

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 623**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

B41M 3/14 (2006.01)

C09D 11/037 (2014.01)

C09D 11/50 (2014.01)

H01L 33/50 (2010.01)

B42D 25/29 (2014.01)

B42D 25/378 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2018 PCT/EP2018/056948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2018 WO18172318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2018 E 18710892 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3565860**

54 Título: **Material de estannato de bario dopado con hierro fotoluminiscente, composición de tinta de seguridad y característica de seguridad de la misma**

30 Prioridad:

20.03.2017 US 201762473737 P
02.05.2017 EP 17169120

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.03.2021

73 Titular/es:

SICPA HOLDING SA (100.0%)
Avenue de Florissant 41
1008 Prilly, CH

72 Inventor/es:

HAUBRICH, SCOTT;
PINCELOUP, PASCAL;
GREEN, EDEN MICHELE ANTHANASEE;
ANDERSON, DAVID y
STURGEON, MATTHEW

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 814 623 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de estannato de bario dopado con hierro fotoluminiscente, composición de tinta de seguridad y característica de seguridad de la misma

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al campo de las características de seguridad y a sus usos para la protección de documentos y artículos contra la falsificación y la reproducción ilegal. En particular, la presente invención se refiere al campo de los materiales de estannato de bario fotoluminiscentes que absorben la luz ultravioleta (UV) y que muestran una fuerte luminiscencia en el infrarrojo cercano (NIR). Tales materiales son particularmente útiles para la producción de composiciones de tinta de seguridad y características de seguridad ocultas con resistencia mejorada para la lucha contra el fraude.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Con la mejora constante de la calidad de las fotocopias en color e impresiones y en un intento de proteger documentos de seguridad, tales como billetes de banco, documentos de valor o tarjetas, billetes o tarjetas de transporte, etiquetas fiscales, y etiquetas de los productos que no tienen efectos reproducibles, contra el fraude, la falsificación o la reproducción ilegal, ha sido la práctica convencional incorporar diversos medios de seguridad en estos documentos. Ejemplos típicos de medios de seguridad incluyen hilos de seguridad, ventanas, fibras, plaquetas, láminas, calcomanías, hologramas, marcas de agua, tintas de seguridad que comprenden pigmentos ópticamente variables, pigmentos de interferencia de película delgada magnéticos o magnetizables, partículas de interferencia recubiertas, pigmentos termocrómicos, pigmentos fotocromáticos, compuestos luminiscentes, absorbentes de la radiación infrarroja, absorbentes de la luz ultravioleta o magnéticos.

20

25

El uso de materiales fotoluminiscentes en el campo de la impresión de documentos de seguridad se conoce en la técnica: véase por ejemplo Optical Document Security de R.L: van Renesse, tercera edición, 2005, págs. 98-102. Un material fotoluminiscente es un material que es capaz de emitir cantidades detectables de radiación en el espectro infrarrojo (IR), visible (VIS) y/o ultravioleta (UV) tras la excitación con una radiación electromagnética externa.

30

Normalmente, los materiales fotoluminiscentes utilizados para la producción de características de seguridad en el campo de los documentos de valor o de seguridad absorben en el intervalo del espectro UV y emiten en el intervalo del espectro VIS. Este tipo de comportamiento es exhibido tanto por materiales inorgánicos como orgánicos, los cuales una vez expuestos a la radiación UV, emiten en el intervalo del espectro VIS. Por lo tanto, la característica de seguridad es detectable mediante el uso de una lámpara UV y observando la luminiscencia a simple vista.

35

Se ha observado que los materiales que presentan un gran desplazamiento de Stokes que absorben en el intervalo del espectro UV, pero no en el intervalo del espectro VIS y que emiten en el intervalo del espectro NIR o IR, lo que requiere un equipo especial para inducir y detectar su luminiscencia, son particularmente útiles para la producción de características de seguridad ocultas es decir, de características de seguridad que no pueden ser autenticadas a simple vista, pero que para la autenticación dependen de un dispositivo de detección o de lectura, tal como un equipo de autenticación electrónica.

40

El estannato de bario luminiscente en el NIR con gran desplazamiento de Stokes fue descrito por Mizoguchi et al. (J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9796). El estannato de bario (BaSnO_3) descrito por Mizoguchi et al. exhibe una amplia luminiscencia centrada en 905 nm, tras la excitación a 380 nm, pero no exhibe la luminiscencia en el intervalo del espectro VIS. La emisión de la luminiscencia fue descrita también para la serie $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$. Se observó que la intensidad de los picos de emisión en el NIR disminuye con el aumento del contenido de estroncio, presentando así el BaSnO_3 la intensidad de emisión más fuerte.

45

50

Las técnicas de autenticación de características de seguridad ocultas que contienen materiales fotoluminiscentes que emiten en el intervalo del espectro NIR o IR tras la irradiación con luz UV son muy eficaces en la detección de productos falsificados y fraudulentos relativamente poco sofisticados. Sin embargo, los individuos con los recursos y equipos apropiados podrían ser capaces de revertir la técnica de un sistema de autenticación y/o emplear técnicas de espectrometría con el fin de determinar los componentes de algunos materiales fotoluminiscentes. Los materiales fotoluminiscentes pueden ser reproducidos posteriormente y aplicados a los documentos o artículos no auténticos, comprometiendo con ello los beneficios de autenticación que pueden ser proporcionados por un material fotoluminiscente en particular. Por lo tanto, aunque se han desarrollado materiales fotoluminiscentes que absorben en el intervalo del espectro UV y que emiten en el intervalo del espectro IR para producir una característica de seguridad oculta de alta seguridad, es deseable desarrollar otros materiales fotoluminiscentes adicionales, lo que puede dificultar las actividades de fraude y falsificación y/o puede resultar beneficioso para autenticar artículos y documentos de particular interés.

55

60

También se ha descrito el estannato de bario dopado con hierro $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, siendo x 0,02, 0,03, 0,05, 0,10 y 0,15 (Adak et al. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2015, 3829; James et al. *Applied Surface*

65

Science 2013, 121). Sin embargo, como se muestra en la **Tabla 3**, los materiales de estannato de bario dopado con hierro (muestras **E17**, **E18** y **E19** en la Tabla 3) que tienen concentraciones de cationes férricos comparables a las de los materiales de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ descritos en la bibliografía, así como el material de BaSnO_3 no dopado presentan una señal de emisión débil en el intervalo del espectro NIR y, por lo tanto, no son fácilmente detectables y, en consecuencia, no pueden ser utilizados de manera eficiente para la producción de características de seguridad ocultas.

Por lo tanto, subsiste la necesidad de materiales fotoluminiscentes alternativos, que absorban en el intervalo del espectro UV, pero no en el intervalo del espectro VIS, y que exhiban una fuerte luminiscencia de emisión en el intervalo del espectro IR. Tales materiales fotoluminiscentes requieren el uso de equipo especial para inducir y detectar su fotoluminiscencia y por lo tanto, son particularmente útiles para la producción a costes reducidos de características de seguridad y/o para la producción de características de seguridad ocultas mejoradas y más eficientes.

SUMARIO DE LA INVENCION

En consecuencia, es el objeto de la presente invención proporcionar un material de estannato de bario dopado con hierro fotoluminiscente que absorba en el intervalo del espectro UV, pero no en el intervalo del espectro VIS y exhiba intensidades de fotoluminiscencia significativamente más fuertes en el intervalo del espectro NIR que las muestras de BaSnO_3 y BaSnO_3 dopadas con hierro de la técnica anterior. Esto se consigue con el material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria que tiene una concentración de catión férrico (Fe^{3+}) de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso.

