(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 978 942**

(51) Int. Cl.:

C09K 11/56 (2006.01)
B42D 25/29 (2014.01)
B42D 25/30 (2014.01)
G07D 7/1205 (2006.01)
B42D 25/382 (2014.01)
B42D 25/387 (2014.01)
C09K 11/58 (2006.01)
C09K 11/60 (2006.01)
G07D 7/202 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2021 PCT/EP2021/060869**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2021 WO21219568**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2021 E 21726331 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 4143272**

(54) Título: **Elemento de seguridad y procedimiento para su detección, así como documento de seguridad o de valor**

(30) Prioridad:

27.04.2020 DE 102020111461

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2024

(73) Titular/es:

BUNDESDRUCKEREI GMBH (100.0%)
Kommandantenstraße 18
10969 Berlin, DE

(72) Inventor/es:

STARICK, DETLEF;
PAESCHKE, MANFRED;
PETERS, FLORIAN;
HEISE, ROLAND;
HAUSSMANN, GUIDO;
DEICHSEL, ANDREAS;
KOCH, MATTHIAS;
VOH, MONIKA;
RÖSLER, SVEN;
RÖSLER, SYLKE y
BOS, ADRIE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Elemento de seguridad y procedimiento para su detección, así como documento de seguridad o de valor

La presente invención se refiere en primer lugar a un elemento de seguridad para un documento de seguridad o de valor. El elemento de seguridad comprende una sustancia luminiscente de sulfuro de zinc que, por un lado, emite como electroluminóforo en la región del espectro del rojo intenso y, por otro lado, muestra un comportamiento de luminiscencia adicional. La invención se refiere además a un documento de seguridad y de valor, que puede ser, por ejemplo, un billete de banco o un pasaporte, un documento de identidad, un permiso de conducir o un sello postal. La invención también se refiere a un procedimiento para detectar y/o verificar el elemento de seguridad según la invención.

Las sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc se encuentran entre los materiales luminiscentes conocidos desde hace más tiempo y mejor investigados del mundo. Dependiendo de la composición concreta del material y de los detalles de la síntesis de la sustancia luminiscente, pueden presentar propiedades de luminiscencia completamente diferentes, lo que da lugar a una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos técnicos. Las sustancias luminiscentes de ZnS se han utilizado no sólo como fotoluminóforos (FL) eficaces, como catodoluminóforos (CRT) para tubos de imagen en blanco y negro y en color, o como pigmentos posluminiscentes (afterglow), sino también como electroluminóforos para pantallas o láminas de película delgada (TFEL) y de película gruesa (AC Powder Electoluminescence, ACPEL).

Las sustancias luminiscentes de ZnS en polvo capaces de electroluminiscencia suelen estar dopadas con cobre (Cu) y/o manganeso (Mn) y además suelen contener otros iones monovalentes o trivalentes que actúan de coactivadores, por ejemplo, los de los elementos Cl, Br, I y/o Al, que también pueden incorporarse a la matriz de ZnS. Cuando se excitan con tensión eléctrica alterna, emiten luz preferiblemente en la región del espectro del azul, verde o naranja, presentando estas sustancias luminiscentes según los datos bibliográficos en la mayoría de los casos una estructura cristalina preferiblemente cúbica (véase SHIONOYA, S.; YEN, W. M.: Phosphor Handbook. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999. págs. 581-621. - ISBN 0-8493-7560-6).

Para la producción de electroluminóforos de sulfuro de zinc convencionales para aplicaciones ACPEL, se proponen en la bibliografía especializada procedimientos de preparación de varias etapas, que pueden modificarse de diferentes maneras. Tales modificaciones también afectan, por ejemplo, a los procedimientos de síntesis, que se describen ampliamente en las memorias de patente EP 1 151 057 B1 y EP 3 083 882 B1, propuestos para la producción de polvos de ZnS electroluminiscentes de grano fino y, por tanto, aptos para imprimir. En principio, los procedimientos para producir pigmentos EL de sulfuro de zinc potentes se caracterizan por las etapas de proceso mencionadas a continuación:

1. mezcla intensiva de los materiales de partida para crear una mezcla lo más homogénea posible,
2. calcinación de la mezcla a temperaturas entre 800 °C y 1300 °C en una atmósfera de calcinación seleccionada (aire o nitrógeno o nitrógeno con un contenido de hidrógeno de hasta el 10 %),
3. molienda del material calcinado, y lavado con H_2O y/o ataque opcional con ácidos minerales diluidos,
4. dopado ulterior del material calcinado con una cantidad determinada de una fuente de Cu adecuada,
5. nueva calcinación (recocido) de la mezcla de materiales seca a temperaturas entre 200 °C y 900 °C,
6. nueva molienda y nuevo lavado del material calcinado, tratamiento del material calcinado con ácidos minerales y/o agentes complejantes para eliminar el sulfuro de cobre que se haya separado en la superficie,
7. recocido final del polvo de sustancia luminiscente de sulfuro de zinc a temperaturas inferiores a 500 °C y tamizado.

En este contexto, las etapas 3, 4 y 5 sirven principalmente para producir separaciones de Cu_xS en defectos de red y dislocaciones de la matriz de sulfuro de zinc, que, según el consenso en la bibliografía, son necesarias para una electroluminiscencia ACPEL eficaz de sustancias luminiscentes de ZnS en polvo.

La aplicación técnica convencional de electroluminóforos de sulfuro de zinc se realiza la mayoría de las veces en forma de, así llamadas, láminas electroluminiscentes, en las que las partículas de sustancia luminiscente están dispuestas en el sentido de una disposición de condensadores entre dos electrodos y capas aislantes. La electroluminiscencia de tales láminas EL se excita habitualmente por medio de campos eléctricos alternos que presentan tensiones de aproximadamente 110 V y frecuencias de aproximadamente 400 Hz.

Para aumentar la vida útil de las láminas, las partículas de sustancia luminiscente de sulfuro de zinc utilizadas para la producción de tales láminas electroluminiscentes se dotan la mayoría de las veces de capas delgadas que bloquean el vapor de agua y que pueden componerse, por ejemplo, de SiO_2, TiO_2, Al_2O_3 o de otros materiales adecuados. Este revestimiento, también denominado microencapsulación, se puede realizar, por ejemplo, valiéndose de

procedimientos como el Depósito Químico en Fase de Vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Ejemplos de aplicaciones para este tipo de láminas o lámparas electroluminiscentes son la iluminación de fondo de pantallas, elementos de iluminación y de señalización, como los empleados en aviones y vehículos de motor, en edificios o para la producción de instalaciones publicitarias.

En la bibliografía especializada no ha sido posible encontrar ninguna aplicación técnica con respecto a sustancias electroluminiscentes de sulfuro de zinc dopadas exclusivamente con cobre que emitan luz en la región del espectro del rojo intenso con máximos de emisión entre 580 nm y 780 nm. Se han descrito materiales electroluminiscentes de este tipo sobre todo en publicaciones científicas más antiguas (véanse KRÖGER, F. A.; DIKHOFF, J. A. M.: The Function of Oxygen in Zinc Sulfide Phosphors, en: J. Electrochem. Soc. vol. 99, 1952, págs. 144-154

– ISSN: 0013-4651; HOOGENSTRAATEN, W.: Electron Traps in Zinc-Sulfide Phosphors, en: Philips Res. Repts, vol. 13, 1958, págs. 515-693 – ISSN 0031-7918, así como GRASSER, R.; SCHARMANN, A.; WETZEL, G.: Thermolumineszenz von kubischem und hexagonalem ZnS/Cu, en: Z. Naturforsch., vol. 28a, 1973, nro. 12, págs. 1378-1379 – ISSN 0932-0784), pero también, por ejemplo, en el "Phosphor Handbook" citado anteriormente. Al evaluar esta bibliografía, queda claro que, ahora como antes, existe una gran incertidumbre en relación con la eficacia de este tipo de electroluminiscencia, así como en relación con los mecanismos y centros de radiación responsables.

El uso de electroluminóforos de ZnS en polvo para la protección contra la falsificación de documentos de seguridad y de valor, como, por ejemplo, billetes de banco, pasaportes, documentos de identidad, permisos de conducir, etc., se describió por primera vez en la memoria de patente EP 0 964 791 B1. En esta memoria de patente ya se partía de la disposición de los pigmentos electroluminiscentes de sulfuro de zinc necesarios sobre o dentro de la matriz de los respectivos documentos de seguridad por medio de las tecnologías de impresión habituales, como, por ejemplo, los correspondientes procedimientos de impresión por huecograbado, flexografía, *offset* o serigrafía, sin buscar en este contexto la estructura de condensador clásica convencional. Investigaciones posteriores demostraron que esto es posible y que la verificación de la autenticidad de los electroluminóforos así aplicados sobre o dentro de los documentos de seguridad o de valor puede lograrse además aproximando sin contacto el campo eléctrico alterno a los pigmentos luminiscentes (véanse los documentos EP 1 059 619 B1, EP 1 149 364 B1 y DE 10 2008 047 636 A1).

Sin embargo, en tal caso se necesitan campos alternos de alta tensión y frecuencia comparativamente alta, para garantizar una detección segura, estacionaria o, ventajosamente, de alta velocidad de las señales luminiscentes resultantes. Por otro lado, también se halló en este contexto que, mediante la combinación de pigmentos EL adecuados con, así llamados, elementos de desplazamiento de campo, puede conseguirse un aumento de la intensidad de campo local eficaz en la superficie de las partículas de sustancia luminiscente y, con ello, una reducción de la alta tensión externa impuesta sin contacto. Estas relaciones se describen exhaustivamente, por ejemplo, en las memorias de patente EP 1 631 461 B1 y EP 1 748 903 B1.

Una condición previa decisiva para la viabilidad técnica de elementos de seguridad electroluminiscentes aptos para la impresión y verificables de forma fiable puede considerarse la disponibilidad de sustancias luminiscentes de grano correspondientemente fino con alta intensidad de señal, alta resistencia al envejecimiento y, preferiblemente, un comportamiento de luminiscencia exclusivo. Tales electroluminóforos en polvo adecuados se divulgan, por ejemplo, en el documento EP 1 151 057 B1. En esta memoria de patente se presentan procedimientos para producir pigmentos EL que emiten azul y verde con una estructura de cristalita exclusivamente cúbica y tamaños medios de grano entre 2 µm y 5 µm o 5 µm y 15 µm, cuya idoneidad para la creación de elementos de seguridad imprimidos se ha podido demostrar.

Otras sustancias luminiscentes adecuadas para la creación por técnica de impresión de elementos de seguridad electroluminiscentes se describen en el documento EP 3 083 882 B1. Las sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc en polvo mencionadas en esta memoria de patente, además de su electroluminiscencia azul específica, muestran una fotoluminiscencia intensa, que por tanto puede detectarse por medio de sensores convencionales, que se caracteriza además por un característico cambio de color azul-verde de la emisión cuando varían las condiciones de excitación por UV.

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un elemento de seguridad adecuado para un documento de seguridad o de valor con un electroluminóforo de sulfuro de zinc que, en virtud de sus especiales propiedades de luminiscencia, se diferencie de manera exclusiva de los pigmentos EL utilizados en diferentes campos técnicos. El objetivo de la invención consiste además en proporcionar un procedimiento para detectar y/o verificar tal elemento de seguridad. También deberá proporcionarse un documento de seguridad o de valor correspondiente.

El objetivo mencionado se consigue mediante un elemento de seguridad según la reivindicación 1 adjunta, mediante un documento de seguridad o de valor según la reivindicación independiente 10 adjunta y mediante un procedimiento según la reivindicación independiente 11 adjunta.

A continuación, se definen en primer lugar algunos términos tal como se entienden en el sentido de la invención.

Se denomina luminiscencia la radiación electromagnética emitida por un sistema físico durante la transición de un estado excitado al estado fundamental. Por regla general, la luminiscencia se refiere a la conversión de radiación de mayor energía en radiación de menor energía (conversión descendente), denominándose desplazamiento de Stokes la diferencia entre la longitud de onda de la radiación absorbida y la longitud de onda de la radiación emitida. Dependiendo del carácter de la radiación excitante y de la región del espectro de la radiación electromagnética emitida, se distinguen diferentes tipos de luminiscencia (por ejemplo, fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, luminiscencia de rayos X, electroluminiscencia, etc.).

