(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 667 846**

(51) Int. CI.:

C09K 11/84 (2006.01)
H01L 33/00 (2010.01)
D21H 21/30 (2006.01)
D21H 21/48 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2010 PCT/US2010/060919**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11084663**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10842634 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2513248**

(54) Título: **Control de la detectabilidad de un artículo y procedimiento para autenticar el artículo**

(30) Prioridad:

16.12.2010 US 970401
17.12.2009 US 287588 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2018

(73) Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

(72) Inventor/es:

KANE, JAMES;
RAPOPORT, WILLIAM, R. y
LAU, CARSTEN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Control de la detectabilidad de un artículo y procedimiento para autenticar el artículo

Campo de la invención

La presente tecnología se refiere a procedimientos para incorporar una característica luminiscente dentro o encima de artículos para su posterior detección y autenticación y, más en particular, a características luminiscentes que comprenden luminóforos en cascada.

Descripción de la técnica relacionada

En muchas aplicaciones, es necesario distinguir un artículo y/o un documento original de una copia o una falsificación. Por ejemplo, con las técnicas de copiado actuales, un material impreso puede reproducirse fácilmente y puede ser prácticamente indistinguible del original. Se han utilizado varios medios y procedimientos para marcar e identificar objetos originales. Por ejemplo, algunos procedimientos utilizan características visibles (es decir, expuestas) dispuestas sobre o incorporadas en un documento, tal como un holograma en una tarjeta de crédito, una marca de agua o una imagen gofrada en un billete, una hoja de seguridad, una cinta de seguridad, hilos de colores o fibras de colores en un billete, o una imagen flotante y/o hundida en un pasaporte. Aunque estas características son fáciles de detectar a simple vista y pueden no necesitar ningún equipo para su autenticación, estas características expuestas son fácilmente identificadas por un falsificador y/o estafador en ciernes. De este modo, además de las características expuestas, pueden incorporarse características escondidas (es decir, ocultas) en un artículo. Las características ocultas incluyen fibras fluorescentes invisibles, manchas químicamente sensibles o pigmentos o tintes fluorescentes que están incorporados en el sustrato del documento valioso. Las características ocultas también pueden estar incluidas en la tinta que se imprime en el sustrato de un objeto o en la resina usada para crear películas que se usan para fabricar productos laminados. Puesto que las características ocultas no pueden ser detectadas por el ojo humano, se necesitan detectores configurados para detectar estas características ocultas con el fin de autenticar el artículo, lo que aumenta su seguridad y ayuda a impedir su reproducción o falsificación.

Un procedimiento que usa características ocultas implica marcar documentos con pigmentos luminiscentes convencionales, tales como los descritos en la patente estadounidense n.º 5.611.958 (Takeuchi), donde una marca latente se forma en un artículo usando un luminóforo de ortofosfato de tierras raras dopado que emite una luminiscencia infrarroja tras ser excitado mediante una radiación infrarroja de una longitud de onda diferente. Otro ejemplo es la patente estadounidense n.º 6.264.107 (Thomas), que describe un procedimiento para identificar un documento original midiendo la duración y la intensidad de la luminiscencia producida al irradiarse un luminóforo de tierras raras. Otro ejemplo adicional que usa fosforescencia para marcar de manera segura un artículo puede encontrarse en la publicación estadounidense n.º 2007/0023521 (Wildey). Puesto que estos procedimientos de autenticación implican detectar una característica oculta evaluando sus espectros de emisión, una desventaja de este tipo de procedimiento radica en que un posible falsificador puede aplicar ingeniería inversa a la característica de seguridad simplemente detectando la emisión de la característica luminiscente o determinando su composición química.

Por consiguiente, se han realizado investigaciones para enmascarar la característica oculta o para hacer que la característica de seguridad sea más difícil de detectar. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.569.317 (Sarada) da a conocer el uso de una tinta que no solo tiene emisiones fluorescentes, sino también emisiones fosforescentes ocultas. La patente estadounidense n.º 4.500.116 (Ferro) describe la marcación de una credencial, tal como un pasaporte o una tarjeta de identificación, impregnando o cubriendo la credencial con una composición fosforescente que incluye al menos dos activadores de fosforescencia que presentan diferentes características de emisión, tanto con respecto a la longitud de onda como a la vida útil. Por ejemplo, cuando el artículo se ilumina, el color de la luminiscencia pasa de verde a azul. En la publicación estadounidense n.º 2007/0295116 (Le Mercier Thierry), se describe un proceso para autenticar artículos que usa un luminóforo para producir dos emisiones de diferente longitud de onda, presentando cada una diferentes tiempos de degradación. Otros ejemplos de luminóforos mixtos con fines de autenticación que tienen diferentes longitudes de onda de excitación y de emisión se dan a conocer en la patente estadounidense n.º 4.387.112 (Blach). También se conoce el disponer "en cascada" múltiples luminóforos, es decir, usar la luz emitida por un luminóforo para estimular otro luminóforo u otro material para emitir luz a una longitud de onda más larga; por ejemplo, véase la patente estadounidense n.º 3.050.655 (Goldberg) y la patente estadounidense n.º 4.202.491 (Suzuki). Ejemplos de marcación de seguridad que utiliza dos luminóforos de manera conjunta para producir un tipo de emisión en cascada se describen en la patente estadounidense n.º 6.384.409 (Libbey).