Además se reivindica y se describe en la presente memoria una composición de tinta de seguridad fotoluminiscente que comprende el material de estannato de bario dopado con hierro que exhibe una fuerte intensidad de fotoluminiscencia en el intervalo del espectro NIR descrito en la presente memoria. En particular, la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente puede comprender además una o más sustancias fotoluminiscentes que absorben en el intervalo del espectro UV y que emiten en el intervalo del espectro VIS.

También se reivindica y se describe en la presente memoria una característica de seguridad hecha con la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria, así como un proceso para la fabricación de la característica de seguridad que comprende las etapas de aplicar sobre un sustrato, preferiblemente por un proceso de recubrimiento o de impresión, la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente con el fin de formar una capa de seguridad fotoluminiscente, y endurecer la capa de seguridad fotoluminiscente.

También se reivindica y se describe en la presente memoria un documento o artículo de seguridad que comprende una o más de las características de seguridad descritas en la presente memoria, así como un método para la autenticación de dicho documento o artículo de seguridad, que comprende las etapas:

- a) iluminar la una o más características de seguridad descritas en la presente memoria en el documento o artículo de seguridad con luz ultravioleta;
- b) medir los parámetros espectrales de la radiación emitida por la una o más características de seguridad en respuesta a la iluminación con luz ultravioleta; y
- c) determinar la autenticidad del documento o artículo de seguridad.

Preferiblemente, la etapa b) del método de autenticación comprende medir la intensidad de la radiación emitida por la característica de seguridad en una o más longitudes de onda del infrarrojo cercano predefinidas y/o el espectro de intensidad integrado de la radiación emitida por la característica de seguridad entre dos longitudes de onda del infrarrojo cercano predefinidas y/o medir la propiedad de extinción de la radiación emitida.

Además se reivindican y divulgan en la presente memoria procesos de fabricación del material de estannato de bario dopado con hierro que tienen una concentración de catión férrico (Fe^{3+}) de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso.

Uno de los procesos de fabricación comprende las etapas:

- d) añadir un volumen apropiado de solución acuosa de Fe^{3+} a una solución acuosa pre-agitada que comprende Ba^{2+} y Sn^{4+} ;
- e) añadir la solución acuosa de la etapa d) a una solución acuosa de NaOH, lo que provoca la formación de un precipitado de $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ dopado con hierro;
- f) ajustar el pH de la suspensión de la etapa e), preferiblemente por adición de una solución acuosa de NaOH o HCl, a aproximadamente 11;
- g) separar el precipitado de $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ dopado con hierro; y
- h) calcinar el precipitado de $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ dopado con hierro.

Un proceso de fabricación adicional del material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente

memoria comprende las etapas:

i) añadir un volumen apropiado de solución de Fe^{3+} a una mezcla de BaCO_3 y SnO_2 ;

j) moler la mezcla de la etapa i); y

5 k) calcinar la mezcla obtenida en la etapa j).

Preferiblemente, la etapa l) se lleva a cabo después de la etapa h) o k) de los procesos descritos anteriormente:

l) tamizar el precipitado calcinado obtenido en la etapa h) o k).

10 El material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria exhibe una intensidad de fotoluminiscencia integrada más fuerte en el intervalo del espectro NIR que la del BaSnO_3 descrito por Mizoguchi et al. y el material de estannato de bario dopado con hierro de fórmula general $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, siendo x 0,02, 0,03, 0,05, 0,10 y 0,15 descrito por Adak et al. y James et al. La sustitución de BaSnO_3 por $\text{BaSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, siendo x 0,02, 0,03, 0,05, 0,10 y 0,15, por el estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria en una composición de tinta de seguridad permite tanto la producción de características de seguridad con mejores propiedades de luminiscencia como la producción de características de seguridad que tienen propiedades de luminiscencia similares a un costo reducido.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **Fig. 1** muestra el difractograma XRD de la muestra **C1** que contiene una mezcla de polvo de BaSnO_3 y SnO_2 .

La **Fig. 2** muestra el difractograma XRD de una muestra de BaSnO_3 "no dopado" (**C3**), utilizada como ejemplo comparativo.

La **Fig. 3** muestra el difractograma XRD de un polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} de acuerdo con la presente invención (muestra **E2** que tiene una concentración de Fe^{3+} de 45 ppm).

La **Fig. 4** muestra la distribución del tamaño de las partículas de un polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} de acuerdo con la presente invención (muestra **E2** que tiene una concentración de Fe^{3+} de 45 ppm).

La **Fig. 5** muestra una imagen de microscopio SEM de partículas de un polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} de acuerdo con la presente invención (muestra **E2** que tiene una concentración de Fe^{3+} de 45 ppm).

30 La **Fig. 6** muestra un diagrama de las intensidades de los espectros de emisión de fotoluminiscencia integrados de polvos de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} de acuerdo con la presente invención (muestras **E1-E7**) en comparación con polvos de BaSnO_3 que tienen una concentración de Fe^{3+} fuera del intervalo de concentración reivindicado en la presente memoria (polvo de BaSnO_3 "no dopado" que tiene una concentración de Fe^{3+} de 4 ppm (muestra **C3**), y polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} que tiene una concentración de Fe^{3+} de 851 ppm (muestra **E8**)) en función de la concentración de Fe^{3+} en las muestras de BaSnO_3 .

La **Fig. 7** muestra un diagrama de las intensidades de los espectros de emisión de fotoluminiscencia de polvos de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} de acuerdo con la presente invención (muestras **E10-E15**) en comparación con polvos de BaSnO_3 que tienen una concentración de Fe^{3+} fuera del intervalo de concentración reivindicado en la presente memoria (polvo de BaSnO_3 "no dopado" que tiene una concentración de Fe^{3+} de 5 ppm (muestra **C7**), polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} que tiene una concentración de Fe^{3+} de 750 ppm (muestra **E16**), polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} que tiene una concentración de Fe^{3+} de 1.000 ppm (muestra **E17**)) en función de la concentración de Fe^{3+} en las muestras de BaSnO_3 .

La **Fig. 8** muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia de un polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} de acuerdo con la presente invención (muestra **E13** que tiene una concentración de Fe^{3+} de 100 ppm).

45 La **Fig. 9** muestra un diagrama de las intensidades de los espectros de emisión de fotoluminiscencia integrados de características de seguridad de acuerdo con la presente invención (muestras **E1 a-E7a** preparadas con tintas que contienen las muestras **E1-E7** de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} de la invención) en comparación con la característica de seguridad preparada con tintas que contienen polvos de BaSnO_3 que tienen una concentración de Fe^{3+} fuera del intervalo de concentración reivindicado en la presente memoria (muestra **C3a** preparada con una tinta que contiene el polvo de BaSnO_3 "no dopado" **C3** y muestra **E8a** preparada con una tinta que contiene el polvo de BaSnO_3 dopado con Fe^{3+} **E8**) en función de la concentración de Fe^{3+} en las muestras de BaSnO_3 .

DESCRIPCIÓN DETALLADA

55 Definiciones

Las siguientes definiciones deben usarse para interpretar el significado de los términos descritos en la descripción y citados en las reivindicaciones.

60 Como se usa en la presente memoria, el artículo "un/una" indica uno, así como más de uno, y no necesariamente limita su sustantivo referente al singular.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "al menos" está destinada a definir uno o más de uno, por ejemplo uno o dos o tres.

65 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "aproximadamente" significa que la cantidad o el valor en

cuestión puede ser el valor especificado designado, o algún otro valor próximo. Generalmente, el término "aproximadamente" que denota un cierto valor pretende indicar un intervalo de $\pm 5\%$ del valor. Como ejemplo, la frase "aproximadamente 100" indica un intervalo de 100 ± 5 , es decir el intervalo de 95 a 105. Preferiblemente, el intervalo indicado por el término "aproximadamente" se refiere a un intervalo de $\pm 3\%$ del valor, más preferiblemente $\pm 1\%$. Generalmente, cuando se utiliza el término "aproximadamente", se puede esperar que se puedan obtener resultados o efectos similares de acuerdo con la invención dentro de un intervalo de $\pm 5\%$ del valor indicado.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "y/o" significa que o bien todos o solo uno de los elementos de dicho grupo puede estar presente. Por ejemplo, "A y/o B" significa "solo A o solo B, o ambos A y B". En el caso de "solo A", el término también abarca la posibilidad de que B esté ausente, es decir, "solo A, pero no B".

