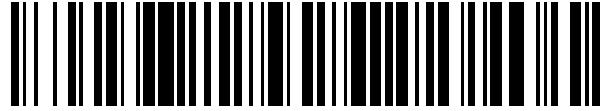


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 275**

51 Int. Cl.:

B42D 25/46

(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2017 PCT/EP2017/000879**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015016**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2017 E 17749604 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3487712**

54 Título: **Característica de seguridad y documento de valor**

30 Prioridad:

20.07.2016 DE 102016008804

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

23.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KECHT, JOHANN

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 795 275 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 y documento de valor

- 5 La invención se refiere a una característica de seguridad para proteger documentos de valor, que comprende una sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, y una sustancia estabilizante de la sustancia característica. La invención se refiere además a un documento de valor que presenta la característica de seguridad. En el estado de la técnica se describen numerosas posibilidades para la protección de sustancias características inorgánicas inestables. De la Patente DE 102004063217 A1 y la Patente DE 102009056634 A1 se conoce el revestimiento de la sustancia característica inorgánica inestable con una envoltura estabilizante. No obstante, el paso de procedimiento adicional de la envoltura es técnicamente complejo y no se puede aplicar a todas las sustancias características. Por ejemplo, de este modo no se puede obtener una protección para sustancias características que son destruidas por el proceso de revestimiento.
- 10
- 15 Además, de la Patente DE 102014011383 A1, que describe una característica de seguridad según el preámbulo de la reivindicación 1, se conocen sustancias características a base de sustancias luminiscentes inorgánicas inestables y su protección mediante capas de adhesivo reticuladas tridimensionalmente en documentos de valor. No obstante, en este caso la protección también tiene lugar mediante un tipo de envoltura.
- 20 El objetivo de la invención consiste en proporcionar una característica de seguridad mejorada para proteger documentos de valor y un documento de valor dotado de una característica de seguridad de este tipo.

Este objetivo se consigue mediante las combinaciones de características definidas en las reivindicaciones principales. Los modos de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes.

25 Resúmen de la invención

1. (Primer aspecto de la invención) Característica de seguridad para proteger documentos de valor, que comprende una sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, y un componente estabilizante que comprende una sustancia estabilizante de la sustancia característica, que presenta como mínimo la misma solubilidad en agua que la sustancia característica a proteger y en caso de descomposición libera iones que coinciden como mínimo en parte con los iones de la sustancia característica. Preferentemente, para el componente estabilizante se utiliza únicamente una sustancia estabilizante de la sustancia característica. En este caso, el componente estabilizante y la sustancia estabilizante son idénticos. En modos de realización alternativos se utiliza una mezcla de diferentes sustancias como componente estabilizante.
- 30
2. (Realización preferente) Característica de seguridad, según el párrafo 1, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica es una sal formada por cationes y aniones (es decir, un compuesto iónico), preferentemente una sal inorgánica.
- 40 En un modo de realización preferente, la sustancia estabilizante de la sustancia característica se diferencia de la sustancia característica en su composición química. La característica de seguridad comprende preferentemente una mezcla de una sustancia característica inorgánica en polvo, químicamente inestable, y una sustancia estabilizante de la sustancia característica, también en polvo. Alternativamente, en lugar de una mezcla de polvos también se pueden utilizar formas de combinación complicadas como, por ejemplo, aglomerados de la sustancia característica inestable y la sustancia estabilizante de la sustancia característica.
- 45
3. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 o 2, tal que la sustancia característica es parcialmente soluble en agua, es decir, que la solubilidad en agua a 20 °C es superior a 2 mg por litro de agua, preferentemente superior a 5 mg por litro de agua, de forma especialmente preferente superior a 20 mg por litro de agua, y dado el caso, es inestable frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases.
- 50
4. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 3, tal que la sustancia característica es inestable frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases y la inestabilidad frente a soluciones acuosas de ácidos y bases está definida según los siguientes ensayos (a) o (b), y la sustancia estabilizante de la sustancia característica tiene como mínimo la misma inestabilidad frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases: ensayo (a) relativo a una sustancia característica inestable frente a soluciones acuosas de ácidos: un sustrato de papel que contiene 10 mg de sustancia característica o está revestido con la sustancia característica, se sumerge durante 40 minutos a temperatura ambiente en 1 litro de una solución de ácido clorhídrico 0,5 molar, tal que debe perderse como mínimo el 25 %, preferentemente como mínimo el 50 %, de forma especialmente preferente como mínimo el 90 % de la señal característica o la intensidad característica; ensayo (b), relativo a una sustancia característica inestable frente a soluciones acuosas de bases: un sustrato de papel que contiene 10 mg de sustancia característica o está revestido con la sustancia característica, se sumerge durante 40 minutos a temperatura ambiente en 1 litro de una solución de NaOH 0,5 molar, tal que debe perderse como mínimo el 25 %, preferentemente como mínimo el 50 %, de forma especialmente preferente como mínimo el 90 % de la señal característica o la intensidad característica.
- 55
- 60
- 65

