

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 120**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)
G07D 7/12 (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)
G06K 19/14 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
D21H 21/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2007 PCT/EP2007/008774**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2008 WO08043523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2007 E 07818847 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2095342**

54 Título: **Característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente**

30 Prioridad:

10.10.2006 DE 102006047852

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HEER, STEPHAN;
GIERING, THOMAS y
STOCK, KAI UWE**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 738 120 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 autenticidad en forma de una sustancia luminiscente

5 La invención se refiere a un documento de valor impreso con al menos una característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente a base de redes huésped dopadas con uno o varios iones.

10 Bajo la denominación "documento de valor" se entienden en el marco de la invención billetes, cheques, títulos de valor, vales, documentos de identidad, tarjetas de crédito, pasaportes y también otros documentos, así como etiquetas, sellos, embalajes u otros elementos para proteger productos.

15 La protección de documentos de valor contra falsificaciones mediante sustancias luminiscentes ya se conoce desde hace mucho tiempo. El uso de metales de transición y metales de tierras raras como iones luminiscentes ya se ha discutido. Dichos iones tienen la ventaja de que, tras la correspondiente excitación, muestran una o varias luminiscencias características de banda estrecha, que facilitan una detección segura y la delimitación en relación a otros espectros. También las combinaciones de metales de transición y/o metales de tierras raras ya han sido discutidas. Dichas sustancias tienen la ventaja de que, además de las luminiscencias mencionadas anteriormente, se observan los denominados procesos de transferencia de energía, que pueden conducir a espectros más complejos. Durante estos procesos de transferencia de energía, un ion puede transferir su energía a otro ion y los espectros pueden estar compuestos entonces por varias líneas de banda estrecha, características para ambos iones.

25 Sin embargo, el número de iones con propiedades características que son adecuadas para la protección de documentos de valor está limitado. Además, los iones de los metales de transición y/o metales de tierras raras emiten luminiscencia para una o varias longitudes de onda características que dependen de la naturaleza del ion y de la red huésped y pueden predecirse. También los procesos de transferencia de energía conducen a estas luminiscencias características de los iones implicados.

30 La patente DE 198 04 021 A1 describe un documento de valor con al menos una característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente a base de redes huésped dopadas.

35 La patente EP 1 370 424 B1 describe un documento de valor impreso con al menos una característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente a base de redes huésped que están dopadas con iones de la configuración electrónica $(3d)^2$. La Patente WO2005/036478 también da a conocer una característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente a base de redes huésped dopadas para documentos de valor.

40 Partiendo de este estado de la técnica, la invención tiene como objetivo aumentar el número y la complejidad de las sustancias adecuadas como marcadores de autenticidad para documentos de valor y en particular crear documentos de valor con características de autenticidad en forma de sustancias luminiscentes, que se diferencien de los documentos de valor con sustancias hasta ahora conocidas por un espectro de luminiscencia característico y nuevo, así como por otras propiedades espectroscópicas.

45 La solución de este objetivo resulta de las reivindicaciones independientes. Las realizaciones adicionales son objeto de las reivindicaciones dependientes.

50 La invención se basa en el hecho de que determinados tipos de iones dopados en redes huésped adecuadas pueden realizar interacciones de intercambio con iones del mismo tipo o con otros iones de la red huésped. Las interacciones de intercambio conducen a efectos cooperativos. Los efectos cooperativos se basan en las propiedades del sistema de acoplamiento de intercambio, es decir un clúster de iones de dos o varios núcleos.

55 Las interacciones de intercambio tienen su origen en las fuerzas electrostáticas a las que están sometidos los electrones no apareados de los iones magnéticos cercanos. Se entienden por iones magnéticos los iones con electrones no apareados. Según la invención, tal como se define en la reivindicación 1, las interacciones de intercambio conducen a divisiones medibles de los estados electrónicos.

60 Las interacciones de intercambio tienen lugar de forma general en clústeres de metales d^n (metales de transición), metales f^n (metales de tierras raras) o combinaciones de los mismos. Pero la intensidad de la interacción de intercambio es muy variable. Las interacciones de intercambio en clústeres de metal d^n son las más intensas y las divisiones energéticas de los estados de clúster pueden alcanzar números de onda del orden de magnitud de algunos cientos. En los clústeres de metal f^n , las interacciones de intercambio son mucho menores y las divisiones de los estados de clúster son típicamente inferiores a un número de onda.

65 Los sistemas de acoplamiento de intercambio de clústeres de metal d^n o clústeres de metal d^n-f^n son especialmente adecuados. En dichos sistemas, las interacciones de intercambio pueden ser tan grandes que conducen a efectos cooperativos bien medibles. La ventaja de dichas sustancias consiste en que estos efectos cooperativos se diferencian claramente de las propiedades de los iones que no experimentan esta interacción de intercambio.

Dos de los efectos cooperativos son especialmente adecuados en este contexto, se trata de efectos cooperativos que se expresan en el comportamiento luminiscente. No obstante, esto no excluye el uso de otros efectos cooperativos ópticos y/o magnéticos de clústeres de acoplamiento de intercambio.