La expresión "que comprende" como se usa en la presente memoria pretende ser no exclusiva y ser abierta. Así, por ejemplo una solución que comprende un compuesto A puede incluir otros compuestos además de A. Sin embargo, la expresión "que comprende" abarca también, como una realización particular de la misma, los significados más restrictivos de "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", de modo que por ejemplo "una solución que comprende A, B y opcionalmente C" puede también (esencialmente) consistir en A y B, o (esencialmente) consistir en A, B y C.

La expresión "vehículo líquido" como se usa en la presente memoria abarca cualquier líquido que actúe como un vehículo de materiales distribuidos en un estado sólido y/o disueltos en el mismo.

El término "capa" como se usa en la presente memoria se refiere a una película que resulta de una composición que contiene al menos una resina polimérica formadora de película y un vehículo líquido que es sustancialmente seco.

La expresión "composición de tinta de seguridad" se refiere a cualquier composición, que es capaz de formar una capa sobre un sustrato sólido y que se puede aplicar preferentemente, pero no exclusivamente mediante un método de impresión.

La expresión "característica de seguridad" designa un elemento o una característica en un documento o artículo de seguridad para el propósito de determinar su autenticidad y su protección contra las falsificaciones y la reproducción ilegal. La expresión "característica de seguridad" se utiliza para indicar un carácter, imagen, patrón o un elemento gráfico que se puede utilizar para fines de autenticación.

La expresión "documento de seguridad" y "artículo de seguridad" se refiere a un documento o artículo que tiene un valor tal que son potencialmente objeto de intentos de falsificación o reproducción ilegal y que por lo general está protegido contra la falsificación o fraude por al menos una característica de seguridad. La expresión "artículo de seguridad" como se usa en la presente memoria abarca todos los artículos que deberán ser protegidos contra la falsificación y/o reproducción ilegal con el fin de garantizar su contenido.

Cuando la presente descripción se refiere a realizaciones/características "preferidas", las combinaciones de estas realizaciones/características "preferidas" también se considerarán como divulgadas siempre y cuando esta combinación de realizaciones/características "preferidas" sea técnicamente significativa.

Sorprendentemente, se encontró que un material de estannato de bario dopado con hierro que tiene una concentración de catión férrico (Fe^{3+}) de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso absorbe en el intervalo del espectro UV, pero no en el intervalo del espectro VIS, y presenta una intensidad de fotoluminiscencia integrada más fuerte en el intervalo de espectro NIR que la del estannato de bario conocido y del estannato de bario dopado con hierro. La concentración de catión férrico (Fe^{3+}) se determina por cualquiera de los métodos siguientes: espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), espectroscopía de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), y espectroscopía de absorción atómica (AAS). Preferiblemente, la concentración de catión férrico (Fe^{3+}) se determina por espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Los espectrómetros de ICP-OES, tales como los espectrómetros HORIBA Jobin-Yvon ULTIMA, se pueden utilizar para determinar la concentración de catión férrico (Fe^{3+}). Como queda demostrado por la **Fig. 6 y 7** y en las **Tablas 2 y 3**, los materiales de estannato de bario dopado con hierro que tienen una concentración de catión férrico (Fe^{3+}) de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso exhiben un aumento de al menos 50 % en la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR en comparación con el BaSnO_3 (muestras **C3** y **C7**). Además, los materiales de estannato de bario dopado con hierro que tienen una concentración de catión férrico (Fe^{3+}) de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso exhiben una intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR significativamente mayor en comparación con los materiales de estannato de bario dopado con hierro que tienen concentraciones de Fe^{3+} superiores a 500 ppm (muestras **E8**, **E16**, **E17**, **E18** y **E19**).

Preferiblemente, la concentración de catión férrico (Fe^{3+}) en peso en el material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria es de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 ppm. Como queda demostrado por la **Fig. 6 y 7**, un material de estannato de bario dopado con hierro que tiene una concentración de catión férrico (Fe^{3+}) de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 ppm en peso presenta un aumento de peso de

al menos 100 % en la intensidad de fotoluminiscencia integrada en el NIR en comparación con el BaSnO₃.

Más preferiblemente, la concentración de catión férrico (Fe³⁺) en peso en el material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria es de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm. El material de estannato de bario dopado con hierro que tiene una concentración de catión férrico (Fe³⁺) de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm, además de exhibir un aumento de al menos 200 % en la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR en comparación con BaSnO₃ (ver por ejemplo la **Fig. 6**), exhibe también una intensidad de fotoluminiscencia superior en cualquier longitud de onda en el intervalo del espectro NIR en comparación con BaSnO₃.

Preferiblemente, el material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria se obtiene por un proceso en el estado sólido que comprende las siguientes etapas:

- i) añadir un volumen apropiado de solución de Fe³⁺ a una mezcla de BaCO₃ y SnO₂;
- j) moler la mezcla de la etapa i); y
- k) calcinar la mezcla obtenida en la etapa j).

Como se usa en la presente memoria, una "solución de Fe³⁺" se refiere a una solución de uno o más de precursores de Fe³⁺ en un disolvente. Preferiblemente, el precursor de Fe³⁺ se selecciona del grupo que comprende sales férricas y sus hidratos, sales ferrosas y sus hidratos, óxidos férricos y ferrosos. El catión ferroso se oxida durante la etapa k) de calcinación para proporcionar el catión férrico correspondiente. Las sales férricas adecuadas incluyen, pero no se limitan a Fe(NO₃)₃, FeCl₃, Fe(OAc)₃, [Fe₃O(OAc)₆(H₂O)₃]OAc y sus hidratos. Preferiblemente, el disolvente utilizado para producir la solución de Fe³⁺ se selecciona de alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, agua y mezclas de los mismos.

Como se usa en la presente memoria y es obvio para el experto en la materia, la expresión "volumen apropiado de una solución de Fe³⁺" se refiere a un volumen de una solución de Fe³⁺ que contiene la cantidad de catión férrico (Fe³⁺) o ferroso (Fe²⁺) correspondiente a la cantidad de catión férrico (Fe³⁺) deseada en la muestra de estannato de bario dopado con hierro a ser preparada.

También se prefiere que la calcinación de la etapa k) se lleve a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 1.000 °C y aproximadamente 1.600 °C durante un período de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 48 horas (h), preferiblemente de entre aproximadamente 1.100 °C y aproximadamente 1.400 °C durante un período de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 30 h, y aún más preferiblemente a una temperatura de entre aproximadamente 1.150 °C y aproximadamente 1.350 °C durante entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20 h.

Además, se prefiere que las etapas de proceso que comprenden las etapas i), j) y k) se repitan al menos dos veces, preferiblemente tres veces.

En una realización más preferida, el material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria se obtiene por un proceso en húmedo que comprende las siguientes etapas:

- d) añadir un volumen apropiado de solución acuosa de Fe³⁺ a una solución acuosa pre-agitada que comprende Ba²⁺ y Sn⁴⁺;
- e) añadir la solución acuosa de la etapa d) a una solución acuosa de NaOH, causando con ello la formación de un precipitado de BaSn(OH)₆ dopado con hierro;
- f) ajustar el pH de la suspensión de la etapa e) a aproximadamente 11;
- g) separar el precipitado de BaSn(OH)₆ dopado con hierro y
- h) calcinar el precipitado de BaSn(OH)₆ dopado con hierro.