La luminiscencia anti-Stokes (conversión ascendente) es un caso especial de luminiscencia en donde, después de una estimulación o excitación previa, en caso dado inducida por infrarrojos (IR), de varias etapas, se produce una emisión en una región del espectro de mayor energía, por ejemplo, en la región de la luz visible.

La electroluminiscencia es una forma especial de luminiscencia en donde se excitan sólidos inorgánicos u orgánicos mediante la aplicación de campos eléctricos de tensión continua o alterna para emitir radiación electromagnética, por ejemplo, en la región del espectro visible. En la presente invención, el término electroluminiscencia se utiliza exclusivamente para la luminiscencia de sustancias luminiscentes inorgánicas en polvo que puede excitarse por medio de campos eléctricos alternos (en inglés: AC Powder Electroluminescence, ACPEL).

Las sustancias luminiscentes son compuestos químicos orgánicos o inorgánicos que muestran fenómenos de luminiscencia cuando se excitan con radiación electromagnética o de partículas o después de la excitación mediante campos eléctricos. Para hacer esto posible, se incorporan iones activadores que actúan como centros de radiación y, en caso dado, adicionalmente iones coactivadores en las redes base de sustancias luminiscentes (matrices de sustancias luminiscentes) formadas por los compuestos químicos. Estas sustancias luminiscentes se encuentran frecuentemente en forma de sólidos, particularmente en forma de pigmentos. Las sustancias electroluminiscentes descritas en relación con la presente invención también se denominan en diversas ocasiones electroluminóforos o pigmentos electroluminiscentes (EL). El compuesto químico sulfuro de zinc (ZnS) constituye la red base de sustancias luminiscentes utilizada con mayor frecuencia para la producción de pigmentos ACPEL.

En principio, la estructura cristalina de las partículas de ZnS se caracteriza por dos tipos estructurales: por un lado, la estructura cúbica de esfalerita o blenda de zinc, que es estable por debajo de la temperatura de transformación de fase de aproximadamente 1020 °C, y la estructura hexagonal de wurtzita, que es estable por encima de aproximadamente 1020 °C. Por otra parte, según los datos bibliográficos (véase WITHNALL, R. et al.: Structure and Morphology of ACEL ZnS:Cu,Cl Phosphor Powder Etched by Hydrochloric Acid, en: J. Electrochem. Soc., vol. 156, 2009, nro. 11, págs. J326-J332 - ISSN 0013-4651), el sulfuro de zinc puede considerarse verdaderamente un ejemplo clásico de la aparición de modificaciones estructurales politipo, que resultan de la gran cantidad de secuencias de apilamiento posibles y de la fuerte tendencia a la formación de maclas. En la bibliografía se parte de que el compuesto químico sulfuro de zinc puede formar más de 185 politipos diferentes.

El estado estructural de diferentes sustancias luminiscentes de ZnS depende de la composición concreta de los materiales, así como de las condiciones de producción (véase GOBRECHT, H.; NELKOWSKI, H.; ALBRECHT, P.: Zur Kristallstruktur der Zinksulfide, en: Z. Naturforsch., vol. 16a, 1961, nro. 9, págs. 857-860 - ISSN 0932-0784; WITHNALL, R. et al.: Structure and Morphology of ACEL ZnS:Cu,Cl Phosphor Powder Etched by Hydrochloric Acid, en: J. Electrochem. Soc., vol. 156, 2009, nro. 11, págs. J326-J332 - ISSN: 0013-4651 y IRELAND, T. G.; SILVER, J.: Studies on the Orientations of ACEL ZnS:Cu Particles in Applied AC Fields, en: ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 3, 2014, págs. R25-R32 - ISSN 2162-8769). Además de los polvos de sustancia luminiscente de sulfuro de zinc cúbicos de fase pura o, más bien raramente encontrados, hexagonales de fase pura, también se pueden sintetizar luminóforos de ZnS que presentan diferentes partes de fases cúbicas-hexagonales aprovechando los distintos factores influyentes. La determinación exacta de estas partes de fase se puede llevar a cabo por medio de difractómetros de rayos X (X-Ray Diffractionmeter, XRD) adecuados.

Se denomina radiación óptica el intervalo de longitudes de onda de la radiación electromagnética que se encuentra entre el de los rayos X y el de las microondas. Por tanto, comprende la región de la radiación UV, la de la luz visible y la de la radiación infrarroja y, por tanto, el intervalo de longitudes de onda entre 100 nm y 10^6 nm (1 mm).

La radiación ultravioleta (UV) se refiere al intervalo de longitudes de onda de 100 nm a 380 nm. En este contexto, habitualmente se distingue entre la, así llamada, radiación UV-A (de 380 nm a 315 nm), la radiación UV-B (de 315 nm a 280 nm) y la radiación UV-C (de 280 nm a 100 nm).

La luz visible (VIS) es la parte del espectro electromagnético que puede percibir el ojo humano. Para el observador normal, esta región comprende las longitudes de onda entre 380 nm y 780 nm.

Para la subdivisión del intervalo de longitudes de onda de la radiación infrarroja (IR) que va de 780 nm a 10^6 nm (1 mm) existen diferentes enfoques en la bibliografía especializada. Por regla general, se distingue entre infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) (de 780 nm a 3000 nm), infrarrojo medio (de 3000 nm a 50 µm) e IR lejano (de 50 µm a 1 mm), subdividiéndose a menudo la región NIR además en la región IR-A (780 nm a 1400 nm) y la región IR-B (1400 nm a 3000 nm).

Un espectro de emisión describe la distribución de intensidad espectral de la radiación electromagnética emitida por las sustancias luminiscentes con una longitud de onda de excitación fija. Un espectro de emisión de este tipo puede componerse de líneas de emisión y/o bandas de emisión.

Un espectro de excitación ilustra la dependencia de la intensidad de la radiación emitida por una sustancia luminiscente con una longitud de onda fija de la longitud de onda de la radiación de excitación. En este contexto, la intensidad medida se ve influida tanto por la eficiencia de absorción de la radiación de excitación como por la eficiencia de la transformación de la radiación.

Se denomina termoluminiscencia (luminiscencia estimulada térmicamente, TSL (por sus siglas en inglés)) la aparición de fenómenos de luminiscencia (emisión de luz visible) que pueden aparecer cuando se calienta un sólido. La alimentación de energía térmica provoca la liberación de electrones que previamente, una vez realizada la excitación con radiación electromagnética o ionizante, estaban atrapados en, así llamadas, trampas de red (*traps*) y almacenados durante un período de tiempo más largo, y su retorno radiante al estado fundamental. La representación gráfica de la dependencia de la intensidad de la luminiscencia del aumento de temperatura durante el proceso de calentamiento se denomina curva de brillo.

Como alternativa a la activación térmica, la liberación de los electrones atrapados por determinados sólidos en trampas también se puede conseguir excitando los materiales con una radiación óptica energéticamente adecuada. La emisión de luz visible que tiene lugar como resultado de tal activación se denomina en la bibliografía especializada Luminiscencia Estimulada Ópticamente (OSL (por sus siglas en inglés)).

Sobre todo en los años 1950 y 1970 se publicaron en la bibliografía especializada numerosos resultados de investigaciones sobre el comportamiento termoluminiscente de sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc (véanse, por ejemplo, las revisiones de HOOGENSTRAATEN, W.: Electron Traps in Zinc-Sulfide Phosphors, en: Philips Res. Repts, vol. 13, 1958, págs. 515-693 - ISSN 0031-7918 y GRASSER, R.; SCHARMANN, A.; WETZEL, G.: Thermolumineszenz von kubischem und hexagonalem ZnS/Cu, en: Z. Naturforsch., vol. 28a, 1973, nro. 12, págs. 1378-1379 - ISSN 0932-0784). Sin embargo, el interés académico de los autores se dirigió preferiblemente a los picos de brillo que aparecen a temperaturas comparativamente bajas ($T_{máx.} < 273$ K).

El elemento de seguridad según la invención está configurado para utilizarse como criterio de autenticidad en un documento de seguridad o en un documento de valor. La autenticidad del documento de seguridad o del documento de valor se puede comprobar detectando o verificando el elemento de seguridad.

El elemento de seguridad comprende una sustancia luminiscente de sulfuro de zinc en polvo, en la que la estructura de las distintas partículas de sustancia luminiscente se caracteriza respectivamente por partes de fase cúbica y hexagonal ajustadas preparativamente y que, además de una electroluminiscencia que se puede excitar mediante campos eléctricos alternos, presenta propiedades de luminiscencia especiales adicionales. Además de su electroluminiscencia, esta sustancia luminiscente muestra especialmente también una característica de termoluminiscencia exclusiva, detectable de forma fiable, que se explicará posteriormente con más detalle.

La idea básica de la invención consiste en proporcionar un electroluminóforo de sulfuro de zinc para su uso en elementos de seguridad que, además de su electroluminiscencia eficaz, que se produce predominantemente en la región del espectro del rojo intenso, se distinga por propiedades de luminiscencia adicionales especiales y verificables y, además de la electroluminiscencia, muestre en particular una termoluminiscencia (TSL) diferenciable y detectable de manera estable. En este contexto, se ha comprobado que una condición previa esencial para la aparición de una primera radiación de luminiscencia, a saber, una electroluminiscencia eficaz en la región del espectro comprendida entre 580 nm y 780 nm, y la presencia simultánea de una segunda radiación de luminiscencia diferente de la primera radiación de luminiscencia, a saber, una luminiscencia estimulable térmica u ópticamente verificable de manera fiable, consiste en seleccionar y optimizar las condiciones de síntesis para la producción del electroluminóforo de sulfuro de zinc en forma de pigmentos electroluminiscentes, de tal manera que estos pigmentos presenten respectivamente partes de fase tanto cúbica como hexagonal. Sólo así se puede conseguir que en el electroluminóforo de ZnS exclusivo, además de los centros de radiación necesarios para una electroluminiscencia potente, estén configuradas trampas comparativamente profundas que estén en condiciones de almacenar durante más tiempo y de forma duradera energías de radiación excitantes, y que no se vacíen prematuramente debido a, así llamados, procesos de posluminiscencia. La estimulación térmica de las energías almacenadas en forma de electrones en las trampas conduce entonces a la generación de señales termoluminiscentes mensurables, presentando las correspondientes curvas de brillo preferiblemente máximos de temperatura de $T_{máx.} > 100°C$.

Al investigar las sustancias luminiscentes adecuadas para los elementos de seguridad según la invención, se pudo demostrar experimentalmente además que los electrones almacenados en las trampas de los electroluminóforos de sulfuro de zinc también se pueden devolver al estado fundamental mediante la estimulación con una radiación óptica adecuada. Sobre esta base, es posible, como alternativa a la termoluminiscencia exclusiva, utilizar la también exclusiva Luminiscencia Estimulable Ópticamente (OSL) de los mismos electroluminóforos de sulfuro de zinc como criterio de autenticidad en elementos de seguridad.

Mediante el uso en la invención de los efectos mencionados se aumenta la exclusividad del elemento de seguridad según la invención en comparación con el estado de la técnica y se amplían sus posibles aplicaciones. Sobre la base de los pigmentos electroluminiscentes descritos es posible proporcionar el elemento de seguridad exclusivo según la invención, que presenta propiedades adicionales relevantes para la seguridad e independientes de su característica de nivel 3, que también pueden utilizarse para pruebas de autenticidad. En este contexto, las señales necesarias para una verificación fiable de estas propiedades pueden tanto determinarse de forma forense como leerse mediante máquina.