Aunque los pigmentos que producen múltiples emisiones luminiscentes frustran a falsificadores y/o estafadores poco experimentados, los más sofisticados y que cuentan con recursos pueden reproducir tales características ocultas. Esto es particularmente cierto en artículos que incorporan luminóforos ampliamente conocidos cuyas propiedades, tales como la longitud de onda de excitación y la longitud de onda de emisión, están publicadas. Incluso composiciones luminiscentes propietarias están sujetas a detección y a ingeniería inversa por parte de falsificadores. Por lo tanto, existe la necesidad de dificultar la detección de luminóforos que se utilizan para autenticar artículos, en

particular cuando tales luminóforos pueden estar incorporados en el propio artículo en lugar de ser simplemente una marca sobre la superficie del artículo. Además, existe la necesidad de que tales luminóforos también sean adecuados para marcar artículos textiles y de papel.

Resumen de la invención

La presente tecnología se refiere a disponer en cascada luminóforos que producen al menos una emisión y que, en algunos ejemplos, pueden producir una pluralidad de emisiones y que, cuando se aplican a un artículo, pueden ser útiles para autenticar el artículo.

En un aspecto, se proporciona un luminóforo en cascada que incluye un material hospedante y al menos tres iones activos de tierras raras sustituidos en el material hospedante para formar el luminóforo en cascada. Cuando el luminóforo en cascada es irradiado con una radiación incidente, dicho primer ion activo transfiere energía, de manera no radiactiva, a dicho segundo ion activo, y dicho segundo ion activo transfiere energía, de manera no radiactiva, a dicho tercer ion activo, y al menos uno de los iones activos produce una emisión luminiscente que tiene una longitud de onda de al menos 1700 nm aproximadamente. En algunos ejemplos, el material hospedante puede seleccionarse del grupo que consiste en granates, volframatos, óxidos, oxisulfuros, oxifluoruros, fluoruros, vanadatos, fosfatos, niobatos, tantalatos y combinaciones de los mismos. Los al menos tres iones activos pueden seleccionarse del grupo que consiste en erbio, holmio, neodimio, tulio e iterbio.

En otro aspecto, se proporciona un procedimiento para marcar de manera segura un artículo, que incluye incorporar un luminóforo en casada, como se describe en el presente documento, sobre o dentro del artículo. En determinadas formas de realización preferidas, el artículo es un papel o un tejido formado por, al menos en parte, fibras de celulosa.

Breve descripción de los dibujos

Se han elegido ejemplos específicos con fines ilustrativos y descriptivos, y se muestran en los dibujos adjuntos, que forman parte de la memoria descriptiva.

La Figura 1A muestra una parte de un espectro de emisión de un luminóforo en cascada según un ejemplo de la presente tecnología.

La Figura 1B muestra otra parte del espectro de emisión del luminóforo en cascada de la Figura 1A.

Descripción detallada

Artículos, tales como documentos valiosos, pueden estar diseñados con una o más características autenticables ocultas incorporadas sobre o dentro del sustrato del documento valioso, además de las características expuestas que lo hacen reconocible por el público general. Las características ocultas incluyen, pero no están limitadas a, microimpresión, múltiples tintas, materiales de emisión visible que absorben luz ultravioleta UV, convertidores ascendentes, perfiles de impresión complejos, tintas transparentes, materiales que absorben radiación infrarroja, tintas magnéticas, luminóforos y barnices. A lo largo del tiempo, el uso de características ocultas se ha vuelto menos seguro ya que los falsificadores se han vuelto más sofisticados y tienen mayor acceso a equipos científicos que pueden detectar la incorporación de estas características en documentos valiosos.

Un posible procedimiento para mejorar la seguridad de un artículo es usar características autenticables, tales como luminóforos, que sean difíciles de fabricar y/o que sean difíciles de identificar dentro del documento. Otro posible procedimiento consiste en aumentar la inteligencia de un detector, de modo que en lugar de hacer que el parámetro de éxito/fallo dependa simplemente de detectar la sola presencia de la característica autenticable, el detector puede configurarse para, por ejemplo, detectar regiones preseleccionadas de espectros de emisión, o depender de cantidades de la característica autenticable, o depender de interacciones entre características autenticables. Además, mediante el uso de materiales que sean difíciles de fabricar y/o que presenten características espectrales y temporales que sean muy difíciles de imitar, en combinación con un detector inteligente, puede mejorarse la seguridad de un artículo.