Como se usa en la presente memoria, una "solución de Fe³⁺" se refiere a una solución de uno o más de precursores de Fe³⁺ en un disolvente. Preferiblemente, el precursor de Fe³⁺ se selecciona del grupo que comprende sales férricas y sus hidratos, sales ferrosas y sus hidratos, óxidos férricos y ferrosos. El catión ferroso se oxida durante la etapa h) de calcinación para proporcionar el catión férrico correspondiente. Las sales férricas adecuadas incluyen, pero no se limitan a Fe(NO₃)₃, FeCl₃, Fe(OAc)₃, [Fe₃O(OAc)₆(H₂O)₃]OAc y sus hidratos. Preferiblemente, el disolvente utilizado para producir la solución de Fe³⁺ se selecciona de alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, agua y mezclas de los mismos.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "volumen apropiado de una solución acuosa de Fe³⁺" se refiere a un volumen de una solución acuosa de Fe³⁺ que contiene al menos la cantidad de catión férrico (Fe³⁺) o ferroso (Fe²⁺) correspondiente a la cantidad de catión férrico (Fe³⁺) deseada en la muestra de estannato de bario dopado con hierro a ser preparada, pero preferiblemente una cantidad de catión férrico (Fe³⁺) o ferroso (Fe²⁺) que es al menos 10 % inferior y a lo sumo 20 % superior a la cantidad de catión férrico (Fe³⁺) deseada en la muestra de estannato de bario dopado con hierro a ser preparada.

Preferiblemente, la solución acuosa pre-agitada que comprende Ba^{2+} y Sn^{4+} se obtiene por adición de una sal de Ba^{2+} , a una solución de ácido pre-agitada de Sn^{4+} , obtenida por disolución de una sal de Sn^{4+} , tal como $SnCl_4$ o sus hidratos en una solución acuosa ácida.

- 5 Preferiblemente, la sal de Ba^{2+} se selecciona del grupo que comprende $BaCl_2$ y sus hidratos, $Ba(NO_3)_2$ y sus hidratos, $Ba(OAc)_2$ y sus hidratos, $BaCO_3$ y $Ba(OH)_2$ y sus hidratos.

10 Se prefiere además que el pH de la suspensión de la etapa e) se ajuste en la etapa f) a aproximadamente 11 mediante la adición de una solución acuosa de NaOH o HCl. Mediante el ajuste del pH de la suspensión de la etapa e) a aproximadamente 11, se asegura que se evita la formación del producto secundario SnO_2 y, en consecuencia, se incrementa el rendimiento de material de estannato de bario dopado con hierro (véase la **Tabla 1**).

15 También se prefiere que la separación del precipitado de $BaSn(OH)_6$ dopado con hierro se realice por centrifugación. Convenientemente, el proceso para fabricar el estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria comprende además la etapa g1) llevada a cabo después de la etapa g) y antes de la etapa h):

g1) lavar el precipitado de $BaSn(OH)_6$ dopado con hierro separado en la etapa g) con agua desionizada hasta que el pH del sobrenadante es de aproximadamente 7 – 10.

20 Más preferiblemente, el proceso de fabricación comprende además la etapa g2) llevada a cabo después de la etapa g) o la etapa g1) y antes de la etapa h):

g2) secar el precipitado de $BaSn(OH)_6$ dopado con hierro a una temperatura de entre aproximadamente 80 °C y 250 °C durante un período de entre aproximadamente 10 y 14 h, preferiblemente de entre 90 °C y 200 °C durante un período de entre 11 y 13 h.

25 Se prefiere además que la calcinación de la etapa h) se lleve a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 1.000 °C y aproximadamente 1.600 °C durante un período de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 48 horas (h), preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 1.100 °C y aproximadamente 1.400 °C durante un período de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 30 h, y aún más preferiblemente a una temperatura de entre aproximadamente 1.150 °C y aproximadamente 1.350 °C durante entre aproximadamente 10 y
30 aproximadamente 20 h.

35 Como se ha demostrado por la **Fig. 6** y **Fig. 7**, los materiales de estannato de bario dopado con hierro obtenidos por la exposición al proceso húmedo anteriormente descrito aumentaron significativamente la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en comparación con los materiales de estannato de bario dopado con hierro obtenidos por el proceso en el estado sólido.

40 El material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria es preferiblemente un material en forma de partículas con partículas que tienen un tamaño medio pequeño, convenientemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,5 μm a aproximadamente 5 μm . Las distribuciones del tamaño de las partículas se pueden medir usando un analizador del tamaño de las partículas Microtrac S3500 Bluewave y un controlador de dispensación de la muestra mediante análisis de difracción láser de la luz dispersada de la muestra y proyectada sobre un dispositivo detector óptico. Para este análisis, las muestras se preparan como una suspensión acuosa, usando por ejemplo un sonicador Branson 450. Las partículas que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 5 μm son particularmente útiles para la producción de características de
45 seguridad transparentes que no puedan ser discriminadas a simple vista. Para obtener tales materiales, los procesos de fabricación descritos anteriormente comprenden preferiblemente la etapa l) realizada después de la etapa h) o k), respectivamente:

l) tamizar el precipitado calcinado obtenido en la etapa h) o k).

50 El material en forma de partículas de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria tiene preferiblemente una distribución del tamaño de las partículas estrecha, de manera que la mayoría de las partículas tienen sustancialmente el mismo tamaño. En una realización preferida las partículas tienen una distribución del tamaño de las partículas definido por $d(0,9)$ de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 μm , preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 μm , y más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 7
55 μm .

60 Otro aspecto de acuerdo con la presente invención se refiere a una composición de tinta de seguridad fotoluminiscente que comprende el material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria. Tal composición de tinta fotoluminiscente es particularmente útil para la producción de una característica de seguridad oculta de alta seguridad que requiere el uso de un equipo especial para inducir y detectar su fotoluminiscencia.

65 La composición de tinta de seguridad fotoluminiscente puede comprender además uno o más agentes colorantes, tales como colorantes, pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos y mezclas de los mismos. Ventajosamente, el uno o más agentes colorantes contenidos opcionalmente en la tinta de seguridad fotoluminiscente no interfieren con la fotoluminiscencia del material de estannato de bario dopado con hierro es decir, no disminuyen la intensidad de la

fotoluminiscencia en una o más longitudes de onda predefinidas en el intervalo del espectro NIR y/o la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR del estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria.

5 Los colorantes adecuados para las tintas son conocidos en la técnica y se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende colorantes reactivos, colorantes directos, colorantes aniónicos, colorantes catiónicos, colorantes ácidos, colorantes básicos, colorantes alimentarios, colorantes de complejos metálicos, colorantes disolventes y mezclas de los mismos. Ejemplos típicos de colorantes incluyen, sin limitación cumarinas, cianinas, oxazinas, uraninas, ftalocianinas, indolinocianinas, trifenilmetanos, naftalocianinas, colorantes indonafalto metálicos, antraquinonas, antrapiridonas, colorantes azoicos, rodaminas, colorantes de escuarilio, y colorantes de croconio. 10 Convenientemente, los colorantes seleccionados no absorben en el intervalo de aproximadamente 800 nm a aproximadamente 1.050 nm y no interfieren con la fotoluminiscencia del material de estannato de bario dopado con hierro, es decir, no disminuyen la intensidad de la fotoluminiscencia en una o más longitudes de onda preferidas en el intervalo del espectro NIR y/o en la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR del estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria, por ejemplo, por extinción rápida de dicha fotoluminiscencia o 15 por reacción química con dicho material.