La sustancia luminiscente de sulfuro de zinc utilizada en el elemento de seguridad según la invención presenta la fórmula general:

$$ZnS: Cu_X, M_y, X_z.$$

En ésta, Cu indica el elemento químico cobre, mientras que el símbolo M representa uno o varios elementos seleccionados de un grupo que comprende los elementos químicos Cobalto (Co), Indio (In) y Níquel (Ni). El símbolo X representa uno o varios elementos seleccionados de un grupo que comprende los haluros flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I). Las siguientes relaciones se aplican a los índices enumerados:

$$0 < x \leq 0,002$$

$$0 \leq y \leq 0,00015$$

$$0 \leq z \leq 0,00050$$

En una notación alternativa, la fórmula química general de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc antes indicada también se puede indicar como:

$$(Zn_{1-x-y-d}Cu_XM_y\square_d)(S_{1-z-e}\square_eX_z),$$

en donde el símbolo □ designa los huecos de la red o las posiciones intersticiales formados o formadas con el fin de igualar la carga durante la síntesis de la sustancia luminiscente, y los índices asignados d y e indican sus respectivas proporciones.

En un modo de realización preferido del elemento de seguridad, la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc utilizada presenta la composición:

$$ZnS: Cu_X, Co_y$$

con $0 < x < 0,002$ y $0 < y \leq 0,00015$.

En un modo de realización especial adicional del elemento de seguridad, la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc está dopada exclusivamente con cobre y puede describirse mediante la fórmula general:

$$ZnS: Cu_X.$$

Las proporciones molares del dopado con Cu pueden adoptar en este contexto valores de $0 < x < 0,002$.

La sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita se distingue por una alta eficacia de los rendimientos de electroluminiscencia alcanzables, así como por intensidades de señal de termoluminiscencia y/u OSL igualmente altas. Al mismo tiempo, tiene una alta estabilidad y resistencia al envejecimiento frente a las influencias ambientales. Ambos aspectos son de gran importancia para la verificabilidad fiable del elemento de seguridad según la invención basado en la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita durante todo el ciclo de vida de los correspondientes documentos de seguridad o de valor.

Dependiendo de las condiciones de preparación, las partículas de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc configurada en forma de polvo de sustancia luminiscente presentan preferiblemente un tamaño medio de grano entre 2 µm y 50 µm, de forma especialmente preferente entre 2 µm y 20 µm. Sobre esta base, es posible aplicar estas partículas sobre y/o dentro de los documentos de valor y de seguridad utilizando las tecnologías de impresión habituales, como, por ejemplo, los conocidos procedimientos de impresión por huecograbado, flexografía, *offset* o serigrafía o también por medio de otros tipos de métodos de revestimiento y laminación, para configurar el elemento de seguridad según la invención. Los documentos de valor y de seguridad correspondientes pueden ser billetes de banco, documentos de identidad, pasaportes y permisos de conducir, pero también, por ejemplo, tarjetas de servicios como, por ejemplo, tarjetas bancarias o de crédito, etc.

Los espectros de emisión de las variantes de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita, que emiten luz con alta intensidad cuando se excitan con campos eléctricos alternos, consisten preferiblemente en cada caso en una sola banda de emisión, cuya extensión espectral comprende en total el intervalo de longitudes de onda de 480 nm a 880 nm y preferiblemente el intervalo de 580 a 780 nm. Los máximos de intensidad de estas emisiones de banda,

comparativamente, sumamente ancha se sitúan preferiblemente en el intervalo de 640 nm a 660 nm. Las semianchuras de las bandas de emisión se sitúan preferiblemente entre 180 nm y 240 nm.

La comprobación de autenticidad del elemento de seguridad según la invención destinada a detectar la electroluminiscencia exclusiva se puede realizar con procedimientos conocidos para verificar elementos electroluminiscentes con características de nivel 3. En este contexto, también debe considerarse ventajosa la emisión exclusiva de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc que tiene lugar en la región del espectro del rojo intenso entre 580 y 780 nm, debido a su buena concordancia con la sensibilidad espectral de los sensores de silicio (Si) utilizados habitualmente para la detección. Como se describe en el estado de la técnica, en el caso del elemento de seguridad según la invención también se puede aumentar aun más la intensidad de señal de la electroluminiscencia mediante la combinación de los pigmentos EL con, así llamados, elementos de desplazamiento de campo.

Adicionalmente a la electroluminiscencia estacionaria exclusiva descrita, la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita muestra, tras una excitación previa, fenómenos de luminiscencia característicos que pueden observarse y medirse cuando se calienta. Este tipo especial de luminiscencia, que está ligado a la presencia de determinadas trampas en la respectiva red base de la sustancia luminiscente y se basa en la liberación de los electrones o las energías almacenados o almacenadas en estas trampas y su retorno al estado fundamental, se denomina en la bibliografía especializada termoluminiscencia (TSL). La dependencia de la intensidad de la luz emitida como consecuencia de la alimentación de energía térmica de la temperatura se puede registrar en forma de, así llamadas, curvas de brillo.

Las curvas de brillo TSL de las distintas variantes de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita presentan máximos de temperatura superiores a 100 °C, de manera especialmente preferida en el intervalo de 120 °C a 150 °C. Por lo tanto, se diferencian claramente de las curvas de brillo determinadas para luminóforos ACPEL convencionales, que se utilizan, por ejemplo, en pantallas electroluminiscentes de película gruesa y para los que se midieron máximos de temperatura en el intervalo de 30 °C a 70 °C. Las trampas que son responsables de la aparición de picos de brillo en el intervalo de temperaturas mencionado en último lugar pueden vaciarse de forma comparativamente rápida, por ejemplo, debido a fluctuaciones de la temperatura ambiente o como consecuencia de otros factores y mecanismos, y por lo tanto dan lugar antes a la aparición de, así llamados, procesos de posluminiscencia, de duración limitada, para los cuales también se utilizan en la bibliografía como alternativa los términos *afterglow* o fosforescencia.

La sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita, por el contrario, es capaz de almacenar de forma segura partes de la radiación de excitación durante un período de tiempo más largo, de modo que la lectura de la información almacenada en forma de una curva de brillo exclusiva y reproducible, realizada en condiciones definidas mediante la adición de energía térmica, se puede utilizar como criterio adicional de autenticidad para la presencia del elemento de seguridad según la invención.

Las trampas responsables de las características termoluminiscentes exclusivas de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita se rellenan preferiblemente mediante excitación con radiación ultravioleta. La longitud de onda óptima para la irradiación UV se puede determinar experimentalmente midiendo los espectros de excitación TSL. Se halló que la longitud de onda de la radiación UV excitante para la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita se encuentra preferiblemente en el intervalo inferior o igual a 340 nm, para poder alcanzar las mayores intensidades de señal posibles durante la lectura de la termoluminiscencia.

Otro hallazgo se refiere al espectro de emisión de la segunda radiación de luminiscencia, a saber, de la luminiscencia estimulada térmica u ópticamente de la sustancia luminiscente en el elemento de seguridad según la invención. A diferencia de la electroluminiscencia estacionaria de color rojo intenso, este espectro de emisión presenta bandas de emisión situadas en la región del espectro del verde con máximos en el intervalo de 520 nm a 550 nm.

Como resultado particularmente importante de las múltiples investigaciones llevadas a cabo puede destacarse el hecho de que en el marco de la invención se pudo demostrar experimentalmente que la verificación de las señales termoluminiscentes exclusivas del elemento de seguridad según la invención también se puede realizar de manera fiable en los documentos de valor y de seguridad equipados con los elementos de seguridad correspondientemente configurados, como, por ejemplo, billetes de banco, documentos de identidad, pasaportes y permisos de conducir, o tarjetas bancarias o de crédito. En este contexto, al mismo tiempo, se pudo demostrar que todos los materiales de soporte relevantes utilizados para crear los respectivos documentos de valor y de seguridad resisten sin sufrir daños el tratamiento térmico necesario para la lectura repetida de las señales TSL hasta temperaturas de 250 °C. No se observaron daños en estos materiales ni en los diseños y elementos de seguridad de otro tipo colocados sobre y dentro de los mismos. La estabilidad térmica de los distintos materiales de soporte en el intervalo de temperaturas relevante para las mediciones de termoluminiscencia pudo demostrarse además por medio de métodos de examen termoanalíticos.

Además, los exámenes en sustratos de billetes de banco utilizados habitualmente, que con fines de examen se revistieron con elementos de seguridad según la invención, mostraron que, al rellenar y leer repetidamente las trampas responsables de la termoluminiscencia exclusiva de los elementos, se pueden medir curvas de brillo que se distinguen por intensidades de luminiscencia suficientemente altas y, en relación con la forma de la curva y los valores $T_{máx}$ característicos, no se diferencian de las curvas medidas en muestras de polvo de la sustancia luminiscente descrita.

Para el registro reproducible de las curvas de brillo características es además recomendable, aunque no es absolutamente necesario, eliminar en primer lugar mediante un caldeo selectivo, antes de comenzar la medición, las energías que se acumulan accidentalmente en la sustancia luminiscente durante su uso, por ejemplo, a través de la excitación con luz diurna. A continuación, se realiza una nueva excitación en condiciones definidas.

El vaciado de las trampas especiales de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita, asociado a los efectos de luminiscencia descritos, también puede realizarse sin adición de energía térmica mediante estimulación óptica selectiva (OSL). En este contexto, la estimulación óptica debería realizarse por medio de láseres adecuados para conseguir intensidades de señal suficientemente altas y detectables de forma fiable. Las longitudes de onda de estimulación necesarias para la estimulación óptica eficaz de los portadores de carga atrapados se pueden determinar experimentalmente.

A diferencia de las curvas de brillo típicas de la termoluminiscencia, en la Luminiscencia Estimulada Ópticamente se miden por lo general curvas de extinción características y se registran éstas como característica de autenticación. Como han mostrado las investigaciones llevadas a cabo en este contexto, se puede conseguir una relación señal/ruido especialmente favorable en la estimulación óptica de las energías almacenadas por la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc después de realizarse una excitación de 340 nm si, por ejemplo, la longitud de onda de estimulación del láser es de aproximadamente 750 nm.

Dado que el máximo de emisión de la luminiscencia estimulada ópticamente de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita, como en el caso de su termoluminiscencia, se encuentra en la región del espectro del verde entre 520 nm y 550 nm, este tipo de transformación de la radiación también puede considerarse como una luminiscencia anti-Stokes.

Las propiedades de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc indicadas en las variantes aquí presentadas se pueden realizar tanto utilizando variantes dopadas exclusivamente con cobre según la fórmula general ZnS:Cu_X como sobre la base de variantes de la sustancia luminiscente que, además de los iones activadores de cobre, contengan coactivadores adicionales como, por ejemplo, cobalto, indio, níquel o también iones de haluros seleccionados adicionalmente. Sin embargo, en este contexto, en particular la incorporación adicional de iones cobalto en la matriz de ZnS:Cu conduce a un aumento de la eficacia de los diferentes procesos de luminiscencia característicos de la sustancia luminiscente, a la estabilización de la electroluminiscencia que tiene lugar en la región del espectro del rojo intenso y a un posicionamiento seguro de los máximos de temperatura de las curvas de brillo de termoluminiscencia en el intervalo deseado entre 120 °C y 150 °C.

Las características TSL u OSL exclusivas de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc, que se basan en el almacenamiento de las energías de excitación, pueden utilizarse como criterios de autenticidad adicionales para la autenticación de documentos de valor y de seguridad. Esto significa que, por ejemplo, también se pueden utilizar en lugar del elemento de alta seguridad "electroluminiscencia" para la verificación de autenticidad, especialmente cuando las circunstancias técnicas, los reglamentos medioambientales o las normas en materia de seguridad no permitan la excitación con campos eléctricos alternos de alta frecuencia y alta tensión de los pigmentos electroluminiscentes necesaria para demostrar la electroluminiscencia exclusiva del elemento de seguridad según la invención.

También es posible utilizar las características TSL u OSL exclusivas adicionales en caso de fallo o bloqueo de los mecanismos de transferencia de energía necesarios para la detección de la electroluminiscencia o en el caso de sospechas de falsificaciones para evaluar la autenticidad de los correspondientes documentos de valor y de seguridad.

En este contexto, la comprobación de la presencia de los elementos se puede realizar tanto de forma forense utilizando recursos técnicos correspondientes en el laboratorio como por máquina, por ejemplo, por medio de aparatos de comprobación de billetes de banco configurados correspondientemente.