- 5 4A. (Realización preferente) Característica de seguridad, según una cualquiera de los párrafos 1 a 3, tal que la combinación de la sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, y la sustancia estabilizante de la sustancia característica es estable frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases y la estabilidad frente a soluciones acuosas de ácidos y bases está definida según los siguientes ensayos (c), (d) o (e):
- 10 Ensayo (c), relativo a una sustancia característica inestable frente a soluciones acuosas de ácidos: un sustrato de papel que contiene 10 mg de la sustancia característica o está revestido con la sustancia característica se sumerge durante 40 minutos a temperatura ambiente en 1 litro de una solución de ácido clorhídrico 0,5 molar, pudiéndose perder como máximo el 20 %, preferentemente como máximo el 10 %, de forma especialmente preferente como máximo el 5 % de la señal característica o de la intensidad característica;
- 15 Ensayo (d), relativo a una sustancia característica inestable frente a soluciones acuosas de bases: un sustrato de papel que contiene 10 mg de la sustancia característica o está revestido con la sustancia característica se sumerge durante 40 minutos a temperatura ambiente en 1 litro de una solución de NaOH 0,5 molar, pudiéndose perder como máximo el 20 %, preferentemente como máximo el 10 %, de forma especialmente preferente como máximo el 5 % de la señal característica o de la intensidad característica;
- 20 Ensayo (e), relativo a una sustancia característica inestable frente al agua: un sustrato de papel que contiene 10 mg de la sustancia característica o está revestido con la sustancia característica se sumerge durante 10 h a temperatura ambiente en 1 litro de agua, pudiéndose perder como máximo el 20 %, preferentemente como máximo el 10 %, de forma especialmente preferente como máximo el 5 % de la señal característica o de la intensidad característica.
- 25 4B. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 3A, tal que en la combinación de la sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, y la sustancia estabilizante de la sustancia característica en agua a temperatura ambiente, de la sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, a pesar de su solubilidad superior a 2 mg/l, se pueden disolver menos de 2 mg/l, preferentemente menos de 1 mg/l.
- 30 5. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 4, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica es químicamente inestable frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases o presenta en agua una solubilidad como mínimo un 50 % más elevada, más preferentemente una solubilidad como mínimo un 100 % más elevada, de forma especialmente preferente una solubilidad como mínimo un 1000 % más elevada que la sustancia característica.
- 35 6. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 5, tal que la sustancia característica es una sustancia luminiscente, una sustancia electroluminiscente, una sustancia magnética o un absorbedor de NIR. Preferentemente, la sustancia estabilizante de la sustancia característica es una sustancia no luminiscente. En el caso de que la sustancia característica sea una sustancia luminiscente, para la sustancia estabilizante de la sustancia característica, preferentemente para las mismas condiciones de excitación, se genera una intensidad de luminiscencia inferior al 10 %, en particular inferior al 1 % de la intensidad de luminiscencia de la sustancia característica.
- 40 7. (Realización preferente) Característica de seguridad, según el párrafo 6, tal que la sustancia característica es una sustancia luminiscente que se basa en una red huésped inorgánica dopada con iones de tierras raras o iones de metales de transición.
- 45 8. (Realización preferente) Característica de seguridad, según el párrafo 6 o 7, tal que la sustancia característica luminiscente emite en el rango espectral infrarrojo, preferentemente en un rango de longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm.
- 50 8A. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 6 a 8, tal que la sustancia característica no muestra esencialmente ninguna conversión ascendente, es decir, el porcentaje de intensidad de la emisión anti-Stokes es inferior al 10 % en relación al porcentaje de la intensidad de la emisión Stokes.
- 55 9. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 8, tal que la sustancia característica presenta un tamaño de grano (D99) inferior a 20 μm , preferentemente inferior a 12 μm , de forma especialmente preferente inferior a 5 μm . De forma adicionalmente preferente, las sustancias características, en particular las sustancias luminiscentes, presentan un tamaño de grano (D99) superior a 1 μm , de forma especialmente preferente superior a 2 μm .
- 60 10. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 9, tal que el componente estabilizante presenta como máximo el mismo tamaño de grano D99 que la sustancia característica, preferentemente un tamaño de grano que es como mínimo un 10 %, preferentemente como mínimo un 20 %, de forma especialmente preferente como mínimo un 50 % inferior que el tamaño de grano D99 de la sustancia característica.
- 65 11. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 10, tal que la

sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, como cationes contiene cationes alcalinos y/o alcalinotérreos.

5 12. (Realización preferente) Característica de seguridad, según el párrafo 11, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica como cationes contiene cationes alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente los mismos cationes alcalinos y/o alcalinotérreos que la sustancia característica.

10 13. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 12, tal que la sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, como aniones contiene sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estanatos o silicatos.

15 14. (Realización preferente) Característica de seguridad, según el párrafo 13, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica como aniones contiene sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estanatos o silicatos, preferentemente los mismos aniones que la sustancia característica.