La presente tecnología se refiere a una composición que comprende un luminóforo en cascada que puede producir al menos una longitud de onda y/o intensidad y, preferiblemente, una pluralidad de longitudes de onda de emisión y/o intensidades después de someterse a una energía de excitación incidente tal y como se describe en detalle en el presente documento, donde el luminóforo en cascada está incorporado dentro o sobre un artículo para permitir su posterior detección y consiguiente autenticación o rechazo del artículo. Tal y como se usa en el presente documento, el término "luminóforo en cascada" se refiere a un luminóforo que tiene un único material hospedante con al menos dos iones activos, donde se produce una o más transferencias de energía entre los al menos dos iones activos y, como resultado de la transferencia de energía, al menos uno de los iones activos emite una radiación luminiscente. En algunos ejemplos, los luminóforos en cascada de la presente tecnología incluyen al menos tres iones activos.

Tal y como se usa en el presente documento, el término "ion activo" se refiere a un ion en un luminóforo en cascada que puede absorber, transferir y/o emitir energía. Además, luminóforos en cascada adecuados de la presente tecnología comprenden al menos dos y, preferentemente, tres iones activos sustituidos en un único material hospedante en el que los iones activos y sus concentraciones relativas se seleccionan de tal manera que la combinación de iones activos produzca emisiones que puedan usarse en la autenticación. Un único luminóforo en cascada de la presente tecnología puede usarse solo o en combinación con otros luminóforos en cascada o no en cascada.

Sin estar sujeto a ninguna teoría particular, se cree que este efecto en cascada se produce cuando un primer ion activo se selecciona en combinación con un segundo ion activo seleccionado y, opcionalmente, con un tercer ion activo seleccionado, de tal manera que el primer ion activo absorbe energía incidente a una longitud de onda de excitación incidente relativa a una banda de absorción del primer ion, emite opcionalmente al menos una parte de la energía absorbida a al menos una primera longitud de onda de emisión y transfiere al menos una parte de la energía absorbida a al menos el segundo ion activo. El segundo ion activo emite, opcionalmente, una parte de la energía transferida a al menos una segunda longitud de onda de emisión y, en ejemplos que tienen un tercer ion activo, transfiere además, opcionalmente, al menos una parte de la energía transferida al tercer ion activo. El tercer ion activo emite al menos una parte de la energía transferida a al menos una tercera longitud de onda de emisión. La cantidad de los iones activos y del material reticular hospedante determinará la cantidad de transferencia de energía al siguiente ion activo. En estos casos, el primer ion actúa como el absorbedor, y el ion final es siempre un emisor. Puede ser posible diseñar un nivel de sustitución para obtener la emisión de cada ion o reducir, o incluso anular, la emisión de uno o dos de los iones.

En algunos ejemplos, un luminóforo en cascada puede incluir un material hospedante y al menos tres iones activos sustituidos en el material hospedante, donde el primer ion activo absorbe energía de excitación y transfiere al menos una parte de la energía al segundo ion activo, y dicho segundo ion activo transfiere energía a dicho tercer ion activo cuando el luminóforo en cascada es irradiado con radiación incidente, y al menos uno de los iones activos emite una radiación luminiscente. Por ejemplo, el primer ion activo puede absorber energía de excitación y transferir al menos una parte de la energía, de manera no radiactiva, al segundo ion activo, y el segundo ion activo puede transferir energía, de manera no radiactiva, a dicho tercer ion activo cuando el luminóforo en cascada es irradiado con una radiación incidente. En algunos de estos ejemplos, la combinación de iones activos en el material hospedante puede producir un espectro de emisión luminiscente que tiene un número X de longitudes de onda de emisión, donde se obtienen X-1 longitudes de onda a partir de una transferencia en cascada de energía entre iones activos en el luminóforo en cascada. Por ejemplo, en una forma de realización, un luminóforo en cascada puede comprender un material reticular hospedante sustituido por un primer ion activo, un segundo ion activo y un tercer ion activo, donde el tipo y la concentración relativa del primer, del segundo y del tercer ion activo son suficientes para producir tres emisiones luminiscentes. Una de las emisiones luminiscentes puede obtenerse irradiando el luminóforo con radiación incidente, y dos de las emisiones luminiscentes pueden obtenerse a partir de una transferencia no radiactiva de energía entre iones activos. En un ejemplo, una composición de luminóforo en cascada comprende tres iones activos, donde el primer ion activo se selecciona para transferir energía, de manera no radiactiva, a al menos el segundo ion activo, el segundo ion activo se selecciona para transferir energía, de manera no radiactiva, a un tercer ion activo, y el tercer ion activo produce una emisión luminiscente detectable. Además, al menos uno de entre el primer ion activo y el segundo ion activo también puede producir una emisión luminiscente detectable. En al menos un ejemplo, al menos uno de los iones activos emite una radiación luminiscente que tiene una longitud de onda de al menos 1700 nm aproximadamente. El luminóforo en cascada según la presente tecnología actúa, al menos en parte, como un convertidor descendente. Es decir, el luminóforo en cascada tendrá al menos una emisión a una longitud de onda que es mayor que la longitud de onda de la energía de excitación. En algunos de tales ejemplos, cuando el luminóforo en cascada actúa como un convertidor descendente, la longitud de onda de una emisión del segundo ion activo es mayor que la longitud de onda de una emisión del primer ion activo, y la longitud de onda de una emisión del tercer ion activo es mayor que la longitud de onda de una emisión del segundo ion activo.