Ya se ha indicado que una condición previa decisiva para la manifestación de las propiedades exclusivas de la sustancia luminiscente del elemento de seguridad según la invención consiste en que las partículas de la sustancia luminiscente sintetizadas presentan respectivamente partes de fase tanto cúbica como hexagonal.

En este contexto, las diferentes partes de fase de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc obtenida en condiciones especiales de preparación están aparentemente unidas estructuralmente entre sí en el sentido de la aparición de posibles procesos de crecimiento epitaxial o entrecrecimiento, lo que se puede deducir del hecho de que las partículas de sustancia luminiscente configuradas correspondientemente, a diferencia de lo que ocurre en el caso de la mezcla mecánica de, por ejemplo, partículas de ZnS activadas por cobre cúbicas de fase pura y hexagonales de fase pura, se caracterizan por características de luminiscencia uniformes. El resultado de amplias investigaciones sobre las relaciones entre el estado estructural de las muestras de sustancia luminiscente determinado por medio de métodos de difracción de rayos X y las propiedades de la sustancia luminiscente ha sido que tanto los espectros de emisión de la electroluminiscencia de los luminóforos como la posición de los máximos de temperatura de las curvas de brillo TSL exclusivas, así como la forma característica de las curvas de extinción de la Luminiscencia Estimulada Ópticamente, dependen considerablemente de la expresión de las partes de fase hexagonal. En este contexto se pudo determinar que las partes relativas de fase hexagonal en las partículas individuales de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc se encuentran preferiblemente en promedio por encima del 10 %, más preferiblemente en promedio por encima

del 20 % y de manera especialmente preferida en promedio en el intervalo entre el 20 % y el 40 %, para garantizar que estas partículas presenten una electroluminiscencia que tenga lugar en la región del espectro del rojo intenso y al mismo tiempo curvas de brillo de termoluminiscencia exclusivas distinguibles con máximos de temperatura en el intervalo de 120 °C a 150 °C.

Para la producción de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc descrita se utilizan en primer lugar los procedimientos de síntesis de varias etapas conocidos en el estado de la técnica. Sin embargo, para poder ajustar de forma preparativa la estructura de fases cúbico-hexagonal de las partículas de sustancia luminiscente de ZnS, que se ha de considerar una condición previa para la realización de las propiedades de luminiscencia exclusivas deseadas, las condiciones de preparación deben configurarse de una manera especial. Se ha demostrado que sobre todo los procesos térmicos de los procedimientos de fabricación son importantes para la formación de esta estructura cristalina especial. Éstos se refieren principalmente al proceso de calcinación a alta temperatura y al diseño del régimen de enfriamiento posterior, así como a las etapas de recocido que la mayoría de las veces se realizan adicionalmente en el curso de la reelaboración del material calcinado obtenido.

Dado que la temperatura para la transformación de fase de la estructura cúbica de esfalerita o blenda de zinc en la estructura hexagonal de wurtzita del sulfuro de zinc es, según los datos bibliográficos, de aproximadamente 1020 °C, la calcinación a alta temperatura de las mezclas de materiales de partida colocadas en crisoles especiales en hornos de calcinar correspondientes para la síntesis de la sustancia luminiscente debe realizarse en cualquier caso muy por encima de esta temperatura, para posibilitar la conversión completa de los materiales de partida y, con ello, en primer lugar la formación completa de partículas de sustancia luminiscente de sulfuro de zinc hexagonales.

Un enfriamiento lento del material calcinado promovería la transformación inversa de los pigmentos hexagonales de ZnS formados a altas temperaturas en la estructura cristalina cúbica termodinámicamente predeterminada. Sólo mediante un enfriamiento rápido se puede conseguir en cambio que se conserve al menos proporcionalmente la disposición estructural hexagonal de las cristalitas.

Se ha demostrado que, para realizar las propiedades de luminiscencia exclusivas de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc que se puede utilizar para el elemento de seguridad según la invención, son necesarias temperaturas de calcinación en el intervalo entre 1100 °C y 1300 °C, preferiblemente por encima de 1200 °C.

Para garantizar que, una vez finalizado el proceso de enfriamiento, se conserven partes estructurales hexagonales de, preferiblemente, un 20 % a un 40 % mediante un enfriamiento rápido de las partículas de sustancia luminiscente sintetizadas, es útil optimizar el proceso de enfriamiento y determinar medidas para realizar la velocidad de enfriamiento necesaria. En este contexto, la constelación óptima entre la temperatura de calcinación y el régimen de enfriamiento depende de numerosos factores. Estos factores incluyen, por ejemplo, el tipo de materiales de partida utilizados para la síntesis de las sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc, el tipo de preparación de carga, pero también otros aspectos tecnológicos como, por ejemplo, la geometría del horno, la atmósfera del horno, el tipo de crisol, el tamaño del crisol, etc. Sin embargo, el experto en la técnica es capaz de, teniendo en cuenta las particularidades técnicas y sobre la base de los ensayos de optimización llevados a cabo, ajustar el régimen de enfriamiento de manera que las partículas de sustancia luminiscente sintetizadas presenten finalmente las partes de fase hexagonal deseadas.

También cabe señalar en este punto que, con respecto a las relaciones descritas, existen grandes diferencias entre la síntesis de muestras de sustancia luminiscente relevantes a escala de laboratorio y la producción de lotes de producción correspondientes realizada en condiciones industriales. La determinación de las partes de fases cúbico-hexagonales resultantes de los productos de calcinación, necesaria para optimizar los procesos de calcinación y enfriamiento, puede realizarse, como ya se ha mencionado, por medio de mediciones por difractometría de rayos X.

En principio, las etapas de recocido realizadas por regla general también deben incluirse en la configuración especial de los procesos térmicos aplicados para producir la sustancia luminiscente.

El recocido repetido de los productos calcinados reelaborados se realiza la mayoría de las veces en dos etapas separadas a temperaturas que están muy por debajo de la temperatura característica de la transformación de fase cúbico-hexagonal del sulfuro de zinc. Éstas se llevan a cabo para recocer parcialmente los defectos de red que se producen, por lo general de manera no controlada, en el tratamiento ulterior de los productos calcinados obtenidos a consecuencia del sometimiento a esfuerzo mecánico (proceso de molienda y tamizado) y químico (procesos de ataque con ácidos minerales como HCl y HNO_3) de la sustancia luminiscente sintetizada, para así poder mejorar la eficacia de los procesos de luminiscencia resultantes.

Sin embargo, en este contexto hay que tener en cuenta que, como se ha demostrado, un tratamiento térmico más largo, por ejemplo, a temperaturas entre 200 °C y 900 °C, en el caso de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc sintetizada en condiciones especiales, conduce a una transformación inversa de las partes estructurales hexagonales generadas intencionadamente a favor de la expresión de una simetría cristalina preferiblemente cúbica de las partículas de sustancia luminiscente.

El documento de seguridad y/o de valor según la invención puede ser, por ejemplo, un billete de banco o un pasaporte, un documento de identidad, un permiso de conducir, un sello postal, un precinto fiscal o incluso tarjetas de servicios como tarjetas bancarias o de crédito. El documento de seguridad y/o de valor presenta el elemento de seguridad según la invención. El documento de seguridad y/o de valor presenta preferiblemente uno o varios modos de realización del elemento de seguridad según la invención. El elemento de seguridad puede estar aplicado o introducido de diferentes maneras sobre o en el documento de seguridad y/o de valor. El elemento de seguridad está aplicado preferiblemente en y/o dentro del documento de seguridad o documento de valor por medio de una tecnología de impresión, por ejemplo, un procedimiento de impresión por huecograbado, *offset* o serigrafía o también por medio de métodos de revestimiento y laminación. El documento de seguridad y/o de valor presenta además preferiblemente también elementos que se describen en relación con el elemento de seguridad según la invención.

En el documento de seguridad o de valor según la invención, además del elemento de seguridad según la invención, están dispuestos con preferencia adicionalmente elementos de desplazamiento de campo. Los elementos de desplazamiento de campo son conductores de electricidad y están aislados eléctricamente dentro del documento de seguridad o de valor. Presentan una constante dieléctrica alta. Preferiblemente están dispuestos muy cerca de las partículas de sustancia luminiscente de sulfuro de zinc. Los elementos de desplazamiento de campo se componen preferiblemente de partículas metálicas como hierro (Fe), cobre (Cu), aluminio (Al) y/o plata (Ag) o también pigmentos de efecto multicapa transparentes ópticamente variables. Los elementos de desplazamiento de campo sirven para aumentar la intensidad de campo local del campo eléctrico que actúa sobre la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc.

El elemento de seguridad presenta preferiblemente una alta estabilidad de procesamiento y una alta resistencia al envejecimiento frente a las influencias ambientales. La estabilidad y la resistencia al envejecimiento son necesarias para garantizar una verificabilidad fiable del elemento de seguridad durante todo el ciclo de vida del documento de seguridad.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para detectar y/o verificar el elemento de seguridad según la invención en un documento de seguridad o de valor. Preferiblemente, el procedimiento está configurado para detectar y/o verificar uno de los modos de realización descritos del elemento de seguridad según la invención.

En este contexto, una primera sección del procedimiento se refiere a la detección de la electroluminiscencia característica del electroluminóforo de sulfuro de zinc utilizado para configurar el elemento de seguridad según la invención. Para ello, en una primera etapa se excita el elemento de seguridad colocado sobre/o dentro de un documento de seguridad o de valor mediante un campo eléctrico alterno, preferiblemente mediante un campo alterno de alta frecuencia y alta tensión, que presenta, por ejemplo, una tensión alterna de 30 kV y una frecuencia de 30 kHz. En una segunda etapa del procedimiento se comprueba, utilizando sensores ópticos adecuados, si aparece una electroluminiscencia del elemento de seguridad y si esta electroluminiscencia se caracteriza por una primera radiación de luminiscencia en la región del espectro del rojo intenso entre 580 y 780 nm. Esta comprobación puede realizarse midiendo directamente el espectro de emisión de la sustancia luminiscente o verificando parámetros de autenticidad que pueden calcularse sobre la base de este espectro. Mediante el uso de un campo eléctrico alterno dotado de una alta frecuencia como fuente de excitación para la electroluminiscencia se crea al mismo tiempo la posibilidad de detectar de manera ventajosa a altas velocidades de lectura las señales de luminiscencia necesarias para la evaluación de la autenticidad.

Una segunda sección del procedimiento según la invención se refiere a la verificación de la termoluminiscencia (TSL) característica o de la Luminiscencia Estimulada Ópticamente (OSL) característica del elemento de seguridad. Para ello, en una primera etapa de esta segunda sección se rellenan las trampas responsables de la termoluminiscencia o de la Luminiscencia Estimulada Ópticamente mediante la excitación con una radiación UV de una longitud de onda seleccionada, preferiblemente en el intervalo ≤340 nm. En una segunda etapa de esta sección, las energías almacenadas en las trampas se leen mediante estimulación térmica u óptica.

En un modo de realización del procedimiento que utiliza la estimulación térmica, ésta se realiza mediante un calentamiento selectivo del elemento de seguridad, preferiblemente hasta una temperatura de como máximo 250 °C. En una tercera etapa se comprueba si como consecuencia de la estimulación térmica se emite una segunda radiación de luminiscencia.

En el caso de la estimulación térmica, para fines de verificación de autenticidad, se puede registrar la curva de brillo TSL de la sustancia luminiscente característica del elemento con máximos de temperatura superiores a 100 °C y de manera particularmente preferida en el intervalo de 120 °C a 150°C. Esta curva de brillo caracteriza la dependencia de las intensidades integrales de las señales de termoluminiscencia leídas de la temperatura de caldeo.

Se puede conseguir un aumento adicional de la fiabilidad de la detección incluyendo también el espectro de emisión de la termoluminiscencia en la evaluación de autenticidad del elemento de seguridad en paralelo o adicionalmente a la medición de la curva de brillo. Este espectro de emisión, o sea, el de la segunda radiación de luminiscencia, presenta preferiblemente una banda de emisión situada en la región del espectro del verde entre 520 nm y 550 nm.