20 15. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 14, tal que la sustancia estabilizante está presente en relación a la sustancia característica en una proporción en peso de como mínimo 0,5 a 1, preferentemente de como mínimo 1 a 1, adicionalmente preferente de como mínimo 2 a 1, de forma especialmente preferente de como mínimo 10 a 1.

25 16. (Realización preferente) Característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 15, tal que la superficie de partícula de la sustancia estabilizante en relación a la superficie de partícula de la sustancia característica en la característica de seguridad es de como mínimo 0,5 a 1, preferentemente de como mínimo 1 a 1, adicionalmente preferente de como mínimo 10 a 1, de forma especialmente preferente de como mínimo 100 a 1.

30 17. (Segundo aspecto de la invención) Documento de valor, en particular un billete, que comprende la característica de seguridad, según cualquiera de los párrafos 1 a 16.

35 18. (Realización preferente) Documento de valor, según el párrafo 17, tal que el documento de valor se basa en un sustrato de papel y la característica de seguridad está añadida a la masa de papel, preferentemente distribuida de forma homogénea en el sustrato de papel.

40 19. (Realización preferente) Documento de valor, según el párrafo 17, tal que la característica de seguridad está ubicada de forma localizada en un lugar determinado del documento de valor, por ejemplo, mediante integración en un elemento de seguridad determinado como, por ejemplo, una fibrilla coloreada, un hilo de seguridad, una tira de seguridad o un parche de seguridad, o mediante impresión del documento de valor con una tinta de impresión que contiene la característica de seguridad.

45 Descripción detallada de los modos de realización preferentes

50 Documentos de valor en el marco de la invención son objetos como billetes, cheques, acciones, vales, documentos de identidad, pasaportes, tarjetas de crédito, certificados y otros documentos, etiquetas, sellos y objetos a proteger como, por ejemplo, joyas, productos cosméticos, CD, embalajes, botellas, frascos y similares. El sustrato del documento de valor no debe ser necesariamente un sustrato de papel, podría ser, en particular, un sustrato de plástico o un sustrato que presenta tanto componentes de papel como también componentes de plástico.

55 Una sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, por ejemplo, una sustancia luminiscente, en estado no protegido, es inestable frente a ácidos y/o bases y/o presenta una solubilidad en agua no despreciable. No obstante, mediante combinación con un componente estabilizante que comprende como mínimo una sustancia estabilizante de la sustancia característica se puede solventar total o parcialmente la inestabilidad para obtener una característica de seguridad con estabilidad suficiente para la utilización en documentos de valor, por ejemplo, billetes. Esto se consigue si la sustancia estabilizante presenta una solubilidad similar o una solubilidad superior que la sustancia característica a proteger y cuando se descompone libera iones que coinciden total o parcialmente con los iones de la sustancia característica. Un aumento de la concentración de iones adecuados en la cercanía de la sustancia característica reduce o evita su disolución. Este efecto se debe a la saturación del medio circundante y a la influencia de la reacción de equilibrio en base al producto de solubilidad válido para la descomposición de la sustancia característica respectiva. Mediante la selección adecuada, por ejemplo, del tipo de sustancia, la solubilidad, el tamaño de grano y la cantidad de sustancia adicional estabilizante se pueden utilizar sustancias características inestables para las características de seguridad según la invención, que como sustancia pura no serían adecuadas para la utilización en documentos de valor, por ejemplo, billetes.

60 La presente invención se caracteriza además por que se consiguen características de seguridad estabilizadas completamente sin envoltura adicional.

65 Las sustancias características inorgánicas, químicamente inestables, se pueden basar, por ejemplo, en sustancias luminiscentes, sustancias magnéticas o absorbedores de NIR. Entre las sustancias luminiscentes se encuentran, en

particular, sustancias fotoluminiscentes, sustancias electroluminiscentes, conversores ascendentes y conversores descendentes. Como sustancias características inorgánicas, químicamente inestables, se prefieren sustancias luminiscentes, en particular sustancias luminiscentes a base de redes huésped inorgánicas dopadas con iones de tierras raras o con iones de metales de transición. Las sustancias luminiscentes presentan preferentemente emisiones de luminiscencia en el rango espectral infrarrojo de 700 nm a 3000 nm.

Según un modo de realización preferente, las sustancias luminiscentes esencialmente no muestran conversión ascendente, es decir, el porcentaje de la intensidad de la emisión anti-Stokes es inferior al, preferentemente inferior al 1 %, de forma especialmente preferente inferior al 0,1 % en relación al porcentaje de la intensidad de la emisión Stokes.

Según un modo de realización preferente adicional, las sustancias características, en particular las sustancias luminiscentes, presentan un tamaño de grano (D99) inferior a 20 μm , preferentemente inferior a 12 μm , de forma especialmente preferente inferior a 5 μm . En este contexto, el valor "D99" describe el diámetro de partícula para el cual el 99 % de todas las partículas tienen un volumen más pequeño y es una magnitud de medida habitual para valorar los tamaños de grano de partícula.