En una primera realización ventajosa de la invención se dopa una red huésped adecuada con iones de manera que se formen clústeres de iones de acoplamiento de intercambio de estos iones dopados, cuyo espectro de luminiscencia solo puede entenderse si el clúster de acoplamiento de intercambio se considera como unidad luminiscente. Según la invención, tal como se define en la reivindicación 1, el espectro de luminiscencia del clúster de acoplamiento de intercambio se diferencia claramente de los espectros de luminiscencia de los iones individuales dopados. Se prefieren los iones de los metales de transición, que tienen una transición de spin prohibido como transición de luminiscencia muy baja, que a su vez se corresponde con una transición intraconfiguracional. De los diagramas de Tanabe-Sugano para iones $(3d)^n$ pueden extraerse las configuraciones de electrones adecuadas $(3d)^2$, $(3d)^3$ y $(3d)^6$. Se prefieren los iones Ti^{2+} , V^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} y Ni^{2+} . También se consideran los iones isoelectrónicos de las configuraciones de electrones $(4d)^n$ y $(5d)^n$. Como redes huésped se tienen en cuenta compuestos puros o mixtos con al menos un representante del grupo de los metales de los grupos principales I, II, metales de transición y/o tierras raras y al menos un representante del grupo de los no metales, compuesto por los grupos principales III a VII del sistema periódico. Se prefieren especialmente las redes huésped que conducen a intensas interacciones de intercambio en los clústeres.

En una segunda realización ventajosa de la invención se dopa una red huésped adecuada con iones, de manera que se formen clústeres de acoplamiento de intercambio de los iones dopados con los iones magnéticos de la red huésped. Como se ha mencionado anteriormente, los iones magnéticos presentan electrones no apareados. El espectro de luminiscencia de una sustancia de este tipo solo puede entenderse si el clúster de acoplamiento de intercambio se considera como unidad luminiscente. Según la invención, tal como se define en la reivindicación 1, el espectro del clúster, a diferencia de los espectros de luminiscencia de los iones dopados o de los iones magnéticos de la red huésped, es completamente diferente. Como redes huésped se consideran compuestos puros o mixtos con al menos un representante de las tierras raras (Ce a Yb) y al menos un representante del grupo de los no metales, compuesto por los grupos principales III a VII del sistema periódico. Además, también se consideran los mismos representantes y al menos un representante adicional del grupo de los metales de los grupos principales I, II y/o de los metales de transición. Según la invención, tal como se define en la reivindicación 1, las redes huésped contienen los iones de metales de tierras raras Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} . Se prefieren especialmente aquellas que conducen a intensas interacciones de intercambio en los clústeres con los iones dopados. Para el dopado se prefieren los iones de los metales de transición, que tienen una transición de spin prohibido como transición de luminiscencia muy baja, que a su vez se corresponde con una transición intraconfiguracional. De los diagramas de Tanabe-Sugano para iones $(3d)^n$ pueden extraerse las configuraciones de electrones adecuadas $(3d)^2$, $(3d)^3$ y $(3d)^6$. Se prefieren especialmente los iones Ti^{2+} , V^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} y Ni^{2+} . También son adecuados los iones isoelectrónicos de las configuraciones de electrones $(4d)^n$ y $(5d)^n$.

Otros modos de realización y ventajas de la invención se explican a continuación en base a las figuras, sus descripciones y los ejemplos.

Muestran:

La figura 1, esquemas de nivel de energía y transiciones de luminiscencia de una sustancia según una primera realización en comparación con una sustancia luminiscente tradicional a base de una red huésped dopada con Cr^{3+} ,

la figura 2, espectros de luminiscencia de la sustancia según la primera realización en comparación con una sustancia luminiscente tradicional a base de una red huésped dopada con Cr^{3+} ,

la figura 3, esquemas de nivel de energía y transiciones de luminiscencia de una sustancia de una segunda realización en comparación con las sustancias luminiscentes tradicionales a base de una red huésped de europio oxídica dopada con Cr^{3+} ,

la figura 4, espectros de luminiscencia de la sustancia según la segunda realización en comparación con las luminiscencias de ambas sustancias luminiscentes tradicionales a base de una red huésped de europio oxídica dopada con Cr^{3+} , y

la figura 5, un elemento de seguridad según la invención en sección.

Para ilustrar las ventajas según la invención de la primera realización ventajosa, como ejemplo de una sustancia de este tipo se utiliza un material huésped oxídico dopado con Cr^{3+} . Para ello sirven las representaciones en las figuras 1 y 2. Cr^{3+} tiene la configuración de electrones $(3d)^3$ y en coordinación oxídica octaédrica, el estado básico se denomina con la notación de simetría 4A_2 . El primer estado excitado en una red huésped de este tipo es, por lo general, el estado 2E . Típicamente, un material de este tipo con una concentración baja de Cr^{3+} emite luminiscencia en el rango espectral rojo a una temperatura no demasiado elevada tras una excitación de energía superior. La

transición de luminiscencia observada es una transición de spin prohibido porque el spin S total se modifica en una unidad ($\Delta S=1$). Esto conduce a una luminiscencia de banda muy estrecha con una vida útil larga, típicamente en el rango de 10 ms.