La presente tecnología también se refiere a procedimientos para autenticar artículos incorporando al menos una composición de luminóforo en cascada dentro o sobre el artículo, detectando parámetros predeterminados del luminóforo en cascada, y autenticando o rechazando el artículo en función de los parámetros de detección predeterminados. En una forma de realización preferida, el luminóforo en cascada puede preseleccionarse para que tenga al menos una, preferentemente al menos dos, emisiones luminiscentes en el espectro infrarrojo para proporcionar un espacio espectral complejo. Cuando se selecciona un luminóforo en cascada y parámetros de detección correspondientes, debe considerarse el impacto de, por ejemplo, la composición y la estructura del material hospedante, las temperaturas de procesamiento, los niveles de sustitución de iones, las impurezas sustituidas y similares, ya que la mayoría de iones emisores tienen un elevado número de líneas espectrales de las que depende la amplitud de la emisión individual. Aunque que un falsificador pueda determinar los iones ocultos en la característica autenticable, no podrá determinar qué líneas espectrales de las emisiones se usan como parámetros de éxito/fallo en el aparato detector / de autenticación.

Además, cuando la transferencia de energía se produce entre dos iones activos, puede producirse una emisión a una longitud de onda que no corresponda a la longitud de onda de excitación incidente, lo que permite una mayor

seguridad de un artículo al aumentar la dificultad de aplicar ingeniería inversa mediante un análisis espectral. Por ejemplo, cuando se elige iterbio y neodimio en un material hospedante de oxisulfuro de gadolinio como iones activos en una composición de luminóforo en cascada, se detecta una emisión de iterbio a 1028 nm aproximadamente al excitarse en una banda o línea de absorción relacionada con el neodimio a 760 nm aproximadamente. Puesto que el iterbio por sí mismo no muestra absorción a 760 nm aproximadamente, esta combinación de longitudes de onda de emisión/excitación solo es posible mediante la transferencia de energía entre los dos iones activos. En caso de transferencias de energía parciales, la firma espectral del luminóforo en cascada puede ajustarse, por ejemplo, cambiando el nivel de sustitución de los iones activos que van a usarse en combinación con procedimientos de detección sofisticados, lo que aumenta la robustez frente a las falsificaciones. Más específicamente, puede configurarse un detector para comparar intensidades de señal obtenidas del primer y del segundo ion activo dentro de un único luminóforo en cascada. La sofisticación del detector puede mejorarse preseleccionando concentraciones de iones activos sustituidos como un medio de preseleccionar las emisiones relativas usadas por el detector para la autenticación. Los detectores también pueden usarse para resolver y distinguir señales en función de la emisión de un ion activo cuando la emisión tiene varias líneas que se comportan de diferente manera cuando cambian las concentraciones de ese ion activo.

Los tiempos de degradación de las emisiones de luminóforo en cascada también pueden usarse por sí solos o en combinación con otros parámetros de detección preseleccionados para la autenticación. El tiempo de degradación de la una o más emisiones infrarrojas de los luminóforos en cascada de la presente tecnología puede ser modificado hasta cierto punto por los expertos en la técnica para producir cambios en las características temporales que dificulten aún más la aplicación de ingeniería inversa. Por ejemplo, los tiempos de degradación pueden modificarse cuando la concentración de uno de los iones activos preseleccionados cambia. En una forma de realización preferida, un luminóforo en cascada de la presente tecnología se preselecciona de manera que la transferencia de energía entre los iones activos del luminóforo en cascada dé como resultado un comportamiento alterado del tiempo de degradación, de manera que, por ejemplo, los tiempos de degradación de las emisiones sean diferentes de los tiempos de degradación de los iones activos individuales, lo que puede factorizarse en los parámetros de detección.