Según un modo de realización preferente adicional, las sustancias características, en particular las sustancias luminiscentes, presentan un tamaño de grano (D99) superior a 2 μm .

Según un modo de realización preferente, las "sustancias características químicamente inestables" son sustancias características que presentan una solubilidad en agua marcada, es decir, la solubilidad en agua (a 20 °C) es superior a 2 mg por litro de agua, preferentemente superior a 5 mg por litro de agua, de forma especialmente preferente superior a 20 mg por litro de agua. Dichas sustancias características solo son parcialmente aptas para la utilización de forma no protegida. Por ejemplo, un billete individual con una impresión de seguridad con un tamaño de 2 cm^2 , en el caso de una pigmentación del 15 % de la tinta de impresión con la sustancia característica y de un peso por superficie de la impresión de 2 g/m^2 , contiene aproximadamente 0,06 mg del pigmento de seguridad utilizado. Es decir que, incluso para una solubilidad reducida de solo 2 mg por litro, sería posible disolver completamente por contacto con un litro de agua el contenido de pigmento total de un fajo de más de 30 billetes. Contactos con cantidades de agua mayores se producen, por ejemplo, mediante el lavado no intencionado de billetes en la lavadora. Incluso en caso de contacto con una cantidad inferior de agua, por ejemplo, lluvia, humedad del agua o sudor de los dedos, se pueden destruir total o parcialmente sustancias características inestables.

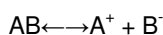
Además, las sustancias características con una solubilidad en agua marcada muestran en caso normal una inestabilidad especialmente elevada frente a ácidos y bases acuosos. La solubilidad de dichas sustancias características se puede aumentar parcialmente en órdenes de magnitud mediante un cambio del valor de pH. En este caso, las características de seguridad según la invención también pueden reducir la destrucción de billetes en la sustancia característica inestable. Ejemplos de contactos no intencionados de documentos de valor con soluciones ácidas o básicas acuosas son, por ejemplo, contacto con sudor, detergentes, jabones, alimentos o con componentes químicos durante el procesamiento, por ejemplo, tintas de impresión o ácidos minerales.

Según la presente invención se proporciona una característica de seguridad mejorada mezclando una sustancia característica presente preferentemente en forma de polvo con como mínimo una sustancia adicional presente preferentemente en forma de polvo como componente estabilizante, protegiéndola de este modo frente a influencias dañinas por agua o ácidos y bases acuosos. De este modo, el componente estabilizante estabiliza la sustancia característica. En ausencia del componente estabilizante adicional, la sustancia característica forma una característica de seguridad inestable, es decir, es inestable frente a agua, ácidos o bases. En presencia del componente estabilizante adicional, la sustancia característica forma una característica de seguridad con una estabilidad considerablemente mejorada frente a agua, ácidos o bases bajo las mismas condiciones de ensayo.

El componente estabilizante es como mínimo una sustancia que presenta una solubilidad en agua similar o mayor que la sustancia característica a proteger, en particular una inestabilidad similar o mayor frente a ácidos o bases. De este modo se consigue que el componente estabilizante se disuelva antes o al mismo tiempo que la sustancia característica. Si el componente estabilizante se elige de forma adecuada, su disolución aumenta la concentración local de aquellos iones que también están implicados en el proceso de disolución de la sustancia característica. De este modo, la ley de acción de masas o el producto de solubilidad de la sustancia característica desplaza el equilibrio de la reacción del proceso de disolución a favor de la sustancia característica. De este modo, la sustancia característica se disuelve más lentamente o deja de disolverse por completo. Mediante adaptaciones adicionales, por ejemplo, de la cantidad y del tamaño de grano del componente estabilizante se puede aumentar aún más esta influencia. Esto depende de la cinética mejorada del proceso de disolución en caso de una superficie mayor.

El siguiente ejemplo ficticio sirve para una mejor comprensión de la presente invención:

La disolución de una sustancia característica AB seleccionada aleatoriamente se muestra mediante la siguiente reacción de equilibrio, en la que las dos flechas representan la reacción directa y la inversa:



ES 2 795 275 T3

El producto de solubilidad ficticio de la sustancia característica anterior es, por ejemplo:

$$K_L = [A][B] = 9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

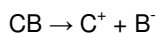
5

Si solo está presente la sustancia AB y se disuelve, entonces es válido que "cantidad AB disuelta" = $[A] = [B]$ y por tanto $[A]^2 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ así como $[A] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

10 Es decir que, en caso de un peso molar de la sustancia AB de 100 g/mol, en equilibrio se disuelven 300 mg de la sustancia en 1 litro de agua.

No obstante, si se añade un componente CB estabilizante soluble, la concentración $[B]$ aumenta fuertemente:

15



Debido a ello, se influencia el equilibrio al disolver AB.