5 Si se aumenta la concentración de cromo en el mismo material huésped, se observa una nueva línea de luminiscencia de banda muy estrecha con una vida útil mucho menor, típicamente de 10 a 100 veces menor. Esta luminiscencia proviene de pares Cr^{3+} - Cr^{3+} de acoplamiento de intercambio. El espesor de esta línea adicional depende de la concentración de Cr^{3+} en el material y de la intensidad de la interacción de intercambio, que a su vez depende de la elección de la red huésped. La posición energética de la línea puede estar desplazada varios cientos de números de onda (véase la figura 2). Esto se debe a que la interacción de intercambio conduce a la división del estado básico y el primer estado excitado en varios estados que se describen de la mejor manera mediante el spin S total, tal como está representado de forma esquemática en la figura 1. Esta transición es una transición de spin permitido con $\Delta S=0$. Dichas transiciones de spin permitido son típicamente 100 veces más intensas que las de spin prohibido, lo que también se observa en la vida útil más corta. Las otras transiciones de luminiscencia posibles en el clúster también son de spin prohibido y no se observan en el espectro debido a su enorme debilidad en relación a la transición de spin permitido. La ventaja principal de estas sustancias luminiscentes en comparación con otras sustancias luminiscentes conocidas consiste en la vida útil claramente reducida de la luminiscencia manteniendo la similitud en relación a la posición espectral y en relación a la forma de la banda de luminiscencia. Otra ventaja consiste en la posibilidad de desplazar la posición espectral de la banda de luminiscencia.

20 Para ilustrar las ventajas según la invención de la segunda realización ventajosa, como ejemplo de una sustancia de este tipo se utiliza un material huésped de europio oxídico dopado con Cr^{3+} . Para ello sirven las representaciones en las figuras 3 y 4. Cr^{3+} tiene la configuración de electrones $(3d)^3$ y en coordinación oxídica octaédrica, el estado básico se denomina con la notación de simetría 4A_2 . El primer estado excitado en una red huésped de este tipo es, por lo general, el estado 2E . Típicamente, un material de este tipo emite luminiscencia en el rango espectral rojo tras una excitación de energía superior. Se observan dos líneas de luminiscencia de banda estrecha con una banda lateral débil de fotones. Tras una excitación de energía superior, una red huésped de europio oxídica muestra un espectro de luminiscencia típico de Eu^{3+} . Las transiciones se corresponden con las denominadas transiciones $f-f$ del Eu^{3+} , que se denominan con la notación ${}^{2S+1}L_J$, en la que S denomina el spin total, L el momento angular orbital total y J el momento angular total de los estados. Se observan transiciones de luminiscencia de banda estrecha del tipo ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ en el rango espectral amarillo a rojo.

35 Si ahora se dopa una red huésped de europio oxídica con iones Cr^{3+} , tras la excitación del ion Cr^{3+} se observa una nueva luminiscencia característica que solo puede entenderse si se consideran clústeres de Eu^{3+} - Cr^{3+} de acoplamiento de intercambio. Las nuevas transiciones de luminiscencia se corresponden con transiciones del estado (7F_0 2E) al nivel de estado básico (7F_4 4A_2) en el clúster Eu^{3+} - Cr^{3+} . Las transiciones en el clúster Eu^{3+} - Cr^{3+} se denominan con una notación doble, por ejemplo, (7F_0 4A_2) para el estado básico del clúster. La ventaja principal de estas sustancias luminiscentes en comparación con otras sustancias luminiscentes conocidas es el espectro de luminiscencia completamente nuevo para una anchura de banda estrecha fija de las transiciones de luminiscencia.

40 Mediante variación y combinación de las sustancias mencionadas anteriormente se abren numerosas posibilidades para influenciar los espectros de luminiscencia de las sustancias luminiscentes según la invención y producir de este modo una pluralidad de características de seguridad. Los efectos cooperativos resultantes muestran una dependencia marcada de las luminiscencias respecto a la temperatura. Esta es otra ventaja que, en caso de la elección adecuada de la sustancia, admite una activación y desactivación de estos efectos como función de la temperatura a la que se miden las luminiscencias. Es decir que existe la posibilidad de una comprobación automática a temperatura ambiente o una comprobación selectiva a una temperatura bien definida.

50 Además de la valoración de los espectros de luminiscencia, para la diferenciación también se puede recurrir a la vida útil de la luminiscencia. Para la valoración, además de la energía de las líneas de luminiscencia, también se puede considerar la cantidad y/o la forma y/o sus intensidades, lo que permite representar una codificación cualquiera.

55 A través del dopado de iones adicionales, como iones de metales de transición o iones de metales de tierras raras, también es posible introducir otros centros luminiscentes en la red huésped para así lograr una luminiscencia combinada de ambos sistemas o una transferencia de energía entre los sistemas.