Iones activos adecuados incluyen combinaciones de al menos dos de los siguientes iones activos: erbio, holmio, neodimio, tulio e iterbio. Preferentemente, el primer ion activo se preselecciona para excitarse mediante radiación ultravioleta (UV), radiación visible o radiación IR, donde se prefiere ésta última. Tras haberse excitado mediante la radiación, los luminóforos en cascada preferidos producen al menos una primera, una segunda y/o una tercera emisión radiante en el espectro infrarrojo (IR), es decir, a longitudes de onda comprendidas entre 700 nm aproximadamente y 3000 nm aproximadamente.

Algunos materiales hospedantes pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en granates, volframatos, óxidos, oxisulfuros, oxifluoruros, fluoruros, vanadatos, fosfatos, niobatos, tantalatos y combinaciones de los mismos. La concentración relativa de cada componente es preferentemente lo bastante alta como para facilitar la transferencia de energía entre activadores, pero no tan alta como para anular las emisiones deseadas. En algunos ejemplos, pueden proporcionarse luminóforos que comprenden un material hospedante y tres o más iones activos que se sustituyen en dicho material hospedante en cantidades necesarias para producir un luminóforo en cascada. Cada uno de los tres o más iones activos puede seleccionarse del grupo que consiste en erbio, holmio, neodimio, tulio e iterbio. En algunos de tales ejemplos, el material hospedante puede ser un oxisulfuro de tierras raras, un oxifluoruro de tierras raras o un granate. Ejemplos específicos de luminóforos en cascada incluyen, pero no están limitados a, un oxisulfuro de itrio sustituido por neodimio, iterbio y holmio (YOS:Nd:Yb:Ho), y un granate de itrio-galio sustituido por erbio, tulio y holmio (YGG:Er:Tm:Ho).

La cantidad y las concentraciones relativas de los iones activos en un luminóforo en cascada de la presente tecnología pueden variar dependiendo del material hospedante particular y de los iones activos seleccionados. Preferentemente, la cantidad del primer ion es suficiente para el proceso de absorción principal. La selección del material hospedante y del tipo y cantidad del primer ion activo puede afectar a la selección del tipo y cantidades del segundo y del tercer iones activos opcionales. La cantidad de cada ion activo sustituido en un material hospedante se describe generalmente en lo que respecta al porcentaje atómico, donde el número de iones del material hospedante que puede sustituirse por los iones activos es igual al 100%. Un material hospedante correspondiente del luminóforo en cascada como el mencionado en el presente documento es un catión que permite una sustitución por iones activos de tierras raras de tamaño similar, una preferencia de coordinación similar y una carga similar. Un ion de material hospedante no se considera un ion activo. En algunos ejemplos, cada ion activo puede sustituirse en el material hospedante en una cantidad comprendida entre un porcentaje atómico de 0,01 aproximadamente y un porcentaje atómico de 30 aproximadamente, o entre un porcentaje atómico de 0,05 aproximadamente y un porcentaje atómico de 15 aproximadamente. En algunos ejemplos, conocidos como luminóforos estequiométricos, los iones de material hospedante inactivos pueden sustituirse hasta un porcentaje atómico de 100 por iones activos. Un ejemplo no limitativo de este tipo de material es NdP_5O_{14}, que muestra una sustitución de porcentaje atómico de 100 de un ion de material hospedante inactivo tal como, por ejemplo, lantano, por el ion de neodimio activo.

La cantidad de luminóforo en cascada en la característica autenticable puede variar en gran medida. Por ejemplo, la cantidad, expresada como peso de luminóforo en cascada con respecto al peso de sustrato, puede estar comprendida entre el 0,006% aproximadamente y el 40% aproximadamente en peso del sustrato, entre el 0,01%

aproximadamente y el 10% aproximadamente en peso del sustrato, o entre el 0,5% aproximadamente y el 5% aproximadamente en peso del sustrato. Esto es diferente para el papel y la tinta. El papel puede contener un luminóforo en cascada en una cantidad comprendida entre el 0,1% aproximadamente y el 0,5% aproximadamente en peso del papel, mientras que la tinta puede contener un luminóforo en cascada en una cantidad comprendida entre el 1% aproximadamente y el 30% aproximadamente en peso de la tinta.

Cuando se selecciona el luminóforo en cascada, la absorción del ion activo de absorción y el rendimiento cuántico de todo el luminóforo luminiscente pueden tenerse en cuenta cuando se evalúa la eficacia de la composición, donde el rendimiento cuántico luminiscente se define como la proporción del número de fotones emitidos con respecto al número de fotones absorbidos por la luminiscencia. Los luminóforos en cascada resultantes de la presente tecnología tienen preferentemente un rendimiento cuántico luminiscente global de entre el 1% aproximadamente y el 30% aproximadamente, y más preferentemente entre el 1% aproximadamente y el 85% aproximadamente. La eficacia de la composición puede usarse cuando se definen los parámetros de detección para la autenticación de un artículo. En algunas formas de realización se preferirá una alta eficacia del luminóforo en cascada pero, en otras formas de realización, se preferirá una eficacia entre moderada y baja. En determinadas formas de realización, emisiones débiles pueden ser útiles como parámetros de detección o usarse como una característica forense, cuando se comprueban con un espectrómetro.