20

Por esta razón, si la concentración $[B]$ se encuentra, por ejemplo, en $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$, de la sustancia AB ya solo se disuelven:

$$[A] = K_L/[B] = (9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{l}^2)/(3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

25

La solubilidad de la característica AB baja por tanto en un factor 100 en comparación con el caso sin el componente estabilizante adicional. El efecto se refuerza considerablemente, ya que la concentración puede estar fuertemente aumentada localmente, por ejemplo, dentro del sustrato de papel del billete y lleva más tiempo hasta que los iones se han distribuido de forma lo suficientemente amplia y se forma una concentración media global en toda la solución acuosa.

30

Según un modo de realización preferente, las sustancias características inorgánicas inestables son compuestos que contienen iones alcalinos o alcalinotérreos, es decir, por ejemplo, los elementos Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr o Ba. Estos elementos muestran frecuentemente una interacción débil con la red cristalina y forma por tanto frecuentemente sustancias con una solubilidad en agua marcada o una estabilidad química insuficiente frente a ácidos y bases.

35

El componente estabilizante es en este caso preferentemente un compuesto que también contiene iones alcalinos o alcalinotérreos. En particular se prefiere que el componente estabilizante contenga los mismos iones alcalinos o alcalinotérreos que la sustancia característica.

40

Según un modo de realización preferente adicional, las sustancias características inorgánicas inestables son compuestos que como aniones contienen sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estاناتos o silicatos, de forma especialmente preferente sulfatos o fosfatos. Dichos compuestos son frecuentemente inestables frente a cambios de valor de pH, ya que mediante protonación de los grupos aniónicos se influencia el equilibrio de solubilidad.

45

El componente estabilizante es en este caso preferentemente un compuesto inorgánico que como aniones también contiene sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estاناتos o silicatos, preferentemente sulfatos o fosfatos, y de forma especialmente preferente contiene de los aniones nombrados los mismos que la sustancia característica.

50

Según un modo de realización preferente adicional, las sustancias características inorgánicas inestables son compuestos que contienen simultáneamente iones alcalinos o alcalinotérreos y como aniones contienen sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estاناتos o silicatos, de forma especialmente preferente sulfatos o fosfatos.

55

Se prefiere que el componente estabilizante sea en este caso un compuesto que contenga o iones alcalinos o alcalinotérreos, o como aniones contenga sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estاناتos o silicatos, de forma especialmente preferente sulfatos o fosfatos. Se prefiere en particular que el componente estabilizante sea en este caso un compuesto que contenga tanto iones alcalinos o alcalinotérreos, como también como aniones sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estاناتos o silicatos, de forma especialmente preferente sulfatos o fosfatos.

60

Según un modo de realización preferente adicional, el componente estabilizante comprende varias sustancias estabilizantes. Por ejemplo, una primera sustancia estabilizante que contenga iones alcalinos o alcalinotérreos, y una segunda sustancia estabilizante que como aniones contenga sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estاناتos o silicatos, de forma especialmente preferente sulfatos o fosfatos.

65

5 Debe mencionarse que también existen varios compuestos estables que se componen de los cationes y aniones preferentes mencionados. Por ejemplo, si bien los compuestos LiNbO_3 , KTiOPO_4 o YPO_4 contienen metales alcalinos y/o grupos fosfato, no obstante, no son marcadamente solubles en agua sin la ayuda de aditivos adicionales, por ejemplo, fluoruros u otras sales, o sin ayuda de presión o temperatura elevadas. Es decir que los compuestos correspondientes se pueden utilizar en elementos de seguridad independientemente de un componente estabilizante, por ejemplo, en forma de sustancia fluorescente u otras sustancias características, y por tanto no forman parte de esta invención.

10 Según un modo de realización preferente, la sustancia característica es una sustancia luminiscente con una red huésped inorgánica con un dopaje con iones de tierras raras como emisor de luminiscencia. Este tipo de sustancias características ofrecen ventajas técnicas adicionales, por ejemplo, presentan líneas de emisión específicas, de bandas especialmente precisas, por lo cual se pueden utilizar de forma especialmente idónea para la codificación espectral de características de seguridad. No obstante, una desventaja técnica es que determinadas redes huésped, que son capaces de formar sustancias fluorescentes con espectros de emisión especialmente característicos, presentan una estabilidad muy mala y por tanto no se pueden utilizar como característica de seguridad sin estabilización adicional. Esta desventaja se puede solventar mediante las características de seguridad según la invención.

20 Según un modo de realización preferente adicional, la sustancia característica es una sustancia luminiscente con una red huésped inorgánica con un dopaje con iones de metales de transición como emisor de luminiscencia. Las sustancias características de este tipo ofrecen ventajas técnicas adicionales, por ejemplo, presentan espectros de luminiscencia característicos que no coinciden con los de los compuestos dopados con tierras raras correspondientes. No obstante, una desventaja técnica es que determinadas redes huésped, que son capaces de formar sustancias fluorescentes con espectros de emisión especialmente característicos, presentan una estabilidad muy mala y por tanto no pueden utilizarse como característica de seguridad sin estabilización adicional. Esta desventaja puede solventarse mediante las características de seguridad según la invención.