Los pigmentos adecuados para las tintas son conocidos en la técnica y se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos y mezclas de los mismos. Los ejemplos típicos de pigmentos incluyen, sin limitación de óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, pigmentos azoicos, azometinas, metinas, antraquinonas, ftalocianinas, perinonas, perilenos, dicetopirrolpirroles, pigmentos tioíndigo, pigmentos tiaziníndigo, dioxazinas, iminoisoindolininas, iminoisoindolinonas, quinacridonas, flavantronas, indantronas, antrapirimidinas y pigmentos de quinoftalona y sus mezclas. Convenientemente, los pigmentos seleccionados no absorben la radiación electromagnética en el intervalo de aproximadamente 800 nm a aproximadamente 1.050 nm y no interfieren con la fotoluminiscencia del material de estannato de bario dopado con hierro es decir, no disminuyen 20 la intensidad de la fotoluminiscencia en una o más longitudes de onda predefinidas en el intervalo del espectro NIR y/o la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR del estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria, por ejemplo, por extinción de dicha fotoluminiscencia o reacción química con dicho material. 25

La composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria puede comprender además una o más sustancias fotoluminiscentes que absorben en el intervalo del espectro UV y que emiten en el intervalo del espectro UV. Una característica de seguridad hecha con la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente que comprende el estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria y una o más sustancias fotoluminiscentes que absorben en el intervalo del espectro UV y que emiten en el intervalo del espectro VIS 30 proporciona una mayor resistencia a la falsificación. Tal característica de seguridad está por otra parte semi-oculta y puede ser autenticada por el ojo humano tras la iluminación de dicha característica de seguridad con luz UV, y oculta y puede ser autenticada solo con un dispositivo de detección o lectura tras la iluminación de dicha característica de seguridad con luz UV y medición de los parámetros espectrales de la radiación emitida por la característica de seguridad. 35

Preferiblemente, las una o más sustancias fotoluminiscentes que absorben en el intervalo del espectro ultravioleta y que emiten en el intervalo del espectro visible se seleccionan del grupo que comprende: colorantes fluorescentes, tales como los descritos por ejemplo en "Organic Luminescent Materials", B.M. Krasovitskii & B.M. Bolotin, 1988, VCH Verlagsgesellschaft y en la patente US-5.135.569, pigmentos fluorescentes, tales como los descritos por ejemplo en la patente US-8.123.848 B2 y la patente US-5.470.502, óxidos de tierras raras sin dopar o dopados, 40 oxisulfuros o sulfuros, tales como los descritos por ejemplo en la Patente Europea EP 0985007 B1, la patente US-6.180.029 B1 y la patente US-7.922.936 B2, los complejos orgánicos de lantánidos, tales como los descritos por ejemplo en *Coord. Chem. Rev.* 2015, 293-94, 19-47, puntos cuánticos, tales como los descritos por ejemplo en la solicitud de patente US 20070225402 A1, sistemas nanofluorescentes, tales como los descritos por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 2012172018 A1, brillantadores fluorescentes, tales como los descritos por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO 02055646 A1 y la patente US-4.153.593. 50

Convenientemente, las una o más sustancias fotoluminiscentes que absorben en el intervalo del espectro ultravioleta y que emiten en el intervalo del espectro visible no absorben la radiación electromagnética en el intervalo de aproximadamente 800 nm a aproximadamente 1.050 nm y no interfieren con la fotoluminiscencia del material de estannato de bario dopado con hierro, es decir no disminuyen la intensidad de la fotoluminiscencia en una o más longitudes de onda predefinidas en el intervalo del espectro NIR y/o la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR del estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria, por ejemplo, por extinción de dicha fotoluminiscencia o reacción química con dicho material. 55

La composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria puede comprender además uno o más materiales legibles por máquina seleccionados del grupo que consiste en materiales magnéticos, materiales eléctricamente conductores, materiales de absorción de infrarrojos y combinaciones de sus mezclas. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "material legible por máquina" se refiere a un material que presenta al menos una propiedad distintiva que es detectable por un dispositivo o una máquina, y que puede estar comprendido en una capa con el fin de conferir una forma de autenticar dicha capa o artículo que comprende dicha capa mediante el uso de un equipo particular para su autenticación. 60 65

La composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria puede comprender además uno o más marcadores forenses y/o uno o más identificadores.

5 La composición de tinta fotoluminiscente descrita en la presente memoria puede comprender además uno o más aditivos (por ejemplo, aglutinantes, agentes dispersantes, agentes humectantes, modificadores de la reología, fotoestabilizadores, y similares) que no disminuyen ni reducen la intensidad de la emisión en el NIR que emana de la composición de tinta, y un vehículo líquido.

10 Es importante seleccionar solo aquellos aditivos, especialmente aglutinantes, que no interfieran con la radiación de activación o con la radiación de emisión. También es deseable que los aditivos elegidos, especialmente aglutinantes, tengan un impacto mínimo en la intensidad de emisión, es decir, que no deberían exhibir ningún enfriamiento importante de la fotoluminiscencia. Preferiblemente, las resinas aglutinantes son transparentes en el intervalo del espectro VIS, asegurando de esta manera la producción de características de seguridad ocultas transparentes que
15 no pueden ser vistas por el ojo humano.

Dependiendo del proceso utilizado para aplicar las composiciones de tinta fotoluminiscente descritas en la presente memoria y el proceso para endurecer una capa hecha de dichas composiciones de tinta fotoluminiscente descritas en la presente memoria, dichas composiciones de tinta fotoluminiscente se pueden seleccionar del grupo que
20 consiste en composiciones de tinta de secado oxidativo, composiciones de tinta curables por radiación (incluyendo composiciones de tinta curables por radiación UV-VIS), composiciones de tinta de secado térmico, y combinación de las mismas.

Dependiendo del proceso utilizado para aplicar las composiciones de tinta fotoluminiscente descritas en la presente memoria, dichas composiciones de tinta fotoluminiscente pueden comprender además uno o más aditivos, en las
25 que dichos uno o más aditivos incluyen, sin limitación, los compuestos y materiales que se utilizan para el ajuste de parámetros físicos, reológicos y químicos de la composición de recubrimiento curable por radiación tales como la viscosidad (por ejemplo, disolventes, espesantes y agentes tensioactivos), la consistencia (por ejemplo, agentes antisedimentación, aglutinantes, cargas y plastificantes), las propiedades de formación de espuma (por ejemplo, agentes antiespumantes), las propiedades lubricantes (ceras, aceites), la estabilidad UV (fotoestabilizadores), las
30 propiedades de adhesión, las propiedades antiestáticas, la estabilidad de almacenamiento (inhibidores de la polimerización) etc. Los aditivos descritos en la presente memoria pueden estar presentes en las composiciones de tinta fotoluminiscente descritas en la presente memoria en cantidades y en las formas conocidas en la técnica, incluyendo los denominados nano-materiales donde al menos una de las dimensiones del aditivo está en el intervalo
35 de 1 a 1000 nm.

Las composiciones de tinta de seguridad fotoluminiscente descritas en la presente memoria se pueden preparar mediante la dispersión, mezcla y/o molienda de todos los ingredientes que forman tintas líquidas o pastosas.

40 Preferiblemente, la concentración de material de estannato de bario dopado con hierro en la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente es de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso, preferiblemente de entre aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en peso y aún más preferiblemente de entre aproximadamente 5 a aproximadamente 17 % en peso, estando el porcentaje en peso basado en la cantidad total de la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente.

45 Las composiciones de tinta de seguridad fotoluminiscente descritas en la presente memoria se aplican por un proceso de revestimiento o impresión. Preferiblemente, las composiciones de tinta de seguridad fotoluminiscente descritas en la presente memoria se aplican por un proceso de impresión seleccionado del grupo que consiste en la impresión por chorro de tinta, serigrafía, impresión flexográfica, (roto)hucograbado, impresión en hucograbado
50 (también conocida en la técnica como impresión con matriz de acero en placa de cobre) e impresión offset. Más preferiblemente, las composiciones de tinta descritas en la presente memoria se aplican por impresión por chorro de tinta, impresión por serigrafía, impresión en hucograbado o impresión offset, e incluso más preferiblemente por impresión por chorro de tinta o impresión offset.