Según un modo de realización modificado del procedimiento para detectar y/o verificar el elemento de seguridad, se mide y evalúa la Luminiscencia Estimulada Ópticamente (OSL) como alternativa a la termoluminiscencia. También en este modo de realización, en una primera etapa de la segunda sección del procedimiento, en primer lugar se rellenan las trampas de la red de la sustancia luminiscente preferiblemente mediante excitación por medio de una radiación UV-B inferior o igual a 340 nm, pero, a diferencia de la termoluminiscencia, el vaciado subsiguiente de las trampas que constituye la segunda etapa no se realiza entonces mediante estimulación térmica, sino mediante una estimulación óptica selectiva de la sustancia luminiscente. El resultado de las investigaciones fue que, en la comprobación correspondiente de la autenticidad, se puede conseguir una relación señal/ruido particularmente favorable especialmente si la longitud de onda de estimulación del láser utilizado para la estimulación óptica es de aproximadamente 750 nm.

A diferencia de las curvas de brillo típicas de la termoluminiscencia, la Luminiscencia Estimulada Ópticamente proporciona una curva de extinción característica como distintivo de autenticación según la tercera etapa de esta sección del procedimiento. Sin embargo, la distribución espectral de la radiación emitida después de la estimulación óptica corresponde a la que también es característica del espectro de emisión de la termoluminiscencia.

Para garantizar un alto nivel de reproducibilidad en la detección de las características de luminiscencia basadas en los procesos de almacenamiento descritos, o sea, tanto la termoluminiscencia como la Luminiscencia Estimulada Ópticamente, es ventajoso calentar en primer lugar el elemento de seguridad, que comprende la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc, antes del inicio de las etapas de excitación y comprobación hasta aproximadamente 250 °C para, de este modo, eliminar las energías almacenadas accidentalmente en las trampas, por ejemplo, debido a una excitación con luz diurna correspondiente.

Además, es ventajoso observar una pausa de algunos segundos entre la excitación por UV realizada y el inicio de la estimulación térmica u óptica de las energías o los portadores de carga almacenados en las trampas, para posibilitar de este modo la extinción de procesos de fosforescencia que puedan aparecer.

Las diferentes secciones descritas del procedimiento de detección se pueden realizar consecutivamente o alternativamente entre sí, es decir, se puede comprobar en primer lugar la aparición de la primera radiación de luminiscencia y luego la aparición de la segunda radiación de luminiscencia. Asimismo, las secciones del procedimiento mencionadas pueden realizarse separadamente unas de otras en términos de tiempo y espacio.

En este contexto, la sección del procedimiento para verificar la electroluminiscencia (primera radiación de luminiscencia) tiene la ventaja de que también puede realizarse como procedimiento para la detección de alta velocidad de elementos de seguridad y por lo tanto también, por ejemplo, emplearse en los correspondientes sistemas de clasificación de billetes.

Por el contrario, las secciones del procedimiento que se han de realizar de manera alternativa para detectar las características TSL u OSL se utilizan, en particular, cuando las circunstancias técnicas, los reglamentos medioambientales o las normas en materia de seguridad no permitan comprobar la electroluminiscencia de los elementos de seguridad con campos eléctricos alternos de alta tensión y alta frecuencia.

La comprobación adicional de una segunda radiación de luminiscencia que aparece, basada en la funcionalidad de almacenamiento de la sustancia luminiscente utilizada en el elemento de seguridad según la invención, conduce a un aumento adicional de la seguridad contra la falsificación de los correspondientes documentos de valor y de seguridad. De este modo es posible demostrar la autenticidad de estos documentos incluso en caso de resultados dudosos o ambiguos al detectar la electroluminiscencia o en caso de sospecha de falsificación.

En este contexto, la verificación de las señales TSL se puede realizar tanto de forma forense en el laboratorio como, a pesar del gasto de tiempo relacionado con el caldeo necesario de los elementos, por máquina, por ejemplo, por medio de aparatos de comprobación de billetes de banco configurados correspondientemente.

La legibilidad por máquina para la Luminiscencia Estimulada Ópticamente existe de todos modos, porque los procesos necesarios para medir las señales OSL se desarrollan a una velocidad significativamente mayor.

Otros detalles, ventajas y manifestaciones especiales de la invención se explican más detalladamente a continuación mediante modos de realización preferidos de la invención haciendo referencia al dibujo. Se muestran:

Figura 1: un diagrama de difracción de rayos X de una sustancia luminiscente de sulfuro de zinc, también denominada en lo sucesivo sustancia luminiscente de referencia, de un modo de realización preferido de un elemento de seguridad según la invención;

Figura 2: espectros de emisión de electroluminiscencia de sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc seleccionadas activadas exclusivamente con cobre;

Figura 3: espectros de emisión de electroluminiscencia de variantes de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc dopadas adicionalmente con cobalto;

Figura 4: curvas de brillo de termoluminiscencia de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc de referencia y de un elemento de seguridad según la invención que comprende esta sustancia luminiscente;

Figura 5: curvas de brillo TSL de variantes seleccionadas de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc con diferentes partes de fase hexagonal;

Figura 6: una relación entre los máximos de temperatura de las curvas de brillo TSL mostradas en la Figura 5 y las partes de fase hexagonal de las diferentes variantes de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc;

Figura 7: un espectro de emisión de termoluminiscencia de un modo de realización preferido del elemento de seguridad según la invención;

Figura 8: la curva de brillo TSL de la sustancia luminiscente de referencia de sulfuro de zinc en comparación con curvas de brillo TSL de sustancias electroluminiscentes según la técnica anterior;

Figura 9: una curva de extinción característica para una Luminiscencia Estimulada Ópticamente de un modo de realización preferido del elemento de seguridad según la invención; y

Figura 10: una representación esquemática de una disposición óptica para medir los espectros y las curvas mostrados en las Figuras 4 a 9.

La Figura 1 muestra un diagrama de difracción de rayos X de una sustancia luminiscente de sulfuro de zinc (sustancia luminiscente de referencia) de un modo de realización preferido de un elemento de seguridad según la invención. En este modo de realización, la sustancia luminiscente de referencia utilizada es una sustancia luminiscente de sulfuro de zinc activada exclusivamente con cobre. A continuación se explica a modo de ejemplo la síntesis de esta sustancia luminiscente con la composición deseada $ZnS:Cu_{0,0005}$ mediante un ejemplo de realización.

Para producir la sustancia luminiscente se mezclan intensivamente 399,3 g de un sulfuro de zinc en polvo de alta pureza con 0,25 g de $CuSO_4$ previamente molido y se tamizan a través de un tamiz de 100 µm para mejorar aun más la homogeneidad de la mezcla. A continuación, la mezcla de carga se traslada a un crisol de corindón y se calienta a 1200 °C en un horno de cámaras a una velocidad de 15 K/min. Después de tres horas de calcinación a alta temperatura en una atmósfera de mezcla hidrógeno nitrógeno con una proporción de hidrógeno del 5 %, el horno se enfría a 600 °C en 90 minutos. El material calcinado se retira y se enfría al aire hasta la temperatura ambiente. A esto le siguen una molienda en húmedo, un etapa de ataque con ácido nítrico diluido y un único proceso de lavado. Después, los sólidos obtenidos se separan mediante filtración y se mezclan de nuevo con 4 ml de una solución de sulfato de cobre (16 g de $CuSO_4$ por litro) para el dopado ulterior. Después de una nueva homogeneización intensiva, la mezcla de materiales finalmente se somete a un recocido a 500 °C durante 180 minutos. Las etapas finales de reelaboración comprenden una nueva molienda en húmedo necesaria para ajustar la distribución granulométrica deseada de las partículas de sustancia luminiscente sintetizadas, así como los posteriores procesos finales de lavado, secado y tamizado.

En la Figura 1 está representado el diagrama de difracción de rayos X de la sustancia luminiscente de referencia medido por medio de un difractómetro. Se compone de numerosas interferencias en forma de líneas, que pueden asignarse respectivamente a los dos tipos estructurales diferentes, cúbicos y hexagonales, del sulfuro de zinc. En este contexto, los picos provistos de la letra h y de los respectivos índices de Miller entre paréntesis representan la fase hexagonal de la muestra de sustancia luminiscente en polvo, mientras que los reflejos marcados con la letra k y con los índices de Miller relevantes en este caso representan la estructura cristalina cúbica proporcional de la muestra. Las superposiciones de interferencias hexagonales y cúbicas se identificaron con la combinación de letras h + k.

Sobre la base del difractograma medido y del análisis de fases cuantitativo basado en el mismo se pudieron determinar para el estado estructural de la sustancia luminiscente de referencia partes relativas de fases del 35 % para la estructura cristalina hexagonal y del 65 % para la cúbica.

La expresión de las partes relativas de fases estructurales en la sustancia luminiscente se ve influida en gran medida, entre otros factores, por las condiciones de preparación utilizadas en la producción de la sustancia luminiscente. Sin embargo, esto también significa que el estado estructural correspondiente de las muestras de sustancia luminiscente se puede modificar cambiando determinados parámetros de síntesis. Esto se desprende, por ejemplo, de la siguiente tabla, en la que están reunidos datos importantes para la caracterización de las condiciones de síntesis, así como de la estructura y las propiedades de luminiscencia de sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc dopadas con cobre seleccionadas:

Sustancia luminiscente	Proceso de calcinación principal		Parte de fase hexagonal	Electroluminiscencia		Termoluminiscencia	
	T/°C	T_{disin}/min	%	$\lambda_{máx.}$/nm	Int./%	$T_{máx.}$/%	Int./%
Sustancia luminiscente 1	1100	140	4	≈ 460	10	40	98
Sustancia luminiscente 2	1100	120	8	≈ 650	66	78	190
Sustancia luminiscente 3	1200	120	20	≈ 650	143	120	160
Sustancia luminiscente de referencia Sustancia luminiscente 4	1200	90	35	≈ 650	100	128	100
Sustancia luminiscente 5	1200	40	55	≈ 650	90	130	45

En la tabla anterior, los datos relativos a las propiedades de electroluminiscencia y termoluminiscencia se refieren, por un lado, al máximo de longitud de onda $\lambda_{máx}$ del espectro de emisión EL respectivamente correspondiente y, por otro lado, al máximo de temperatura $T_{máx}$ de la curva de brillo de termoluminiscencia registrada para la sustancia luminiscente respectiva en condiciones comparables. Los datos indicados para las intensidades porcentuales se refieren a los valores medidos correspondientes determinados para la sustancia luminiscente de referencia, cada uno de los cuales se ajustó a 100.

Cabe destacar que todas las sustancias luminiscentes mencionadas en la tabla –aparte de las diferencias específicamente explicadas aquí– presentan la misma composición de sustancia luminiscente y que todas se produjeron sobre la base del procedimiento descrito anteriormente en condiciones de producción predominantemente iguales, es decir, la misma forma de preparación de cargas, la misma geometría de crisol y horno, tiempo de calcinación y atmósfera de calcinación idénticos, así como comparabilidad de todas las etapas de tratamiento mecánico y térmico posterior. Para obtener las diferentes composiciones de fases se variaron en cambio tanto las temperaturas del proceso de calcinación principal como las velocidades de enfriamiento.

Como se desprende de la tabla, las calcinaciones a alta temperatura de, en cada caso, tres horas de las mezclas de carga se llevaron a cabo a temperaturas de 1100 °C o 1200 °C. Los valores característicos indicados en la tabla para las diferentes velocidades de enfriamiento t_{dism} ajustadas se refieren a los intervalos de tiempo entre el final del proceso de calcinación principal y la consecución respectiva de una temperatura de enfriamiento de 600 °C.

Dependiendo de las variaciones efectuadas en las condiciones de preparación, para las sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc resultantes se obtuvieron partes relativas de fase hexagonal en el intervalo del 4 % al 55 %.