30 Puesto que el componente estabilizante debe disolverse en lugar de la sustancia característica, debe estar presente en cantidad suficiente. El componente estabilizante está presente en relación a la sustancia característica en la característica de seguridad en una proporción en peso de como mínimo 0,5:1, preferentemente como mínimo 1:1, de forma adicionalmente preferente como mínimo 2:1, de forma especialmente preferente como mínimo 10:1.

35 La velocidad con la cual los iones se liberan a la solución circundante depende, en caso de una solubilidad similar, ante todo de la superficie libre disponible de las partículas, es decir, tanto la cantidad como también el tamaño de grano de las partículas desempeñan un papel. La superficie de partícula del componente estabilizante en relación a la superficie de partícula de la sustancia característica en la característica de seguridad es de como mínimo 0,5:1, preferentemente como mínimo 1:1, de forma adicionalmente preferente como mínimo 10:1, de forma especialmente preferente como mínimo 100:1.

40 Según un modo de realización preferente, el componente estabilizante y la sustancia característica presentan un tamaño de grano esencialmente igual, es decir, el tamaño de grano de ambas sustancias se diferencia en menos del 10 %.

45 Según un modo de realización preferente adicional, el componente estabilizante y la sustancia característica presentan tamaños de grano considerablemente diferentes, es decir, el componente estabilizante presenta un tamaño de grano que es como mínimo un 10 %, preferentemente como mínimo un 20 %, de forma especialmente preferente como mínimo un 50 % inferior que el tamaño de grano de la sustancia característica.

50 Según un modo de realización preferente, el componente estabilizante y la sustancia característica presentan una solubilidad esencialmente igual, es decir, la solubilidad de ambas sustancias se diferencia en menos del 10 %.

55 Según un modo de realización preferente adicional, el componente estabilizante presenta una solubilidad mayor que la sustancia característica, preferentemente una solubilidad un 50 % mayor, de forma adicionalmente preferente una solubilidad un 100 % mayor, de forma especialmente preferente una solubilidad un 1000 % mayor que la sustancia característica.

60 Según un modo de realización preferente, las características de seguridad según la invención se añaden a la masa de papel y están distribuidas de forma homogénea en el papel del documento de valor.

Según un modo de realización preferente adicional, las características de seguridad según la invención se aplican de forma localizada en determinados puntos del documento de valor, por ejemplo, mediante inclusión en determinados elementos de seguridad como fibrillas coloreadas, hilos de seguridad u hologramas o mediante impresión del documento de valor con barnices de impresión que contienen la característica de seguridad.

65 Según un modo de realización preferente, la característica de seguridad contiene, además de la sustancia

característica inestable y el componente estabilizante, también otras sustancias, por ejemplo, sustancias características (estables) adicionales o componentes (no estabilizantes) adicionales.

La invención se describe a continuación en detalle en base a ejemplos de realización especiales.

Ejemplo 1:

Como sustancia característica se utiliza $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Yb,Er}$, una sustancia fluorescente excitable con radiación infrarroja de la longitud de onda 980 nm, que emite luminiscencia en el rango de 1500 nm a 1600 nm. El tamaño de grano (D99) es de 5 μm . No obstante, debido a la solubilidad en agua de 20 mg/l y su inestabilidad frente a ácidos acuosos, la sustancia característica no protegida no es adecuada para proteger documentos de valor. Si la sustancia característica no protegida se integra como característica de seguridad en un elemento de seguridad como, por ejemplo, una fibrilla coloreada, esta puede destruirse mediante humedad o soluciones ácidas que penetren en la fibrilla coloreada.

Sin embargo, mediante combinación de la sustancia característica con un componente estabilizante se puede generar una característica de seguridad con propiedades ventajosas.

Como componente estabilizante se utiliza $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. En comparación con $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, presenta una solubilidad con un valor de aproximadamente el doble y durante la disolución libera iones de calcio que evitan la disolución del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. El tamaño de grano es de 2 μm , y la proporción en peso de la mezcla $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2/\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ es de 2:1. De este modo, la superficie de la partícula de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ en la característica de seguridad es considerablemente mayor que la de la partícula de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Si se generan elementos de seguridad como, por ejemplo, fibrillas coloreadas a partir de la sustancia característica con el componente estabilizante, entonces, en comparación con fibrillas coloreadas con la sustancia característica pura, muestran una estabilidad considerablemente superior frente a la humedad y a soluciones acuosas de ácidos.

Si se trata, por ejemplo, una hoja que contiene fibrillas coloreadas con la sustancia característica pura de forma análoga al ensayo (c) con una solución de ácido clorhídrico, entonces se reduce la intensidad de luminiscencia de las fibrillas en más del 50 %. Por el contrario, si se utilizan fibrillas coloreadas que contienen la sustancia característica con el componente estabilizante, la intensidad de luminiscencia se reduce en menos del 10 %. La reducción de la intensidad de la luminiscencia en caso de contacto con agua y base, de forma análoga al ensayo (d) y el ensayo (e), también es inferior al 10 %.