Si el documento de valor se marca no solo con una sino con varias de las sustancias luminiscentes según la invención, entonces es posible aumentar aún más la cantidad de combinaciones diferenciables.

60 La marcación puede tener lugar, o bien en diferentes lugares del documento de valor, o en el mismo lugar. Si la marcación se aplica o integra en diferentes lugares del documento de valor, entonces se puede generar un código espacial, por ejemplo, en el caso más sencillo, un código de barras.

65 Además, se puede aumentar la seguridad contra falsificaciones del documento de valor si la sustancia luminiscente especial seleccionada, por ejemplo, en un documento de valor, está vinculada a otra información del documento de valor, tal que permita una comprobación mediante un algoritmo adecuado. Esta información puede afectar al

documento de valor, por ejemplo, un número de serie, la posición espacial de determinados componentes del documento de valor, etc.

5 Naturalmente, el documento de valor puede presentar, además de la sustancia luminiscente según la invención, también otras características de autenticidad adicionales, que se basan, por ejemplo, en la luminiscencia clásica y/o el magnetismo.

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

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

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

A continuación se listan algunos ejemplos para la síntesis de los materiales oxídicos según la invención.

45 Ejemplo 1

Fabricación de itrio-granate (Cr- Cr: $Y_3Al_5O_{12}$) activado con cromo

50 Se pesan 42,11 g de óxido de aluminio (Al_2O_3), 1,02 g de óxido de cromo (Cr_2O_3), 56,87 g de óxido de itrio (Y_2O_3) y se mezclan homogéneamente con 100 g de sulfato de sodio deshidratado (Na_2SO_4). La mezcla se introduce en un crisol de corindón y se calienta a una temperatura de 1150 °C durante 12 horas. El producto de reacción generado se tritura tras el enfriamiento al tamaño de grano deseado y se libera de los restos de fundente en el baño de agua. Los restos del óxido de cromo utilizado o productos secundarios que se generan a partir de estos, por ejemplo, cromato de sodio, se reducen y separan con ácido sulfúrico/sulfato de hierro para formar cromo(III). El producto generado se filtra y se seca a 100 °C.

55 Ejemplo 2

Fabricación de itrio-perovskita (Cr- Cr: $YAlO_3$) activado con cromo

60 Se pesan 30,32 g de óxido de aluminio (Al_2O_3), 1,02 g de óxido de cromo (Cr_2O_3), 68,66 g de óxido de itrio (Y_2O_3) y se mezclan homogéneamente con 100 g de sulfato de sodio deshidratado (Na_2SO_4). La mezcla se introduce en un crisol de corindón y se calienta a una temperatura de 1150 °C durante 18 horas. El producto de reacción generado se tritura tras el enfriamiento al tamaño de grano deseado y se libera de los restos de fundente en el baño de agua. Los restos del óxido de cromo utilizado o productos secundarios que se generan a partir de estos, por ejemplo, cromato de sodio, se reducen y separan con ácido sulfúrico/sulfato de hierro para formar cromo(III). El producto generado se filtra y se seca a 100 °C.

- La figura 5 muestra un modo de realización del elemento de seguridad según la invención. El elemento de seguridad está compuesto en este caso por una etiqueta 2, que está compuesta por una capa 3 de papel y/o plástico, una capa 4 superior transparente, así como una capa 5 de adhesivo. Esta etiqueta 2 está unida a través de la capa 5 de adhesivo a un sustrato 1 cualquiera. Este sustrato 1 puede tratarse de documentos de valor, documentos de identidad, pasaportes, certificados o similares, pero también de otros objetos a proteger como, por ejemplo, CDs, embalajes o similares. En este ejemplo de realización, la sustancia 6 luminiscente está contenida en el volumen de la capa 3.
- 5
- 10 Alternativamente, la sustancia luminiscente también podría estar contenida en una tinta de impresión no mostrada, que se imprime sobre una de las capas de la etiqueta, preferentemente sobre las superficies de la capa 3.
- 15 En lugar de prever la sustancia luminiscente en o sobre un material de soporte que a continuación es fijado como elemento de seguridad a un objeto, según la invención también es posible aplicar la sustancia luminiscente directamente en el documento de valor que se va a proteger o sobre su superficie en forma de un revestimiento.