La Figura 2 muestra los espectros de emisión resultantes de la excitación de las muestras de sustancia luminiscente mencionadas en la tabla anterior con un campo eléctrico alterno. El campo alterno de alta tensión presenta una tensión de excitación de 30 kV y una frecuencia de excitación de 30 kHz. De los espectros de emisión de electroluminiscencia se desprende que aquellas muestras de sustancia luminiscente que se produjeron a temperaturas de calcinación y velocidades de enfriamiento comparativamente bajas y que por esta razón presentan proporciones de estructura hexagonal comparativamente pequeñas, como en el caso de la muestra de sustancia luminiscente 1 (espectro de emisión 1), se caracterizan por una electroluminiscencia exclusivamente azul o, como en el caso de la muestra de sustancia luminiscente 2 (curva de emisión 2), por una electroluminiscencia azul todavía al menos parcialmente presente.

Como muestran las curvas de emisión 3, 4 y 5 de la Figura 2, a partir de una parte relativa de fase hexagonal de aproximadamente el 10 % y en particular a partir de una parte relativa de fase hexagonal de aproximadamente el 20 %, predominan las emisiones de banda sumamente ancha en la región del espectro del rojo intenso, preferidas para la configuración de los elementos de seguridad según la invención, con máximos de intensidad en el intervalo de alrededor de 650 nm. Las intensidades de las electroluminiscencias medidas aumentan significativamente hasta una parte de fase hexagonal de aproximadamente el 20 %, para luego disminuir ligeramente al volverse las características estructurales hexagonales aun más pronunciadas.

La Figura 3 muestra los espectros de emisión de electroluminiscencia 6 a 8 de sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc modificadas, presentando estas sustancias luminiscentes, además de la activación con cobre, un codopado adicional con cobalto. Para fines comparativos, en la Figura 3 se incluyó también la curva de emisión 4 de la sustancia luminiscente de referencia dopada exclusivamente con cobre. De la Figura 3 se desprende que la incorporación adicional de iones cobalto en la red base de ZnS dopada con cobre de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc posibilita un aumento de la eficacia de la electroluminiscencia, así como una mayor estabilización de las características especiales de emisión.

En este contexto, la producción de las muestras de sustancia luminiscente codopadas (curvas de emisión 6 a 8) se realizó en las mismas condiciones que las utilizadas para la síntesis de la sustancia luminiscente de referencia activada exclusivamente con cobre (curva de emisión 4). Como en el caso de la sustancia luminiscente de referencia, para las proporciones molares de los iones activadores de cobre se ajustaron también de nuevo valores uniformes de 500 ppm, mientras que para las proporciones molares de los iones cobalto se fijaron valores de 5 ppm (curva de emisión 6), 10 ppm (curva de emisión 7) y 20 ppm (curva de emisión 8).

La Figura 4 muestra una comparación de las curvas de brillo de termoluminiscencia exclusivas que se determinaron para la sustancia luminiscente de referencia en polvo y un modo de realización del elemento de seguridad que presenta esta sustancia luminiscente de referencia, habiéndose colocado este elemento de seguridad sobre un sustrato de billete de banco. En esta comparación, la curva de brillo de termoluminiscencia de la sustancia luminiscente de referencia en polvo está representada con una línea de trazo continuo, mientras que la curva de brillo de termoluminiscencia del elemento de seguridad está representada con una línea de trazo discontinuo.

En ambos casos, las muestras que se habían de ensayar se calentaron en primer lugar a 250 °C para poder eliminar de esta manera las energías almacenadas accidentalmente, en caso dado por una excitación correspondiente con luz diurna. Este procedimiento de caldeo primario, destinado a asegurar un alto nivel de reproducibilidad de las mediciones TSL u OSL estándar posteriores, se utilizó en todas las investigaciones correspondientes.

Una vez realizado el enfriamiento, las muestras así preparadas se excitaron en condiciones definidas por medio de un láser de 340 nm para provocar un relleno lo más completo posible de las trampas responsables de la termoluminiscencia de las muestras. En todos los casos, se observó después una pausa de 20 segundos para comenzar a continuación la lectura de las sumas de luz almacenadas calentando selectivamente las muestras a una velocidad de calentamiento de 5 K/s hasta una temperatura final de 250 °C. Las intensidades integrales de la radiación emitida por las muestras como resultado de la energía térmica alimentada se pudieron detectar por medio de un lector TSL/OSL de la firma RISO (modelo DA-15). La representación gráfica de su dependencia de la temperatura conduce a las curvas mostradas en la Figura 4.

Queda claro que las dos curvas presentan prácticamente los mismos máximos de temperatura de aproximadamente 130 °C y que también se diferencian sólo ligeramente entre sí en cuanto a la forma de la curva. Esto significa que la característica de termoluminiscencia exclusiva de la sustancia luminiscente del elemento de seguridad según la invención se conserva incluso cuando la sustancia luminiscente se procesa para obtener el elemento de seguridad, en particular cuando se aplica sobre y/o dentro de documentos de valor y de seguridad correspondientes, como, por ejemplo, billetes de banco, documentos de identidad, pasaportes y permisos de conducir, o incluso tarjetas bancarias o de crédito.

Las dos curvas de brillo de termoluminiscencia mostradas son curvas de brillo normalizadas en el lado de la intensidad. Sin embargo, las diferencias en relación con las intensidades medidas son comparativamente pequeñas. En condiciones de medición por lo demás iguales, las intensidades de las señales de termoluminiscencia medidas para una misma sustancia luminiscente dependen en particular del espesor de la respectiva capa de sustancia luminiscente.

En las extensas investigaciones llevadas a cabo en este contexto también se pudo demostrar que las señales de TSL exclusivas, así como, en caso dado, las señales para la luminiscencia estimulada ópticamente de la sustancia luminiscente del elemento de seguridad según la invención, pueden verificarse también de forma fiable en el caso de las concentraciones de sólidos que pueden considerarse típicas de tintas de seguridad que contienen pigmentos y los diseños de impresión obtenidos utilizando estas tintas.

Asimismo, cabe señalar en este punto una vez más que estas investigaciones también permitieron asegurarse de que todos los materiales de soporte utilizados habitualmente para crear documentos de valor y de seguridad presenten una estabilidad suficientemente alta para resistir el tratamiento térmico necesario para la lectura repetida de las señales de termoluminiscencia a temperaturas de hasta 250°C, sin que estos materiales y los elementos de seguridad colocados sobre y dentro de los mismos resulten dañados.

La Figura 5 muestra las curvas de brillo TSL 1' a 5' de las sustancias luminiscentes de sulfuro de zinc 1 a 5 descritas en la tabla anterior. En este caso las curvas no se normalizaron, por lo que se muestran las diferencias de intensidad determinadas en condiciones de medición iguales.

Además, queda claro que los máximos de temperatura de las curvas de brillo de las sustancias luminiscentes investigadas se desplazan a temperaturas mayores bajo la influencia de las partes de fase hexagonal crecientes, ajustadas preparativamente, indicadas en la tabla anterior.

La Figura 6 muestra una conexión entre los máximos de temperatura $T_{máx}$ de las curvas de brillo TSL que se muestran en la Figura 5 y las partes de fase hexagonal de las sustancias luminiscentes investigadas. En este contexto, puede verse que para los máximos de temperatura de las curvas de brillo se alcanzan valores en el intervalo preferido en el sentido de la invención entre 120 °C y 150 °C sólo a partir de una parte de fase hexagonal de aproximadamente el 10 %.

La Figura 7 muestra un espectro de emisión de termoluminiscencia de un modo de realización preferido del elemento de seguridad según la invención, que comprende la sustancia luminiscente de referencia descrita anteriormente (sustancia luminiscente 4 en la tabla). Sorprendentemente, a diferencia de la electroluminiscencia estacionaria de la sustancia luminiscente, este espectro de emisión de termoluminiscencia se caracteriza por una emisión de banda comparativamente estrecha con un máximo de emisión en aproximadamente 540 nm.

La Figura 8 muestra de nuevo la curva de brillo TSL de la sustancia luminiscente de referencia en comparación con las curvas de brillo TSL de sustancias electroluminiscentes A, B, C, D según el estado de la técnica, como se utilizan, por ejemplo, en pantallas electroluminiscentes de película gruesa. La sustancia luminiscente de referencia, tal como se utiliza en el elemento de seguridad según la invención, presenta una electroluminiscencia en la región del rojo intenso del espectro electromagnético. Por el contrario, las sustancias electroluminiscentes B y D muestran una electroluminiscencia en la región del espectro del azul de la luz visible, mientras que las sustancias luminiscentes A y C emiten en la región del verde después de una excitación por medio de campos eléctricos alternos. Las sustancias electroluminiscentes A-D ya conocidas son pigmentos EL de diferentes fabricantes. Todas las curvas de brillo TSL normalizadas representadas se midieron en las mismas condiciones.

A diferencia de la curva de brillo de termoluminiscencia característica de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc de referencia del elemento de seguridad según la invención, las curvas de brillo de todas las sustancias electroluminiscentes A, B, C, D incluidas en la comparación presentan máximos de temperatura asentados sólo ligeramente por encima de una temperatura de 50 °C. A diferencia del caso de la sustancia luminiscente de sulfuro de

zinc del elemento de seguridad según la invención, las trampas relativamente poco profundas responsables de la aparición de efectos de termoluminiscencia en este intervalo de temperaturas bajo se pueden vaciar ya por la adición de energías relativamente bajas sin estimulación adicional, o sea, por ejemplo, ya por las correspondientes fluctuaciones de la temperatura ambiente en forma de procesos de posluminiscencia de poca intensidad.

En cambio, el uso de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc con relaciones de fases influidas selectivamente en el elemento de seguridad según la invención abre la posibilidad de utilizar la característica de termoluminiscencia exclusiva como criterio único o adicional para verificar la autenticidad de los documentos de valor y de seguridad dotados del elemento de seguridad según la invención.

Sin embargo, como alternativa a la adición de energía térmica, los electrones almacenados en las trampas de red características de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc del elemento de seguridad según la invención después de una excitación adecuada pueden liberarse de las trampas también mediante una estimulación óptica selectiva y devolverse al estado fundamental electrónico bajo emisión de una correspondiente radiación de luminiscencia.

A diferencia de las curvas de brillo características de la termoluminiscencia, para la Luminiscencia Estimulada Ópticamente se miden curvas de extinción específicas, que también pueden utilizarse según la invención como criterio de autenticidad.

La Figura 9 muestra una curva de extinción característica para una Luminiscencia Estimulada Ópticamente de un modo de realización preferido del elemento de seguridad según la invención, que comprende la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc de referencia descrita anteriormente, cuya curva de brillo de termoluminiscencia se muestra en la Figura 4. El elemento de seguridad está colocado sobre un sustrato de billete de banco. Después de rellenar las trampas utilizando de nuevo la fuente de excitación láser de 340 nm y observar una pausa correspondiente de 20 segundos, se realizó la lectura de la suma luminosa almacenada mediante la estimulación óptica por medio de una radiación láser intensa de 750 nm. Unos ensayos orientativos llevados a cabo anteriormente habían dado como resultado que se podía lograr la relación señal/ruido más alta utilizando una longitud de onda láser de este tipo.

La distribución espectral de la luz emitida tras la estimulación óptica de la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc del elemento de seguridad según la invención coincide con la determinada en las mediciones TSL correspondientes. Teniendo en cuenta el máximo de longitud de onda de esta emisión encontrado en aproximadamente 536 nm y la longitud de onda de excitación de 750 nm, la transformación de radiación resultante de la estimulación óptica del elemento de seguridad según la invención se puede clasificar como luminiscencia anti-Stokes.

La forma exacta de las curvas de extinción resultantes de la estimulación óptica de sustancias luminiscentes se ve influida por distintos factores, que incluyen también la potencia del láser. Sin embargo, las curvas de extinción medidas en condiciones definidas representan curvas características de la sustancia luminiscente exclusivas que pueden verificarse con un alto grado de fiabilidad a altas velocidades de lectura y sin ningún sometimiento a esfuerzo térmico del elemento de seguridad según la invención.

