enmascarar la estructura del componente luminiscente,
- b) el componente enmascarante contiene al menos un elemento catiónico que también está contenido en una red anfitriona del componente luminiscente pero no todos los elementos catiónicos están contenidos en esta red anfitriona, para enmascarar la estequiometría del componente luminiscente,
- c) el componente enmascarante contiene al menos un elemento catiónico que no está contenido en una red anfitriona del componente luminiscente, para enmascarar la estructura elemental de esta red anfitriona del componente luminiscente,
- d) el componente enmascarante contiene al menos una sustancia dopante que no está contenida como sustancia dopante en el componente luminiscente, para enmascarar la sustancia o las sustancias dopantes del componente luminiscente,
- e) el componente enmascarante contiene al menos un luminóforo que presenta un tiempo de extinción inferior al del luminóforo contenido en el componente luminiscente, para enmascarar las propiedades espectrales del componente luminiscente,
- adicionalmente **caracterizada por que** el componente enmascarante y el componente luminiscente cumplen al menos las relaciones a) y b).
2. Característica de seguridad según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el componente enmascarante y el componente luminiscente cumplen las relaciones a), b), c) y d).
3. Característica de seguridad según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el componente enmascarante y el componente luminiscente cumplen las relaciones a), b), c), d) y e).
4. Característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el difractograma de rayos X del componente luminiscente y el difractograma de rayos X del componente enmascarante presentan un solapamiento parcial en picos significativos, solapándose al menos una, preferentemente dos, de forma especialmente preferible tres posiciones de picos relevantes.
5. Característica de seguridad según la reivindicación 4, **caracterizada por que** los picos solapantes tienen un altura de al menos un 30%, preferentemente al menos un 50% de la altura de un pico principal.
6. Característica de seguridad según la reivindicación 4, **caracterizada por que** los picos solapantes son un pico principal, preferentemente los dos picos principales del componente luminiscente y del componente enmascarante.
7. Característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** los elementos catiónicos están seleccionados de entre los elementos de grupos principales Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ti, Pb, Bi o los elementos de los metales de transición o de los elementos de tierras raras.
8. Característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** la sustancia dopante del componente luminiscente es un elemento de tierras raras y el componente enmascarante contiene al menos una sustancia dopante de los elementos de tierras raras Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb.
9. Característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** la sustancia dopante del componente luminiscente es un metal de transición del cuarto período del sistema periódico y el componente enmascarante contiene al menos otra sustancia dopante de los elementos del cuarto período del sistema periódico.
10. Característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** el luminóforo del componente enmascarante es un luminóforo inorgánico, en particular un luminóforo orgánico u organometálico.
11. Característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por que** el luminóforo presenta un tiempo de extinción inferior a 10  $\mu$ s, preferentemente inferior a 1  $\mu$ s.
12. Característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada por que** el componente enmascarante presenta, adicionalmente o en lugar del difractograma de rayos X al menos parcialmente solapante, otras características estructurales que coinciden al menos en parte con característica estructurales correspondientes del componente luminiscente, para enmascarar la estructura del componente luminiscente.

13. Documento de valor con una característica de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** el documento de valor está hecho de papel y/o plástico.
- 5 14. Documento de valor según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la característica de seguridad se incorpora en el volumen del documento de valor y/o se aplica en el documento de valor.
15. Documento de valor según la reivindicación 12 o 13, **caracterizado por que** la característica de seguridad se aplica como recubrimiento invisible al menos parcialmente en el documento de valor.