REIVINDICACIONES

1. Característica de autenticidad en forma de una sustancia luminiscente a base de redes huésped dopadas para documentos de valor, **caracterizada por que**
- 5 iones dopados forman clústeres de iones de acoplamiento de intercambio y presentan efectos cooperativos que resultan de la interacción de intercambio entre electrones no apareados de iones cercanos, en la que las interacciones de intercambio conducen a divisiones medibles de los estados electrónicos y el espectro de luminiscencia de los clústeres de acoplamiento de intercambio se diferencia claramente de los espectros de luminiscencia de iones individuales de los iones dopados, en la que los iones dopados tienen la configuración de electrones $(3d)^2$, $(3d)^3$ y $(3d)^6$ o configuraciones de electrones correspondientes de los metales de transición $(4d)$ o $(5d)$; o
- 10 iones dopados forman clústeres de acoplamiento de intercambio con iones magnéticos de la red huésped y presentan efectos cooperativos que resultan de la interacción de intercambio entre electrones no apareados de iones cercanos, en la que las interacciones de intercambio conducen a divisiones medibles de los estados electrónicos y el espectro de clúster, a diferencia de los espectros de luminiscencia de los iones dopados o de los iones magnéticos de la red huésped, es completamente diferente, en la que los iones dopados tienen la configuración de electrones $(3d)^2$, $(3d)^3$ y $(3d)^6$ o configuraciones de electrones correspondientes de los metales de transición $(4d)$ o $(5d)$ y los iones de la red huésped se eligen del grupo compuesto por Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} .
- 15
- 20 2. Característica de autenticidad, según la reivindicación 1, en la que iones dopados forman clústeres de iones de acoplamiento de intercambio y presentan efectos cooperativos que resultan de la interacción de intercambio entre electrones no apareados de iones cercanos, tal que las interacciones de intercambio conducen a divisiones medibles de los estados electrónicos y el espectro de luminiscencia de los clústeres de acoplamiento de intercambio se diferencia claramente de los espectros de luminiscencia de iones individuales de los iones dopados, tal que los iones dopados tienen la configuración de electrones $(3d)^2$, $(3d)^3$ y $(3d)^6$ o configuraciones de electrones correspondientes de los metales de transición $(4d)$ o $(5d)$; y
- 25 las redes huésped son compuestos con al menos un representante del grupo de los metales de los grupos principales I, II, metales de transición y/o tierras raras y al menos un representante de los grupos principales III a VII del sistema periódico de los elementos.
- 30
3. Característica de autenticidad, según la reivindicación 1, en la que iones dopados forman clústeres de acoplamiento de intercambio con iones magnéticos de la red huésped y presentan efectos cooperativos que resultan de la interacción de intercambio entre electrones no apareados de iones cercanos, tal que las interacciones de intercambio conducen a divisiones medibles de los estados electrónicos y el espectro de clúster, a diferencia de los espectros de luminiscencia de los iones dopados o de los iones magnéticos de la red huésped, es completamente diferente, en los que los iones dopados tienen la configuración de electrones $(3d)^2$, $(3d)^3$ y $(3d)^6$ o configuraciones de electrones correspondientes de los metales de transición $(4d)$ o $(5d)$ y los iones de la red huésped se eligen del grupo compuesto por Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} ; y
- 35 las redes huésped son compuestos con al menos un representante de las tierras raras y al menos un representante de los no metales de los grupos principales III a VII del sistema periódico de los elementos, tal que el al menos un representante de las tierras raras se elige del grupo compuesto por Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} .
- 40
4. Característica de autenticidad, según la reivindicación 3, en la que estos compuestos contienen adicionalmente un representante del grupo de los metales de los grupos principales I, II y/o de los metales de transición.
- 45
5. Característica de autenticidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la sustancia luminiscente está presente como partícula de pigmento.
- 50
6. Documento de valor con una característica de autenticidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el documento de valor está compuesto por papel y/o plástico.
7. Documento de valor, según la reivindicación 6, en el que la característica de autenticidad está integrada en el volumen del documento de valor y/o aplicada sobre el documento de valor.
- 55
8. Documento de valor, según cualquiera de la reivindicación 6 o 7, en el que la sustancia luminiscente está aplicada sobre el documento de valor como revestimiento invisible, al menos parcial.
9. Documento de valor, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la sustancia luminiscente se mezcla con una tinta de impresión.
- 60
10. Documento de valor, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la sustancia luminiscente se combina con al menos alguna otra característica de autenticidad.
- 65
11. Documento de valor, según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que al menos dos sustancias luminiscentes forman una codificación espectral en al menos una dimensión espacial.

ES 2 738 120 T3

12. Elemento de seguridad que presenta un material de soporte y al menos una característica de autenticidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la característica de autenticidad está embebida en el material de soporte y/o aplicada sobre el material de soporte.
- 5 13. Elemento de seguridad, según la reivindicación 12, en el que el elemento de seguridad presenta la forma de una banda o tira.
14. Elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en el que el material de soporte está realizado como hilo de seguridad, plancheta o fibrilla.
- 10 15. Elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque el elemento de seguridad está realizado como etiqueta.
16. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, o de un elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la sustancia luminiscente se añade a una tinta de impresión.
- 15 17. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una de las reivindicaciones 6 a 11, o de un elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la sustancia luminiscente se aplica mediante un proceso de revestimiento.
- 20 18. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una de las reivindicaciones 6 a 11, o de un elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la sustancia luminiscente se integra en el volumen del documento de valor.
- 25 19. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una de las reivindicaciones 6 a 11, o de un elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la sustancia luminiscente se añade al documento de valor mediante fibrillas correspondientemente preparadas.
- 30 20. Procedimiento para la fabricación de un documento de valor, según al menos una de las reivindicaciones 6 a 11, o de un elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la sustancia luminiscente se añade al documento de valor mediante un hilo de seguridad correspondientemente preparado.
- 35 21. Procedimiento de comprobación para la comprobación de la autenticidad de una característica de autenticidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o de un documento de valor, según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, o de un elemento de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que se valora al menos una característica de las sustancias luminiscentes.
- 40 22. Procedimiento de comprobación para la comprobación de la autenticidad, según la reivindicación 21, en el que se valoran longitudes de onda y/o cantidad y/o forma y/o intensidad de las líneas de emisión de las sustancias luminiscentes.
- 45 23. Procedimiento de comprobación para la comprobación de la autenticidad, según la reivindicación 21 o 22, en el que se valoran las vidas útiles de luminiscencia de las sustancias luminiscentes.
24. Procedimiento de comprobación para la comprobación de la autenticidad, según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, en el que la valoración tiene lugar a diferentes temperaturas.
- 50 25. Procedimiento de comprobación para la comprobación de la autenticidad, según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, en el que en la valoración se comprueba una distribución espacial de la sustancia luminiscente o de las sustancias luminiscentes.