La Figura 10 muestra una representación esquemática de una disposición óptica para medir los espectros y las curvas mostrados en las Figuras 4 a 9. La sustancia luminiscente de sulfuro de zinc o el elemento de seguridad forman una muestra 10. La disposición comprende un dispositivo 11 de calentamiento, con el que se puede calentar la muestra 10 con fines de estimulación térmica. El dispositivo 11 de calentamiento se puede controlar con un control 12 de calefacción. En el dispositivo 11 de calentamiento está dispuesto un termopar 13 para poder medir la temperatura generada por el dispositivo 11 de calentamiento.

La disposición comprende además un láser 14, con el que se puede excitar ópticamente la muestra 10. El láser 14 se puede variar en frecuencia y controlar con un control 16 de láser. El láser 12 también se puede utilizar para rellenar mediante excitación las trampas de red especiales responsables de la aparición de los efectos exclusivos TSL u OSL del elemento de seguridad según la invención. Durante esta excitación, el obturador 18 delante del dispositivo 17 de detección de luz permanece cerrado. Los filtros ópticos 19 se seleccionan de modo que las longitudes de onda emitidas por la muestra 10 con la respectiva excitación térmica u óptica puedan medirse con alta eficacia, mientras que todas las demás longitudes de onda se bloquean.

La disposición comprende además un dispositivo 17 de detección de luz, que puede estar formado, por ejemplo, por un tubo fotomultiplicador. Entre el dispositivo 17 de detección de luz y la muestra 10 están dispuestos un obturador óptico 18 y uno o varios filtros ópticos 19. El obturador 18 se activa con un control 21 de obturador. Una unidad 22 de alta tensión sirve para suministrar alta tensión al dispositivo 17 de detección de luz. Una señal de salida del dispositivo 17 de detección de luz se amplifica con un amplificador 23 y se alimenta a un ordenador 24. El ordenador 24 sirve por otro lado para controlar el control 12 de calefacción, el control 21 de obturador y la unidad 22 de alta tensión. También se alimenta al ordenador 24 una señal de salida del termopar 13.

Lista de símbolos de referencia

1 - Espectro de emisión de la electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 1 de sulfuro de zinc activada exclusivamente con cobre

2 - Espectro de emisión de la electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 2 de sulfuro de zinc activada exclusivamente con cobre

3 - Espectro de emisión de la electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 3 de sulfuro de zinc activada exclusivamente con cobre

4 - Espectro de emisión de la electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 4 de sulfuro de zinc activada exclusivamente con cobre (sustancia luminiscente de referencia)

5 - Espectro de emisión de la electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 5 de sulfuro de zinc activada exclusivamente con cobre

1'- Curva de brillo de termoluminiscencia de la sustancia luminiscente 1

2'- Curva de brillo de termoluminiscencia de la sustancia luminiscente 2

3'- Curva de brillo de termoluminiscencia de la sustancia luminiscente 3

4'- Curva de brillo de termoluminiscencia de la sustancia luminiscente 4 (sustancia luminiscente de referencia)

5'- Curva de brillo de termoluminiscencia de la sustancia luminiscente 5

1"- Máximo de temperatura de la curva de brillo de la sustancia luminiscente 1

2"- Máximo de temperatura de la curva de brillo de la sustancia luminiscente 2

3"- Máximo de temperatura de la curva de brillo de la sustancia luminiscente 3

4"- Máximo de temperatura de la curva de brillo de la sustancia luminiscente 4 (sustancia luminiscente de referencia)

5"- Máximo de temperatura de la curva de brillo de la sustancia luminiscente 5

6 - Espectro de emisión de electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 6 codopada adicionalmente con 5 ppm de cobalto

7 - Espectro de emisión de electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 7 codopada adicionalmente con 10 ppm de cobalto

8 - Espectro de emisión de electroluminiscencia de una sustancia luminiscente 8 codopada adicionalmente con 20 ppm de cobalto

10 - Muestra

11 - Dispositivo de calentamiento

12 - Control de calefacción

13 - Termopar

14 - Láser

15 - -

16 - Control de láser

17 - Dispositivo de detección de luz

18 - Obturador óptico

19 - Filtros ópticos

20 - -

21 - Control de obturador

22 - Unidad de alta tensión

23 - Amplificador

24 - Ordenador

REIVINDICACIONES

1. Elemento de seguridad para un documento de seguridad o de valor, comprendiendo el elemento de seguridad una sustancia luminiscente de sulfuro de zinc en forma de partículas, en donde la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc presenta la siguiente fórmula química general:

$ZnS: Cu_x, M_y, X_z$

con:

- M = uno o varios elementos de un grupo que comprende los elementos químicos Co, In y Ni
- X = uno o varios elementos de un grupo que comprende los haluros F, Cl, Br y I;
- $0 < x \leq 0{,}002$;
- $0 \leq y \leq 0{,}00015$; y
- $0 \leq z \leq 0{,}00050$;

en donde las partículas presentan respectivamente partes de fase cúbica y partes de fase hexagonal, en donde la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc emite una primera radiación de luminiscencia en la región del espectro entre 580 nm y 780 nm cuando se excita mediante un campo eléctrico y en donde la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc emite una segunda radiación de luminiscencia en la región del espectro visible cuando se estimula térmicamente y previamente se excita mediante radiación UV.

2. Elemento de seguridad según la reivindicación 1, caracterizado por que las partes de fase hexagonal en las partículas individuales se encuentran en promedio en el intervalo entre el 20 % y el 40 %.

3. Elemento de seguridad según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la primera radiación de luminiscencia presenta un espectro de emisión que consiste en una banda de emisión en la región del espectro del rojo intenso.

4. Elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la segunda radiación de luminiscencia se emite en la región del espectro del verde.

5. Elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la segunda radiación de luminiscencia presenta un máximo con una longitud de onda en la región del espectro entre 520 nm y 550 nm.

6. Elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la segunda radiación de luminiscencia emitida en virtud de la estimulación térmica presenta un máximo de intensidad integral (curva de brillo de termoluminiscencia) en el intervalo de temperaturas entre 120 °C y 150 °C.

7. Elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc también emite la segunda radiación de luminiscencia cuando se estimula ópticamente después de una excitación previa.

8. Elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que las partículas presentan un tamaño medio de grano entre 2 µm y 50 µm, en particular entre 2 µm y 20 µm.

9. Elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la sustancia luminiscente de sulfuro de zinc presenta la siguiente fórmula química general:

$ZnS: Cu_x, Co_y$ o

$ZnS: Cu_x$

con $0 < x < 0{,}002$ y $0 < y \leq 0{,}00015$.

10. Documento de seguridad o de valor con un elemento de seguridad según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Procedimiento para la detección y/o verificación de un elemento de seguridad que presenta una sustancia luminiscente según una de las reivindicaciones 1 a 9 en un documento de seguridad o de valor, que comprende las siguientes etapas:

a excitación de la sustancia luminiscente (10) mediante un campo eléctrico alterno;

b. comprobación de si, como resultado de la excitación mediante el campo eléctrico alterno en la etapa a, se emite una primera radiación de luminiscencia en la región del espectro comprendida entre 580 nm y 780 nm;

c. excitación de la sustancia luminiscente mediante una radiación UV;

d. estimulación de la sustancia luminiscente (10) excitada, mediante una estimulación térmica o mediante una estimulación óptica de la sustancia luminiscente; y

e. comprobación de si, como resultado de la estimulación, se emite una segunda radiación de luminiscencia en la región del espectro visible.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que se genera respectivamente una señal de confirmación cuando, en una de las etapas de comprobación b y/o e realizadas, se detecta la aparición de la primera o la segunda radiación de luminiscencia comprobadas.

13 Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que la sustancia luminiscente se calienta a una temperatura de hasta un máximo de 250 °C para la estimulación térmica.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que, en el caso de la estimulación térmica, se compara en la etapa e la intensidad de la segunda radiación de luminiscencia emitida con una curva de brillo de termoluminiscencia predeterminada.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que, en el caso de la estimulación óptica, se compara en la etapa e la intensidad de la segunda radiación de luminiscencia emitida con una curva de extinción predeterminada.

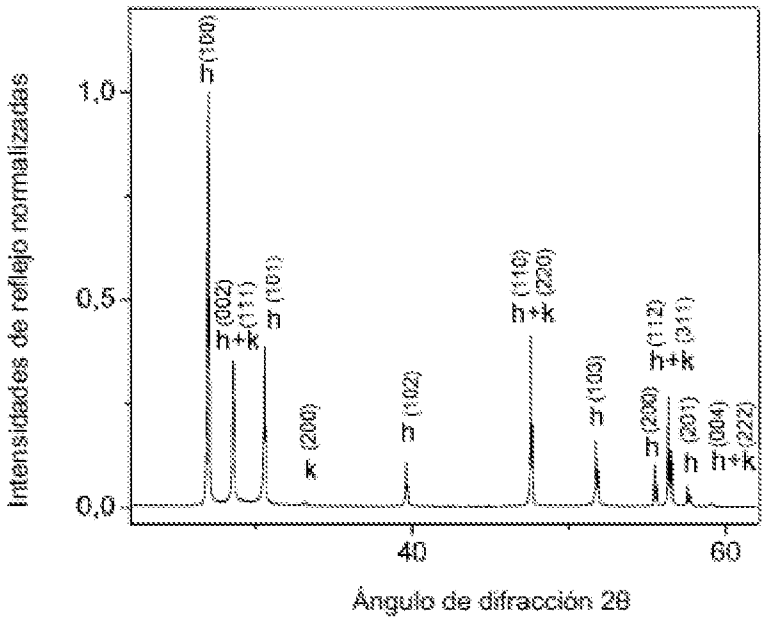

Intensidades de reflejo normalizadas
1,0
0,5
0,0
40
60
Ángulo de difracción 2θ
h (100)
(002)
h+k (111)
h (101)
k (200)
h (102)
h+k (110) (220)
h (103)
h (200)
h+k (112) (311)
h (201)
(004)
h+k (222)

Fig: 1

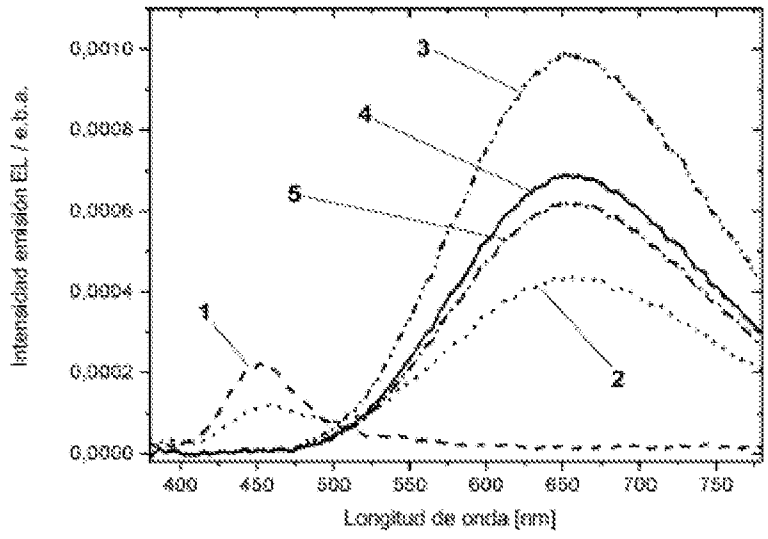

Intensidad emisión EL / u.b.a.
0,0010
0,0008
0,0006
0,0004
0,0002
0,0000
400
450
500
550
600
650
700
750
Longitud de onda [nm]
1
2
3
4
5