55 Un aspecto adicional de acuerdo con la presente invención se refiere al uso de la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria para la producción de una tinta de seguridad oculta, así como a una característica de seguridad hecha con la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria.

60 Preferiblemente, la característica de seguridad descrita en la presente memoria es transparente en el VIS, es decir, tiene una transmitancia de luz total de al menos 80 %, preferiblemente de al menos 85 % e incluso más preferiblemente de al menos 90 %, y por lo tanto, no es perceptible a simple vista, siendo su autenticación posible solo con un dispositivo de detección o lectura tras la iluminación de la característica de seguridad con luz UV y la medición de los parámetros espectrales de la radiación emitida por la característica de seguridad.

65 Más preferiblemente, la característica de seguridad descrita en la presente memoria es transparente a la luz VIS y

por lo tanto, no es detectable a simple vista, pero su autenticación es posible por el ojo humano tras la iluminación de la característica de seguridad con luz UV y con un dispositivo de detección IR o de lectura IR tras la iluminación de la característica de seguridad con luz UV y la medición de los parámetros espectrales de la radiación emitida por la característica de seguridad.

5 Debido a las propiedades ópticas mejoradas del material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria, pueden obtenerse características de seguridad que presentan una concentración en peso muy baja de material de estannato de bario dopado con hierro.

10 En una realización preferida, la característica de seguridad descrita en la presente memoria se obtiene aplicando como se describe en la presente memoria sobre el sustrato descrito en la presente memoria la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria con el fin de formar una capa de tinta de seguridad fotoluminiscente, y el endurecimiento de la capa de tinta de seguridad fotoluminiscente.

15 Los sustratos adecuados para la presente invención incluyen, sin limitación, papel u otros materiales fibrosos, tales como celulosa, materiales que contienen papel, sustratos de plástico o de polímero, materiales composite, metales o materiales metalizados, vidrios, cerámica y combinaciones de los mismos. Ejemplos típicos de sustratos de plástico o de polímero son sustratos de polipropileno (PP), polietileno (PE), policarbonato (PC), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y tereftalato de polietileno (PET). Ejemplos típicos de materiales composite incluyen, sin limitación, estructuras multicapa o laminados de papel y al menos un material de plástico o de polímero, tales como los descritos anteriormente, así como fibras de plástico y/o polímero incorporadas en un material similar al papel o fibroso tal como los descritos anteriormente. Con el objetivo de aumentar aún más el nivel de seguridad y la resistencia contra la falsificación y reproducción ilegal de documentos de seguridad, el sustrato puede contener marcas de agua, hilos de seguridad, fibras, plaquetas, compuestos luminiscentes, ventanas, láminas, calcomanías, recubrimientos y combinaciones de los mismos, siempre que dicha característica de seguridad adicional no disminuya la intensidad de emisión en el NIR que emana del material de estannato de bario dopado con hierro descrito en la presente memoria.

30 El sustrato descrito en la presente memoria sobre el que se aplican las composiciones de tinta de seguridad fotoluminiscente descritas en la presente memoria, puede consistir en una parte intrínseca de un documento de seguridad o artículo de seguridad, o como alternativa, las composiciones de tinta de seguridad fotoluminiscente descritas en la presente memoria se aplican sobre un sustrato auxiliar, tal como, por ejemplo un hilo de seguridad, una raya de seguridad, una lámina, una calcomanía o una etiqueta y, posteriormente, transferidas a un documento o artículo de seguridad que se incluye en una etapa separada.

35 La capa de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria se puede endurecer por métodos de endurecimiento bien conocidos por el experto en la materia. La etapa de endurecimiento en general puede ser cualquier etapa que aumente la viscosidad de la composición de tinta de tal manera que se forma un material sustancialmente sólido adherido al sustrato. La etapa de endurecimiento puede implicar un proceso físico basado en la evaporación de un componente volátil, tal como un disolvente, y/o la evaporación de agua (es decir, secado físico). En la presente memoria, se puede utilizar aire caliente, radiación infrarroja o una combinación de aire caliente y radiación infrarroja. Como alternativa, el proceso de endurecimiento puede incluir una reacción química, tal como una de curado, polimerización o reticulación del aglutinante y compuestos de iniciador opcionales y/o compuestos de reticulación opcionales comprendidos en la tinta de seguridad. Tal reacción química puede ser iniciada por calor o irradiación IR como se describe anteriormente para los procesos de endurecimiento físicos, pero puede incluir preferiblemente la iniciación de una reacción química por un mecanismo de radiación incluyendo, sin limitación, curado por radiación incluyendo el curado por radiación ultravioleta-luz visible y curado por radiación de haz electrónico, preferiblemente curado por radiación ultravioleta-luz visible; oxipolimerización (reticulación oxidativa, normalmente inducida por una acción conjunta del oxígeno y uno o más catalizadores, tales como los que contienen cobalto, catalizadores que contienen manganeso y catalizadores que contienen vanadio); reacciones de reticulación o cualquier combinación de las mismas. En consecuencia y como se describe en la presente memoria, la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria se puede seleccionar del grupo que consiste en composiciones de tinta curables por radiación, composiciones de tinta de secado térmico, composición de tinta impresa de secado por oxidación y combinaciones de las mismas.

55 En una realización preferida, la característica de seguridad descrita en la presente memoria es un carácter, una imagen, un patrón o un elemento gráfico para fines de autenticación. Un carácter incluye, sin limitación, símbolos, motivos, letras, palabras, números, logotipos y dibujos.

60 Una realización adicional de acuerdo con la presente invención se refiere a un proceso para fabricar la característica de seguridad descrita en la presente memoria que comprende las siguientes etapas:

65 aplicar como se describe en la presente memoria sobre el sustrato descrito en la presente memoria la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria con el fin de formar una capa de tinta de seguridad fotoluminiscente, y endurecer como se describe en la presente memoria la capa de tinta de seguridad fotoluminiscente.

Un aspecto adicional de acuerdo con la presente invención se refiere a un documento o artículo de seguridad que comprende una o más características de seguridad, tales como las descritas en la presente memoria. Como se mencionó anteriormente, los documentos de seguridad y artículos de seguridad son documentos y artículos que

5 tienen un valor tal que potencialmente pueden ser objeto de intentos de falsificación o reproducción ilegal y que por lo general están protegidos contra la falsificación o fraude por al menos una característica de seguridad.

Ejemplos de documentos de seguridad incluyen, sin limitación, documentos de valor y mercancías comerciales de valor. Ejemplos típicos de documentos de valor incluyen, sin limitación, billetes de banco, escrituras, billetes,

10 cheques, vales, timbres fiscales, etiquetas fiscales, contratos y similares, documentos de identidad, tales como pasaportes, tarjetas de identidad, visados, tarjetas bancarias, tarjetas de crédito, tarjetas de transacción, documentos de acceso, entradas y similares. Los bienes comerciales de valor abarcan material de envasado, en particular para artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, alcoholes, artículos de tabaco,

15 bebidas o productos alimenticios, artículos eléctricos/electrónicos, tejidos o joyas, es decir artículos que deberán estar protegidos contra la falsificación y/o reproducción ilegal con el fin de garantizar el contenido del envase, como por ejemplo los fármacos genuinos. Ejemplos de materiales de envasado incluyen, sin limitación, etiquetas, tales como etiquetas de marcas de autenticación, etiquetas y sellos inviolables.