Según la presente tecnología, el luminóforo en cascada puede aplicarse a o incorporarse dentro de un artículo hecho de cualquier material. Preferentemente, el sustrato del artículo es un material sólido, tal como papel, una película, una lámina de plástico, cartón, vidrio, tejido, fibras y similares, que puede usarse posteriormente para producir documentos valiosos tales como billetes, cheques, sellos, papeles identificativos, pasaportes, tarjetas de crédito o bancarias, así como etiquetas, precintos, paquetes y otros elementos que ofrecen seguridad. En un ejemplo, el luminóforo en cascada puede añadirse a la pasta de papel o a un material resinoso de base plástica. El material de base puede adoptar la forma de un hilo de seguridad, un hilo de jaspeado, una plancheta, una película laminada o una etiqueta. En otras formas de realización, el luminóforo en cascada también puede incorporarse en un portador líquido, tal como una tinta de impresión que puede fijarse a un artículo como una imagen o patrón predeterminado, por ejemplo recubriendo o imprimiendo una imagen sobre el artículo.

La cantidad de luminóforo en cascada en la característica autenticable puede variar en gran medida, y es diferente dependiendo de la aplicación. La cantidad de luminóforo en cascada suficiente para producir un nivel de detección requerido puede determinarse fácilmente por los expertos en la técnica.

La presente tecnología también se refiere a un procedimiento para determinar la autenticidad de un artículo, donde el procedimiento comprende las etapas de aplicar una composición de luminóforo en cascada a un artículo o a un componente del artículo, exponer el artículo a una fuente de energía incidente a una longitud de onda de excitación incidente suficiente para producir una serie de emisiones radiantes correspondientes a una primera, una segunda y una tercera longitud de onda de emisión, detectar datos de emisión predeterminados, comparar los datos de emisión con datos de emisión de referencia previamente almacenados, y obtener un indicador de autenticidad a partir de los resultados de comparación usando un criterio de decisión preseleccionado, y comunicar el indicador de autenticidad, indicando de ese modo la autenticación o falta de autenticación del artículo sujeto a la comprobación.

El procedimiento de autenticación puede implementarse usando cualquier tipo de detector adecuado de tal manera que implique al menos un sensor óptico dispuesto para detectar, con resolución espectral, la radiación infrarroja emitida desde el luminóforo en cascada excitado por una fuente de luz de excitación de luminóforo para producir datos de emisión. Sensores ópticos adecuados incluyen, por ejemplo, silicio, InGaAs, PbS, Ge y otros elementos que tengan la respuesta espectral requerida, parámetros de ruido aceptables, un ancho de banda y/o una impedancia en paralelo en las regiones de detección espectral como determinan los expertos en la técnica. Estos sensores producen señales que pueden amplificarse mediante componentes electrónicos de bajo ruido hasta un nivel suficiente de tal manera que pueden convertirse a valores digitales para su procesamiento. La salida del sensor óptico proporciona los datos de emisión de la radiación infrarroja. El detector puede incluir además medios para medir una señal de emisión, por ejemplo un espectrómetro.

Al menos una unidad de procesamiento, tal como un ordenador, puede usarse para almacenar datos de referencia y recopilar, comparar y discriminar datos de prueba. Por ejemplo, la una o más unidades de procesamiento de la presente tecnología funciona con un programa predefinido, donde la unidad de procesamiento recopila los datos de emisión de prueba, compara los datos de emisión de prueba con datos de emisión de referencia previamente almacenados y obtiene un indicador de autenticidad a partir de los resultados de comparación usando un criterio de decisión preseleccionado. La unidad de salida, que puede formar parte, o no, de la unidad de procesamiento, comunica después el indicador de autenticidad para indicar la autenticación o falta de autenticación del artículo.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar determinados aspectos de la presente tecnología. Estos ejemplos son ilustrativos, y no debe considerarse que son limitativos de manera alguna. Los porcentajes en los

siguientes ejemplos son porcentajes atómicos para la cantidad de cada uno de los tres iones sustituidos en el material reticular hospedante.