Ejemplo 2:

Como sustancia característica se utiliza $\text{BaSO}_4:\text{Mn}^{6+}$, una sustancia fluorescente que muestra una amplia luminiscencia en el rango infrarrojo de 900 nm a 1300 nm para una excitación con luz con una longitud de onda de 550 nm. El tamaño de grano (D99) es de 3 μm . En comparación con la sustancia característica del ejemplo 1, la solubilidad en agua es considerablemente inferior, con 2,5 mg/l, aunque la solubilidad es lo suficientemente elevada como para ser una desventaja en caso de contacto directo con una gran cantidad de agua (por ejemplo, en caso de integración directa en la masa de papel o si el documento de valor cae al agua) o en caso de contacto directo con ácidos y bases acuosas.

Como componente estabilizante se utiliza SrSO_4 , que presenta una solubilidad considerablemente superior de 132 mg/l y durante la disolución libera iones sulfatos que evitan la disolución de BaSO_4 . El tamaño de grano también es de 3 μm . La proporción en peso de la mezcla $\text{SrSO}_4:\text{BaSO}_4$ en la característica de seguridad es de 3:1. Si se utiliza la característica de seguridad para proteger documentos de valor, por ejemplo, mediante integración directa en la masa de papel durante la fabricación de papel o mediante impresión del papel de valor, esta muestra una estabilidad considerablemente mayor frente a agua o ácidos y bases acuosas que la sustancia característica pura.

Si se trata, por ejemplo, una hoja que contiene la sustancia característica pura de forma análoga al ensayo (c) con una solución de ácido clorhídrico, entonces se reduce la intensidad de luminiscencia de la hoja en más del 25 %. Por el contrario, si se utiliza la sustancia característica junto con el componente estabilizante, la intensidad de luminiscencia se reduce en menos del 5 %. La reducción de la intensidad de la luminiscencia en caso de contacto con agua y base, de forma análoga al ensayo (d) y el ensayo (e), también es inferior al 5 %.

Ejemplo 3:

Como sustancia característica se utiliza $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Cr}^{5+}$, una sustancia fluorescente que muestra una amplia luminiscencia en el rango infrarrojo de 900 a 1300 para una excitación con luz con una longitud de onda de 550 nm. El tamaño de grano (D99) es de 5 μm . La solubilidad en agua es de 390 mg/l y la sustancia característica es inestable frente a ácidos acuosos. Si se integra la sustancia característica no protegida, por ejemplo, en un barniz de impresión hidrófoba y se imprime sobre un documento de valor, entonces la sustancia característica está protegida

en un comienzo por el barniz de impresión endurecido. Con el paso del tiempo o debido a signos de desgaste aparecen microfisuras o imperfecciones similares en la impresión que conducen a que la humedad (o ácidos y bases acuosos) alcancen la sustancia característica y puedan destruirla.

5 Como componente estabilizante se utiliza Li_3PO_4 , que presenta esencialmente la misma solubilidad que la sustancia característica. El tamaño de grano es de $2\ \mu\text{m}$ y la proporción en peso de componente estabilizante y sustancia característica en la característica de seguridad es de 10:1. Debido a la cantidad considerablemente superior y al tamaño de grano inferior, el Li_3PO_4 del componente estabilizante se disuelve de forma considerablemente más rápida y satura el entorno circundante con iones litio y iones fosfato, lo que evita una disolución de la sustancia característica.

10 Si la característica de seguridad se integra en un barniz de impresión y con esta se imprime un documento de valor, la impresión muestra una estabilidad considerablemente superior frente a la humedad que penetra o a ácidos y bases acuosos que una impresión con la sustancia característica pura.

15 Si se trata, por ejemplo, una impresión que contiene la sustancia característica pura de forma análoga al ensayo (c) con una solución de ácido clorhídrico, entonces se reduce la intensidad de luminiscencia de la impresión en más del 50 %. Por el contrario, si se utiliza la sustancia característica junto con el componente estabilizante, la intensidad de luminiscencia se reduce en menos del 10 %. La reducción de la intensidad de la luminiscencia en caso de contacto con agua y base, de forma análoga al ensayo (d) y el ensayo (e), también es inferior al 10 %.