Fig. 2

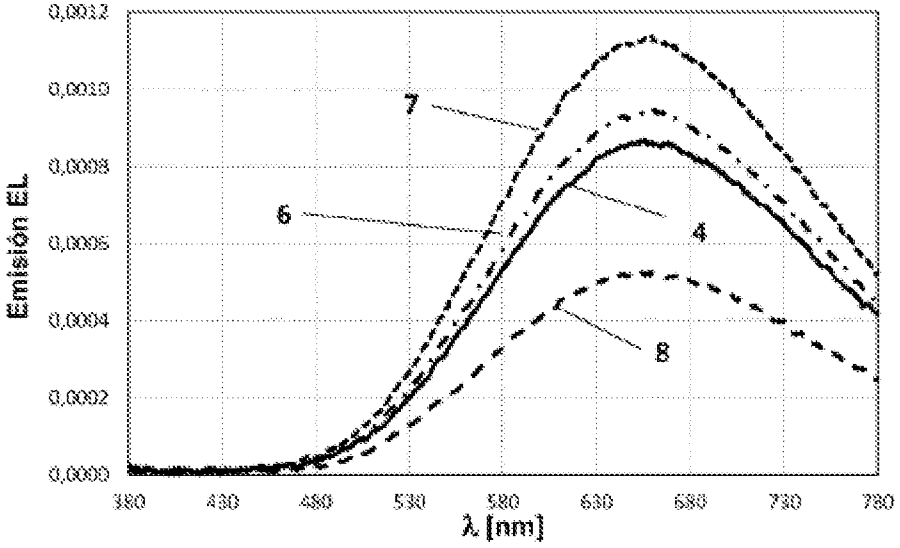

Emisión EL
λ [nm]
7
6
4
8

Fig. 3

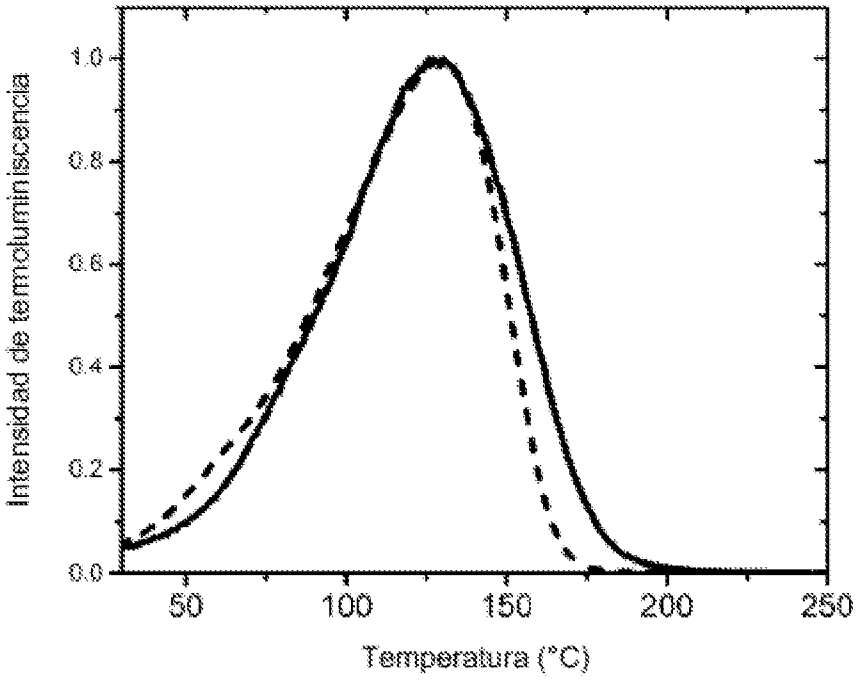

Intensidad de termoluminiscencia
Temperatura (°C)

Fig. 4

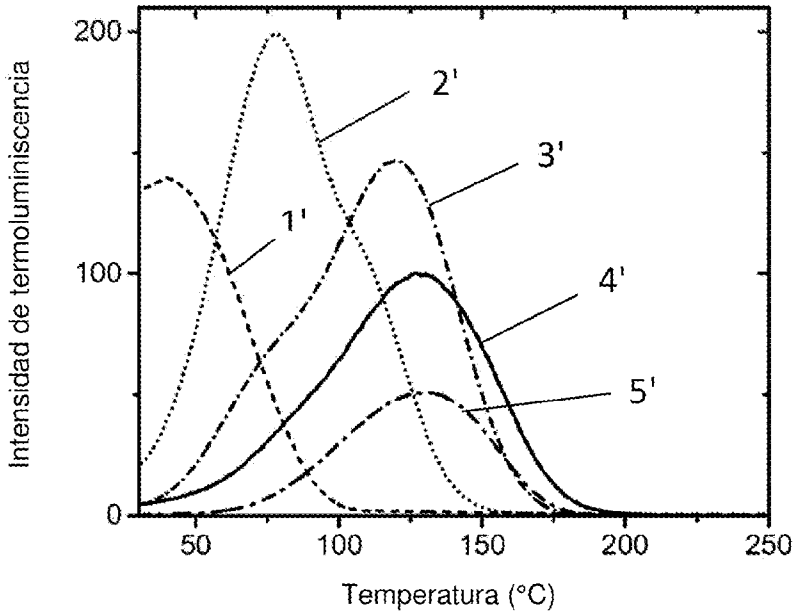

Intensidad de termoluminiscencia
200
100
0
50
100
150
200
250
Temperatura (°C)
1'
2'
3'
4'
5'

Fig. 5

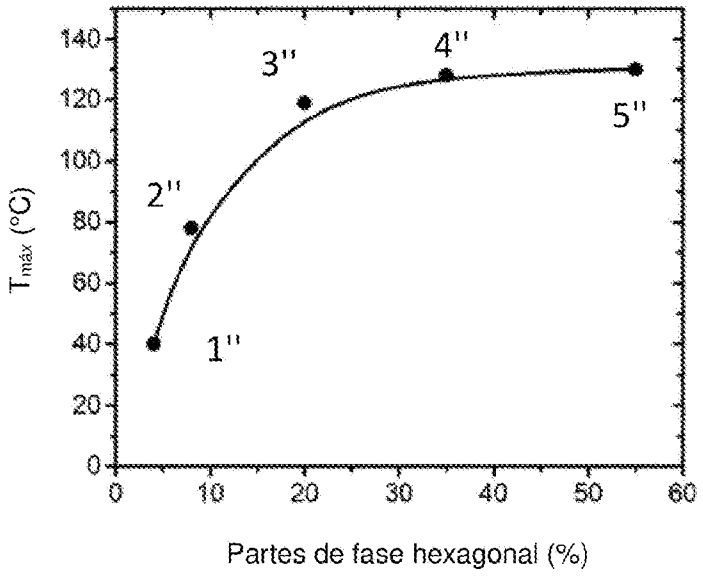

$T_{máx}$ (°C)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
Partes de fase hexagonal (%)
1''
2''
3''
4''
5''

Fig. 6

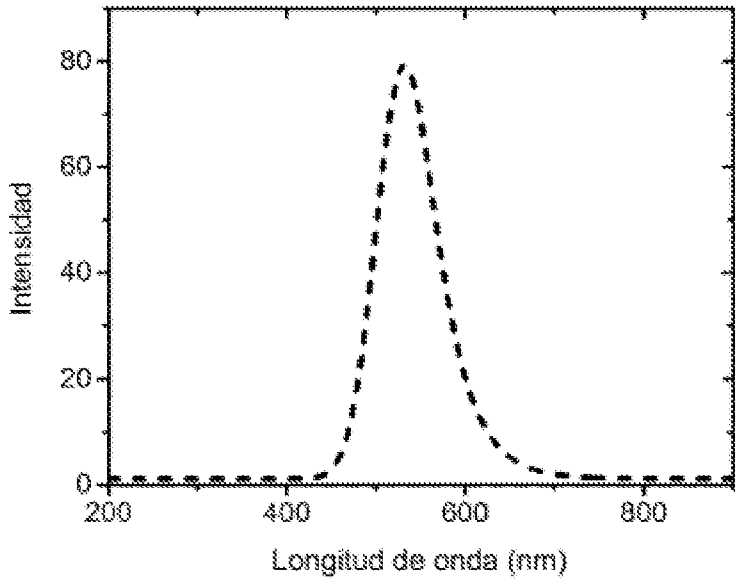

Intensidad
80
60
40
20
0
200
400
600
800
Longitud de onda (nm)

Fig. 7

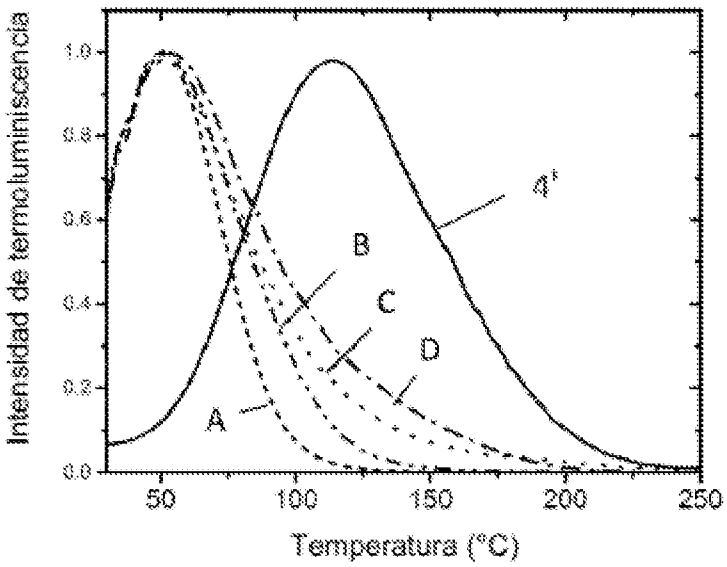

Intensidad de termoluminiscencia
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
50
100
150
200
250
Temperatura (°C)
A
B
C
D
4'

Fig. 8

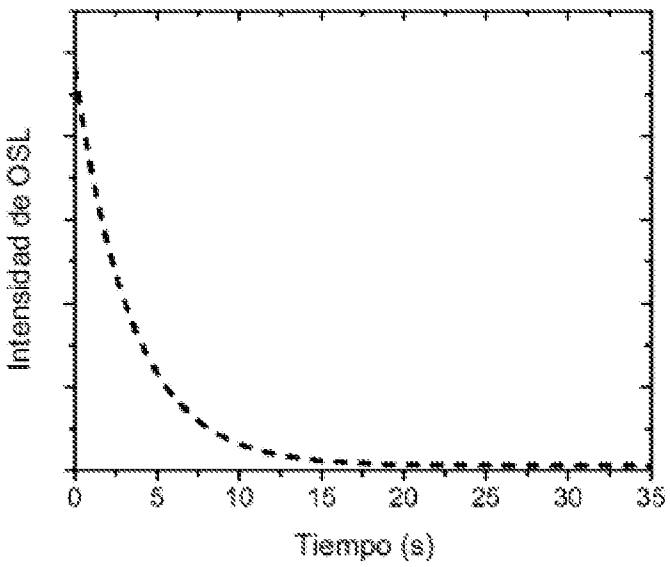

Intensidad de OSL
0
5
10
15
20
25
30
35
Tiempo (s)

Fig. 9

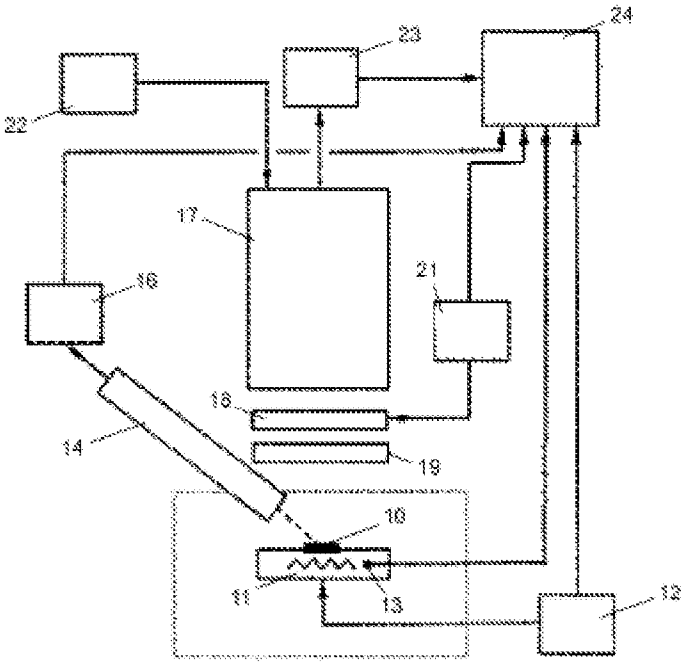

22
23
24
17
16
21
18
19
14
10
11
13
12

Fig. 10