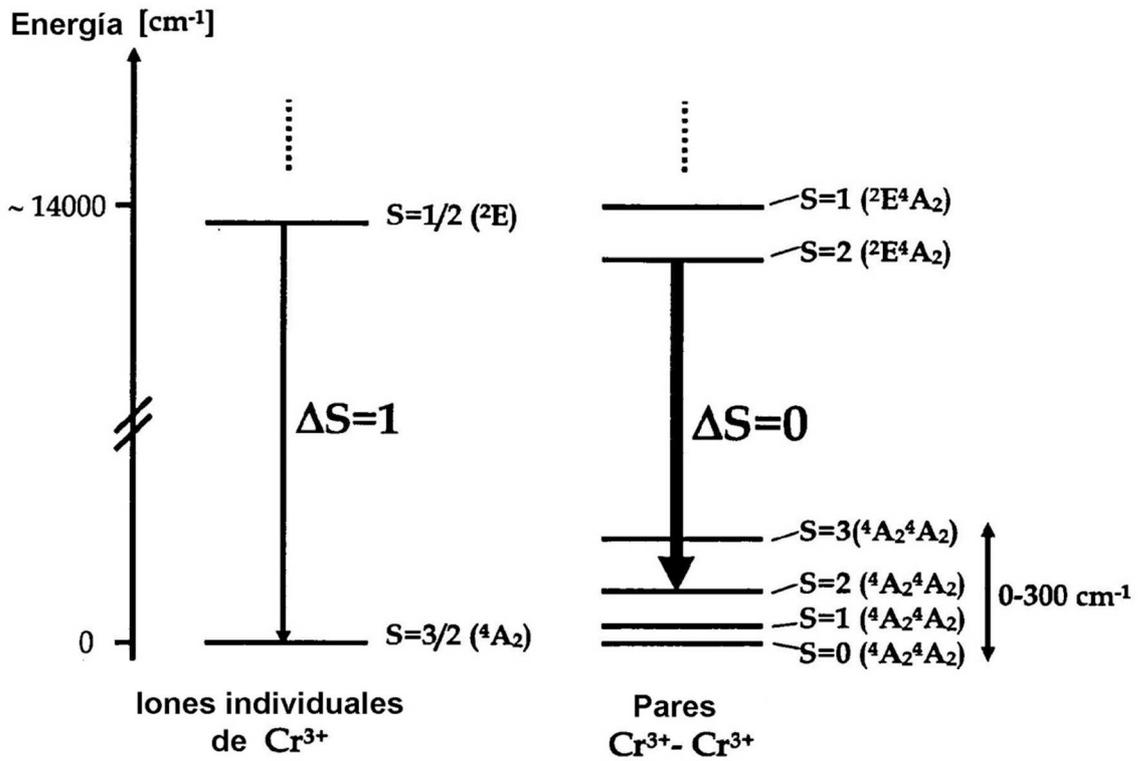


Fig. 1

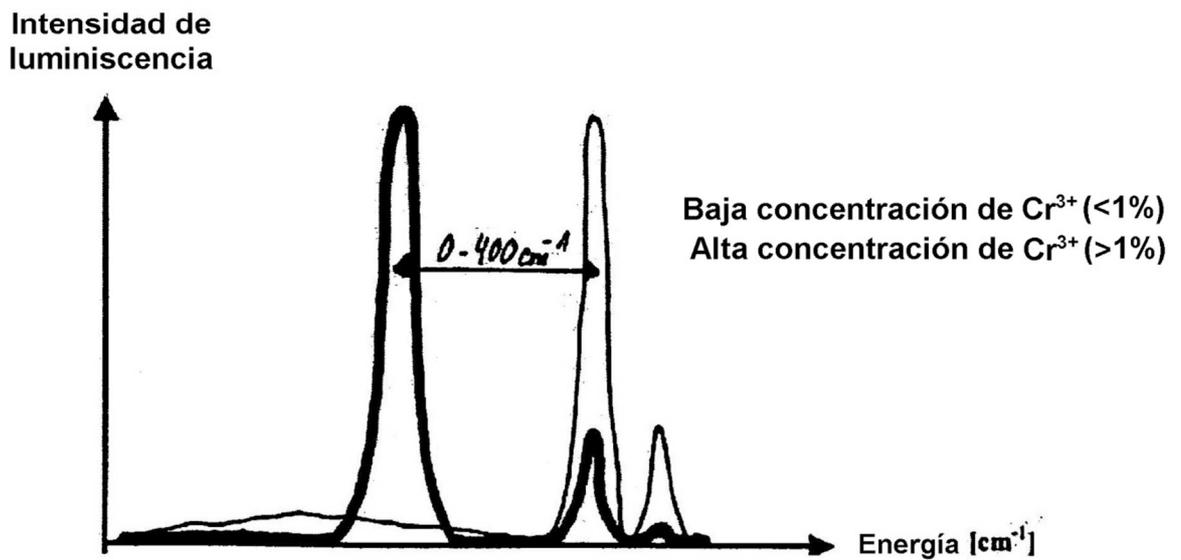


Fig. 2

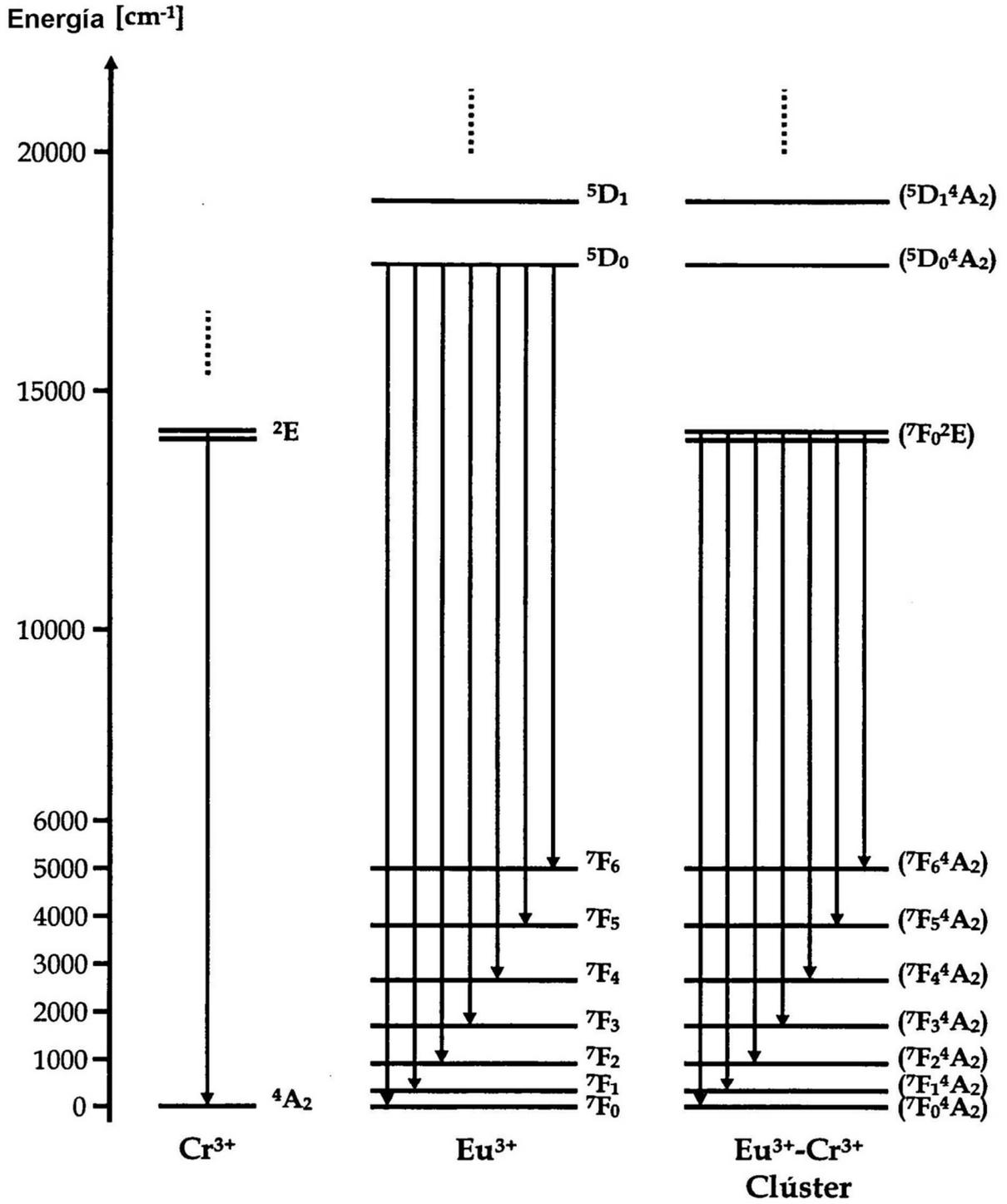