Ejemplo 1:

Un luminóforo en cascada de oxisulfuro de itrio sustituido por neodimio (0,7%), iterbio (4%) y holmio (2,0%) para producir YOS:$Nd_{0,007}$:$Yb_{0,04}$:$Ho_{0,02}$, donde los porcentajes son la cantidad sustituida de itrio en el material reticular hospedante. El luminóforo se excita a 760 nm correspondientes a una absorción de Nd en esa área espectral. Una ilustración gráfica del espectro de emisión se muestra en la Figura 1A y en la Figura 1B. En este ejemplo, tal y como se muestra en la Figura 1A, los picos de emisión a 900 y a 1080 nm corresponden al Nd, y los picos restantes centrados a 980 nm corresponden a una emisión de Yb. El Nd transfiere la energía a través del Yb y la emisión puede observarse para el Yb. Después, el Yb transfiere energía al Ho, proporcionando una emisión en el intervalo comprendido entre 1900-2100 nm. La transferencia de Nd a Ho no está presente. En ejemplos alternativos, la emisión puede anularse o estar presente para el Nd. La Figura 1B muestra una emisión de banda ancha comprendida entre 1900-2100 nm, que corresponde a la emisión de Ho para el espectro de emisión de la Figura 1A. En este ejemplo particular, hay una emisión de los tres iones activos de tierras raras.

Ejemplo 2:

Un luminóforo en cascada de granate de itrio-galio sustituido por erbio (10%), tulio (1%) y holmio (1%) de la fórmula YGG:Er:Tm:Ho. El luminóforo se excita en el intervalo comprendido entre 600-700 nm, que es el intervalo de absorción primario para el Er. La energía se trasfiere al Tm, que emite entre los 1700-1900 nm. Después, el Tm transfiere energía al Ho, que emite en el intervalo comprendido entre 1850-2150 nm.

REIVINDICACIONES

1. Un luminóforo en cascada, que comprende:

a) un material hospedante; y
b) al menos tres iones activos de tierras raras sustituidos en el material hospedante para formar el luminóforo en cascada, donde cada uno de los al menos tres iones activos se selecciona del grupo que consiste en erbio, holmio, neodimio, tulio e iterbio,

donde, cuando el luminóforo en cascada es irradiado con una radiación incidente actúa como un convertidor descendente, y dicho primer ion activo transfiere energía a dicho segundo ion activo, y dicho segundo ion activo transfiere energía a dicho tercer ion activo, y al menos uno de los iones activos produce una emisión luminiscente que tiene una longitud de onda de al menos 1700 nm aproximadamente;

donde el luminóforo en cascada tiene al menos una emisión a una longitud de onda superior a la longitud de onda de la energía de excitación.

2. El luminóforo en cascada según la reivindicación 1, en el que dicho material hospedante se selecciona del grupo que consiste en granates, volframatos, óxidos, oxisulfuros, oxifluoruros, fluoruros, vanadatos, fosfatos, niobatos, tantalatos y combinaciones de los mismos.

3. El luminóforo en cascada según la reivindicación 1, en el que dicho tercer ion activo emite una emisión luminiscente obtenida de dicha transferencia de energía entre dicho segundo ion activo y dicho tercer ion activo.

4. El luminóforo en cascada según la reivindicación 1, en el que dichas emisiones luminiscentes están en el espectro infrarrojo.

5. El luminóforo en cascada según la reivindicación 1, en el que dicho primer ion activo absorbe energía que tiene una longitud de onda en el espectro ultravioleta, visible o infrarrojo.

6. El luminóforo en cascada según la reivindicación 1, en el que dicho material hospedante es un oxisulfuro.

7. El luminóforo en cascada según la reivindicación 6, en el que dicho material hospedante se selecciona del grupo que consiste en oxisulfuro de itrio, oxisulfuro de gadolinio, oxisulfuro de lantano, oxisulfuro de lutecio y combinaciones de los mismos.

8. El luminóforo en cascada según la reivindicación 1, que es un oxisulfuro de itrio sustituido por neodimio, iterbio y holmio.

9. El luminóforo en cascada según la reivindicación 1, que es un granate de itrio-galio sustituido por erbio, tulio y holmio.

10. Un procedimiento para marcar de manera segura un artículo, comprendiendo el procedimiento:

aplicar un luminóforo en cascada como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 a una superficie de dicho artículo.

11. Un procedimiento para marcar de manera segura un artículo, comprendiendo el procedimiento:

incorporar un luminóforo en cascada como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en dicho artículo.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho artículo es papel o un tejido formado por fibras de celulosa, y dicho luminóforo en cascada está incorporado en dichas fibras.