20

REIVINDICACIONES

1. Característica de seguridad para proteger documentos de valor, que comprende una sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, **caracterizada por que** la característica de seguridad comprende además: un componente estabilizante que comprende una sustancia estabilizante de la sustancia característica, que en agua presenta como mínimo la misma solubilidad que la sustancia característica a proteger y en caso de descomposición libera iones que coinciden como mínimo en parte con los iones de la sustancia característica.
2. Característica de seguridad, según la reivindicación 1, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica es una sal formada por cationes y aniones, de forma especialmente preferente una sal inorgánica.
3. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, tal que la sustancia característica es parcialmente soluble en agua, es decir, que la solubilidad en agua a 20 °C es superior a 2 mg por litro de agua, preferentemente superior a 5 mg por litro de agua, de forma especialmente preferente superior a 20 mg por litro de agua, y dado el caso, es inestable frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases.
4. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, tal que la sustancia característica es inestable frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases y la inestabilidad frente a soluciones acuosas de ácidos y bases está definida según los siguientes ensayos (a) o (b) y la sustancia estabilizante de la sustancia característica presenta como mínimo la misma inestabilidad frente a soluciones de ácidos y/o bases:
- Ensayo (a), relativo a una sustancia característica inestable frente a soluciones acuosas de ácidos: un sustrato de papel que contiene 10 mg de la sustancia característica o está revestido con la sustancia característica se sumerge durante 40 minutos a temperatura ambiente en 1 litro de una solución de ácido clorhídrico 0,5 molar, debiendo perderse como mínimo el 25 %, de forma preferente como mínimo el 50 %, de forma especialmente preferente como mínimo el 90 % de la señal característica o de la intensidad característica;
- Ensayo (b), relativo a una sustancia característica inestable frente a soluciones acuosas de bases: un sustrato de papel que contiene 10 mg de la sustancia característica o está revestido con la sustancia característica se sumerge durante 40 minutos a temperatura ambiente en 1 litro de una solución de NaOH 0,5 molar, debiendo perderse como mínimo el 25 %, de forma preferente como mínimo el 50 %, de forma especialmente preferente como mínimo el 90 % de la señal característica o de la intensidad característica;
5. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica es químicamente inestable frente a soluciones acuosas de ácidos y/o bases o presenta en agua una solubilidad como mínimo un 50 % más elevada, más preferentemente una solubilidad como mínimo un 100 % más elevada, de forma especialmente preferente una solubilidad como mínimo un 1000 % más elevada que la sustancia característica.
6. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, tal que la sustancia característica es una sustancia luminiscente, una sustancia electroluminiscente, una sustancia magnética o un absorbedor de NIR.
7. Característica de seguridad, según la reivindicación 6, tal que la sustancia característica es una sustancia luminiscente que se basa en una red huésped inorgánica dopada con iones de tierras raras o iones de metales de transición.
8. Característica de seguridad, según las reivindicaciones 6 o 7, tal que la sustancia característica luminiscente emite en el rango espectral infrarrojo, preferentemente en un rango de longitudes de onda de 700 nm a 3000 nm.
9. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, tal que la sustancia característica presenta un tamaño de grano (D99) inferior a 20 µm, preferentemente inferior a 12 µm, de forma especialmente preferente inferior a 5 µm.
10. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, tal que el componente estabilizante presenta como máximo el mismo tamaño de grano D99 que la sustancia característica, preferentemente un tamaño de grano que es como mínimo un 10 %, preferentemente como mínimo un 20 %, de forma especialmente preferente como mínimo un 50 % inferior que el tamaño de grano D99 de la sustancia característica.
11. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, tal que la sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, como cationes contiene cationes alcalinos y/o alcalinotérreos.
12. Característica de seguridad, según la reivindicación 11, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica como cationes contiene cationes alcalinos y/o alcalinotérreos, preferentemente los mismos cationes alcalinos y/o alcalinotérreos que la sustancia característica.
13. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, tal que la sustancia característica inorgánica, químicamente inestable, como aniones contiene sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos,

titanatos, estanatos o silicatos.

5 14. Característica de seguridad, según la reivindicación 13, tal que la sustancia estabilizante de la sustancia característica como aniones contiene sulfatos, fosfatos, wolframatos, molibdatos, cromatos, titanatos, estanatos o silicatos, preferentemente los mismos aniones que la sustancia característica.

10 15. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, tal que la sustancia estabilizante está presente en relación a la sustancia característica en una proporción en peso de como mínimo 0,5 a 1, preferentemente de como mínimo 1 a 1, adicionalmente preferente de como mínimo 2 a 1, de forma especialmente preferente de como mínimo 10 a 1.

15 16. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, tal que la superficie de partícula de la sustancia estabilizante en relación a la superficie de partícula de la sustancia característica en la característica de seguridad es de como mínimo 0,5 a 1, preferentemente de como mínimo 1 a 1, adicionalmente preferente de como mínimo 10 a 1, de forma especialmente preferente de como mínimo 100 a 1.

17. Documento de valor, en particular un billete, que comprende una característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

20 18. Documento de valor, según la reivindicación 17, tal que el documento de valor se basa en un sustrato de papel y la característica de seguridad está añadida a la masa de papel, preferentemente distribuida de forma homogénea en el sustrato de papel.

25 19. Documento de valor, según la reivindicación 17, tal que la característica de seguridad está ubicada de forma localizada en un lugar determinado del documento de valor, por ejemplo, mediante integración en un elemento de seguridad determinado como, por ejemplo, una fibrilla coloreada, un hilo de seguridad, una tira de seguridad o un parche de seguridad, o mediante impresión del documento de valor con una tinta de impresión que contiene la característica de seguridad.

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 102004063217 A1
- DE 102014011383 A1
- DE 102009056634 A1

10