Por lo tanto, una realización preferida se refiere a un billete de banco, una escritura, un billete, un cheque, un vale,

20 un sello fiscal, una etiqueta fiscal, un contrato, un documento de identidad, un documento de acceso, o un material de envasado para artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, alcoholes, artículos de tabaco, bebidas, productos alimenticios, artículos eléctricos/electrónicos, tejidos o joyas, que comprenden una o más características de seguridad descritas en la presente memoria. Como se mencionó anteriormente, un artículo de seguridad abarca todos los artículos que deberán ser protegidos contra la falsificación y/o la reproducción ilegal con

25 el fin de garantizar su contenido.

Los artículos de seguridad incluyen, pero no se limitan a los artículos hechos de vidrio, tales como botellas, artículos de metal, tales como latas, tapones de botellas, artículos de joyería, artículos de cerámica, etc.

Un aspecto adicional de acuerdo con la presente invención se refiere a un proceso de fabricación del documento de seguridad o artículo descrito en la presente memoria, comprendiendo dicho proceso las etapas de aplicar como se describe en la presente memoria la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en el documento o artículo de seguridad descrito en la presente memoria con el fin de formar la capa de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita en la presente memoria y endurecer como se describe en la presente memoria dicha capa

30 de tinta de seguridad fotoluminiscente descrita.

Una realización adicional de acuerdo con la presente invención se refiere a un método para la autenticación de un documento de seguridad o artículo de seguridad que comprende una o más características de seguridad descritas en la presente memoria que comprende las etapas:

- 40
- a) iluminar una o más características de seguridad en el documento de seguridad o artículo de seguridad descrito en la presente memoria con luz ultravioleta, es decir, con una radiación electromagnética con una o más longitudes de onda de entre aproximadamente 10 nm a aproximadamente 400 nm;
 - 45 b) medir los parámetros espectrales de la radiación emitida por el uno o más elementos de seguridad en respuesta a la iluminación con luz ultravioleta; y
 - c) determinar la autenticidad del documento o artículo de seguridad.

Preferiblemente, la luz ultravioleta usada en la etapa a) tiene una o más longitudes de onda de entre aproximadamente 300 nm a aproximadamente 390 nm, más preferiblemente de 330 nm a aproximadamente 390 nm, e incluso más preferiblemente de entre aproximadamente 360 nm a aproximadamente 390 nm.

50

La etapa b) del método de autenticación es decir, medir los parámetros espectrales de la radiación emitida por el uno o más elementos de seguridad en respuesta a la iluminación con la luz ultravioleta comprende preferiblemente:

55 medir la intensidad de la radiación emitida por una o más características de seguridad en una o más longitudes de onda en el infrarrojo cercano predefinidas y/o los espectros de intensidad integrados de la radiación emitida por la una o más características de seguridad entre dos longitudes de onda en el infrarrojo cercano predefinidas, y/o la propiedad de extinción de la radiación emitida.

60 Por lo tanto, durante la etapa de detección b) se miden al menos uno, al menos dos o al menos tres parámetros espectrales de la radiación emitida por el uno o más elementos de seguridad en respuesta a la iluminación con la luz ultravioleta.

65 Por lo tanto, el parámetro espectral medido de la radiación emitida por la característica de seguridad podría ser la intensidad de la radiación emitida por la característica de seguridad tras la iluminación con luz ultravioleta a una o

más longitudes de onda predefinidas en el intervalo del espectro del infrarrojo cercano. La una o más longitudes de onda predefinidas están comprendidas entre 800 y 1.100 nm, preferiblemente entre 800 y 1.000 nm, e incluso más preferiblemente entre 850 y 950 nm.

- 5 Como alternativa, el parámetro espectral medido de la radiación emitida por la característica de seguridad podría ser los espectros integrados de la intensidad de la radiación emitida por la característica de seguridad entre dos longitudes de onda en el infrarrojo cercano predefinidas, preferiblemente entre 700 y 1.100 nm.

10 Además, el parámetro espectral medido de la radiación emitida por la característica de seguridad podría ser la propiedad de extinción de la radiación emitida. Para medir la propiedad de extinción de la radiación emitida es suficiente controlar la intensidad de la radiación emitida a al menos una o más longitudes de onda en el infrarrojo cercano en función del tiempo. Preferiblemente, la propiedad de extinción medida en la etapa b) del método de autenticación se selecciona de la cantidad de tiempo requerido por la radiación emitida por la característica de seguridad en respuesta a la iluminación con luz ultravioleta hasta extinguirse a un porcentaje predeterminado del valor de la intensidad inicial de dicha radiación emitida, la cantidad de tiempo que tarda la radiación emitida por la característica de seguridad en respuesta a la iluminación con luz ultravioleta hasta extinguirse desde un primer porcentaje predeterminado del valor de intensidad inicial de dicha radiación emitida hasta un segundo porcentaje predeterminado de dicho valor inicial de intensidad, y la cantidad de tiempo que tarda la radiación emitida por la característica de seguridad en respuesta a la iluminación con la luz ultravioleta hasta extinguirse desde un primer valor de intensidad de dicha radiación emitida hasta un porcentaje predeterminado del valor de la intensidad inicial de dicha radiación emitida. Como la radiación emitida por un material fotoluminiscente en respuesta a la iluminación con luz de excitación y después de la retirada de la fuente de luz de excitación por lo general decae exponencialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:

25
$$I = Ae^{-\text{tiempo}/\tau} + B$$

siendo I la intensidad de la radiación emitida, siendo τ la constante de extinción y siendo A y B constantes, se prefiere además que la propiedad de extinción medida en la etapa b) del método de autenticación sea la constante de extinción τ .

30 La autenticidad y la genuinidad del documento de seguridad o del artículo de seguridad se determina comparando simplemente el parámetro o parámetros espectrales medidos en la etapa b) con el intervalo de parámetros espectrales de la característica de seguridad de autenticación de acuerdo con la presente invención. Cuando el parámetro o parámetros espectrales detectados están dentro del intervalo de los parámetros espectrales de autenticación, el documento de seguridad o el artículo de seguridad se considera que es auténtico y genuino. A la inversa, cuando el parámetro o parámetros espectrales detectados no están dentro del intervalo de los parámetros espectrales de autenticación, el documento o el artículo se considerarán como no auténticos (es decir, falsos o falsificados).

40 Un método para la autenticación de un documento de seguridad o de un artículo de seguridad que comprende una o más características de seguridad como se describe en la presente memoria comprende las etapas:

- 45 a) iluminar la una o más características de seguridad en el documento de seguridad o artículo de seguridad descrito en la presente memoria con luz ultravioleta que tiene una o más longitudes de onda de entre aproximadamente 300 nm a aproximadamente 390 nm, más preferiblemente de 330 nm a aproximadamente 390 nm, e incluso más preferiblemente de entre aproximadamente 360 nm a aproximadamente 390 nm;
- 50 b) medir los espectros integrados de la intensidad de la radiación emitida por la una o más características de seguridad entre dos longitudes de onda en el infrarrojo cercano predefinidas, preferiblemente entre 700 y 1.100 nm;
- y
- 50 c) determinar la autenticidad del documento o artículo de seguridad, se prefiere particularmente.

Un método preferido adicional para la autenticación de un documento de seguridad o artículo de seguridad que comprende una o más características de seguridad como se describe en la presente memoria comprende las etapas:

- 55 a) iluminar la una o más características de seguridad en el documento de seguridad o artículo de seguridad descrito en la presente memoria con luz ultravioleta que tiene una o más longitudes de onda de entre aproximadamente 300 nm a aproximadamente 390 nm, más preferiblemente de 330 nm a aproximadamente 390 nm, e incluso más preferiblemente de entre aproximadamente 360 nm a aproximadamente 390 nm;
- 60 b) medir la propiedad de extinción de la radiación emitida; y
- c) determinar la autenticidad del documento o artículo de seguridad.