Figura 1A

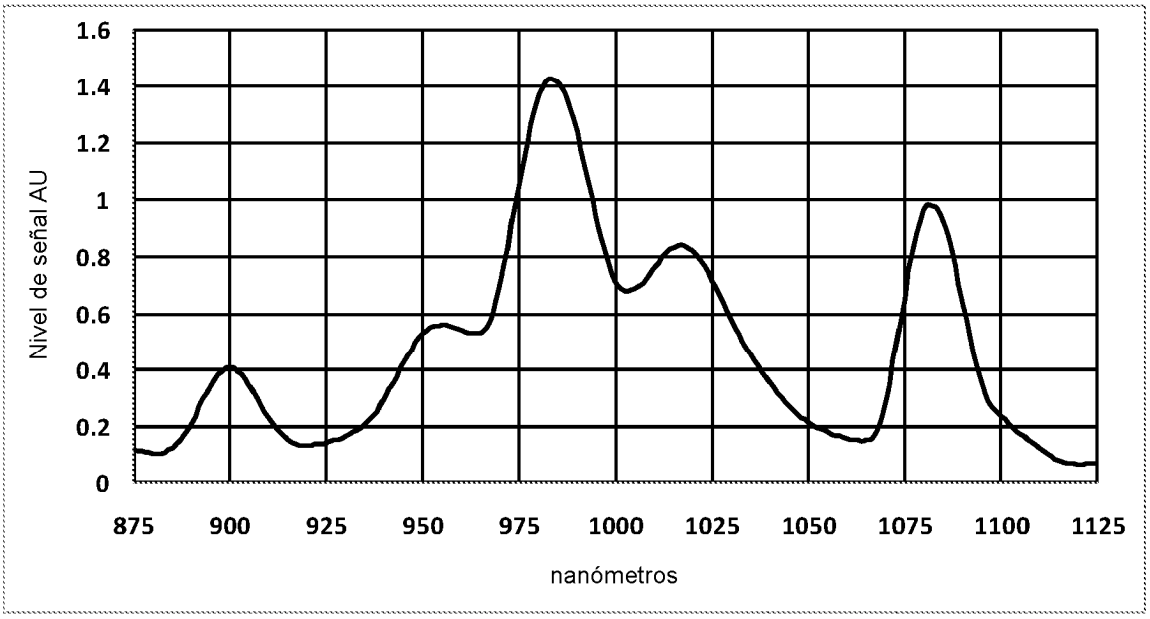
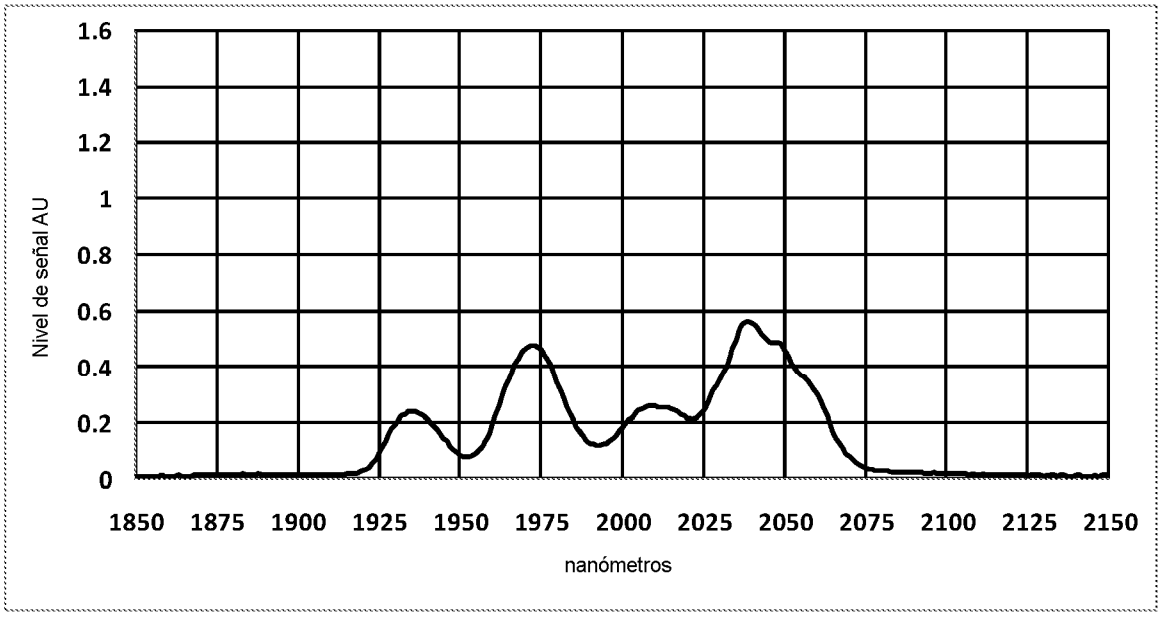

1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Nivel de señal AU
875
900
925
950
975
1000
1025
1050
1075
1100
1125
nanómetros

Figura 1B


1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Nivel de señal AU
1850
1875
1900
1925
1950
1975
2000
2025
2050
2075
2100
2125
2150
nanómetros