Fig. 3

Intensidad de
luminiscencia

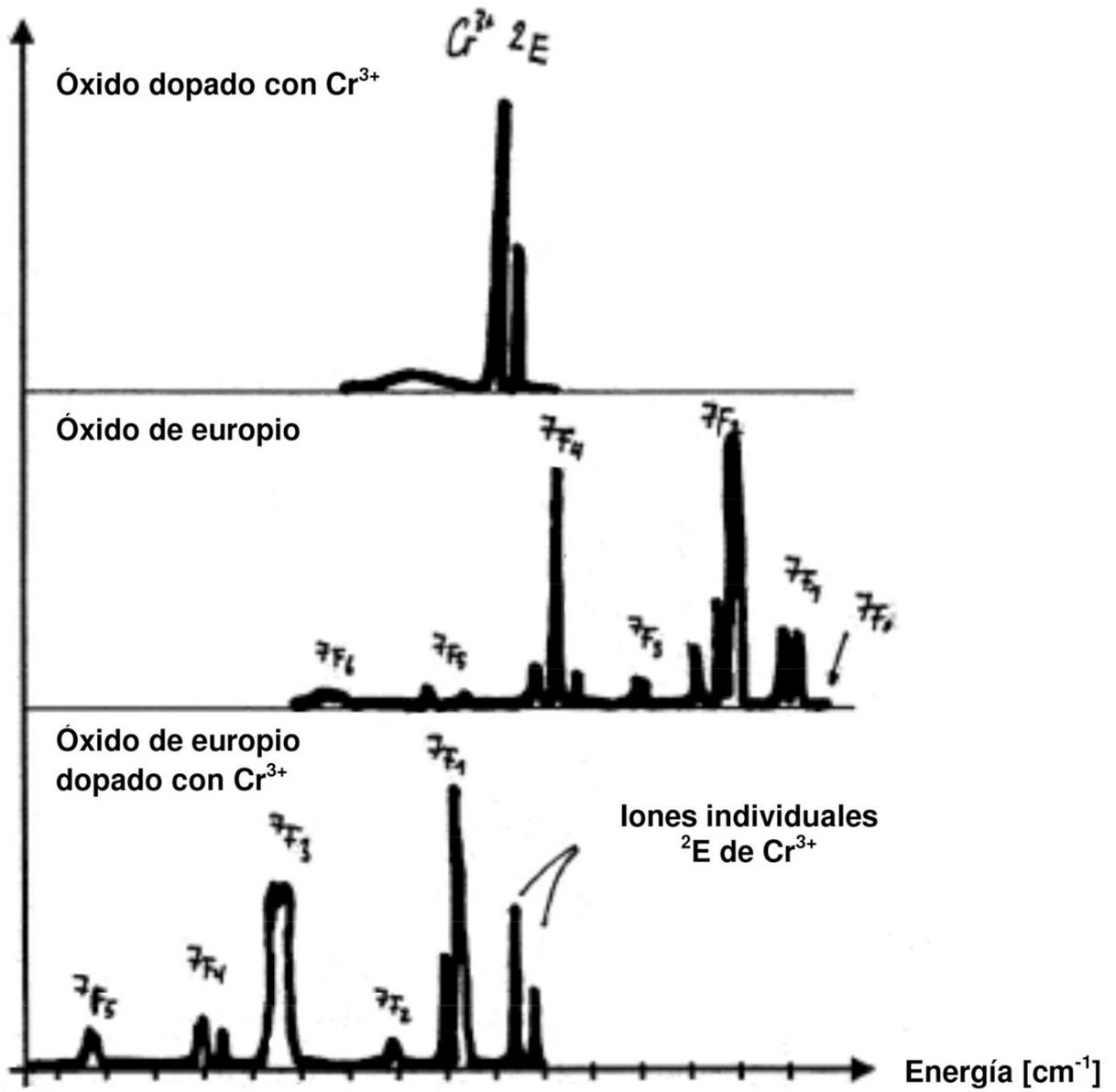


Fig. 4

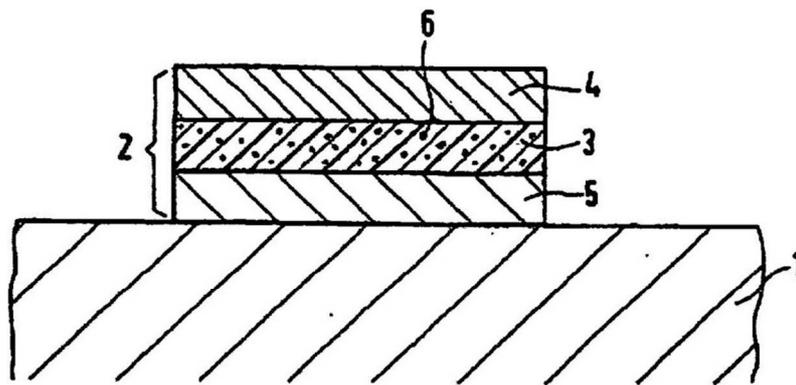


Fig. 5

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- DE 19804021 A1
 - EP 1370424 B1
 - WO 2005036478 A
- 10