EJEMPLOS

65 La presente invención se describe ahora en mayor detalle con respecto a ejemplos no limitativos.

Los reactivos se obtuvieron de los siguientes proveedores:

- 5 SnCl₄·5H₂O 98 % de Alfa Aesar;
 BaCl₂·2H₂O 99+ % de Alfa Aesar;
 BaCO₃ ≥ 99 % de Sigma-Aldrich;
 SnO₂ 97 % de Sigma-Aldrich;
 Fe(NO₃)₃·H₂O calidad ACS de Prochem;
 solución de NaOH 10N de JT Baker.
- 10 Los polvos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) con un instrumento Bruker D8 Advance operativo con la línea Cu K α .

La concentración de Fe³⁺ se midió por ICP-OES con un aparato Horiba Jobin-Yvon Ultima.

- 15 Los espectros de fotoluminiscencia (FL) se midieron con un PTI espectro-fluorímetro QuantaMaster QM-400 equipado con una lámpara de arco de xenón y un detector de PMT del NIR enfriado (Hamamatsu R5108 400-1200 nm). Los valores de fotoluminiscencia integrados se obtuvieron mediante la integración de los espectros de emisión de fotoluminiscencia en el intervalo de 700 nm a 1.100 nm.
- 20 Las distribuciones del tamaño de las partículas se midieron usando un Analizador del Tamaño de las Partículas Microtrac S3500 Bluewave y el controlador de dispensación de muestras. Las muestras se prepararon como una suspensión en agua y se midieron mediante el análisis de difracción láser de la luz dispersada de la muestra y proyectadas sobre un dispositivo detector óptico. Las suspensiones de las muestras se prepararon usando un Branson Sonifier 450 (0,25 g de muestra de polvo, aproximadamente 0,1 g de dispersante Darvan C y agua desionizada para alcanzar un total de 50 g, se sonicó durante 3 minutos del tiempo total transcurrido en el ciclo de trabajo del 50 % y 60 % de amplitud).
- 25

I. Síntesis de los materiales de estannato de bario dopado con hierro

- 30 **I.A** Síntesis de los materiales de estannato de bario dopado con hierro mediante un proceso en húmedo

I.A.1 Optimización de las condiciones del proceso de fabricación en húmedo. Síntesis de las muestras de BaSnO₃ **C1-C6**.

- 35 Se añadió SnCl₄·5H₂O (29,01 g, 82,2 mmol) a una solución de 12 ml de HCl conc. en 125 ml de agua dando una solución clara de Sn(IV) que se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añadió BaCl₂·2H₂O (22,14 g, 90,4 mmol) y la solución se agitó durante 15 minutos. La adición gota a gota de la solución obtenida a una solución de NaOH (204 ml; concentración de NaOH: véase la **Tabla 1**) a temperatura ambiente con agitación vigorosa condujo a la precipitación de BaSn(OH)₆. El pH de la solución se ajustó con solución de NaOH o una solución de HCl a los
- 40 valores descritos en la **Tabla 1**. La suspensión se envejeció durante 1,5 horas con agitación lenta. El precipitado se centrifugó a 1.250 rpm durante 30 minutos y se lavó con agua desionizada hasta que el pH del sobrenadante fue de aproximadamente 7-8. La centrifugación se llevó a cabo en un ThermoForma GP8R equipado con 6 frascos de 500 ml.
- 45 El precipitado de BaSn(OH)₆ lavado se secó en un horno a 95 °C durante la noche. El producto se calcinó a 1.350 °C durante 20 horas bajo aire en un crisol de alúmina y posteriormente, se tamizó en una malla de 325 para proporcionar el BaSnO₃ objetivo (muestras **C1-C6**).

- 50 El rendimiento de la reacción de BaSnO₃ frente a SnO₂ en porcentaje se calculó como 1/(1+R), donde R era la relación entre SnO₂ y BaSnO₃ en el polvo calcinado; R se calculó dividiendo la intensidad del pico más intenso (a1, **Fig. 1**) de SnO₂ (a 2 θ = 26,6°) en el difractograma XRD por la intensidad del pico más intenso (b1, **Fig. 1**) de BaSnO₃ (a 2 θ = 30,7°).

Tabla 1: Rendimiento de la reacción y relación entre BaSnO₃ y SnO₂.

N.º de muestra	Solución de NaOH [mol/l]	pH final de la solución de precipitación	Rendimiento ^{a)}	% BaSnO ₃	% SnO ₂	Relación R SnO ₂ /BaSnO ₃
C1	2,75	7,7	58	46	54	1,19
C2	3	10,1	82	98	2	0,02
C3	3	11,0	85	100	0	0
C4	3	12,1	79	100	0	0
C5	3	13,0	72	100	0	0
C6	8	> 14	53	100	0	0

55

a) Rendimiento obtenido ponderando el producto obtenido, es decir, la mezcla de BaSnO₃ y SnO₂ (**muestras C1-C2**) o el BaSnO₃ puro (**muestras C3-C6**).

5 **I.A.2** Síntesis de muestras de estannato de bario dopado con hierro (**E1-E9**) que tienen diferentes concentraciones de catión férrico

Se preparó una solución madre de Fe³⁺ 200 ppm (en peso) disolviendo Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,7246 g, 1,8 mmol) en agua (500 ml).

10 Se añadió SnCl₄·5H₂O (29,01 g, 82,2 mmol) a una solución de 12 ml de HCl conc. en 125 ml de agua dando una solución clara de Sn(IV) que se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añadió BaCl₂·2H₂O (22,14 g, 90,4 mmol) y la solución se agitó durante 15 minutos. La solución obtenida se trató con agitación con un volumen variable de solución madre de Fe³⁺ de manera que para obtener la concentración teórica de Fe³⁺ (calculada para un rendimiento del 100 % de BaSnO₃) que se resume en la **Tabla 2**.

15 La adición gota a gota de la solución obtenida a una solución de NaOH 4 N (204 ml) a temperatura ambiente con agitación vigorosa produjo la precipitación del BaSn(OH)₆ dopado con hierro. El pH de la solución se ajustó con una solución de NaOH o solución de HCl hasta aproximadamente 11. La suspensión se envejeció durante 1,5 horas con agitación lenta. El precipitado se centrifugó a 1.250 rpm durante 30 minutos y se lavó con agua desionizada hasta
20 que el pH del sobrenadante fue de aproximadamente 7-8.

El precipitado de BaSn(OH)₆ dopado con hierro lavado se secó en un horno a 95 °C durante la noche. El producto se calcinó a 1.350 °C durante 20 horas bajo aire en un crisol de alúmina y se tamizó en una malla de 325 para obtener el BaSn(OH)₆ dopado con hierro objetivo (**muestras E1 -E9**). La concentración de Fe³⁺ en las muestras de BaSnO₃
25 dopado con hierro **E1-E9**, así como en la muestra de BaSnO₃ **C3** se midió mediante ICP-OES. Los valores teóricos del Fe³⁺ añadido, así como la concentración de Fe³⁺ en las muestras **E1-E9** y **C3** como se mide por ICP-OES se enumeran en la Tabla 2. El valor medido indicado de la concentración de Fe³⁺ representa la media de 3 mediciones.

30 Como se ilustra en la **Tabla 2**, la concentración de Fe³⁺ dopante alcanzó un valor medio máximo de aproximadamente 840 ppm cuando se añadía 1.000 ppm o más durante la síntesis (véase la **Tabla 2**, muestras **E8** y **E9**).

35 El espectro de emisión de la muestra de BaSnO₃ dopado con hierro (**E1 – E9**) medido (por ejemplo, para la muestra de BaSnO₃ dopado con hierro (**E2**) muestra un máximo a aproximadamente 890 nm). La **Fig. 3** muestra el difractograma XRD de la muestra de BaSnO₃ dopado con hierro (**E2**). Se midió el tamaño de las partículas y la distribución del tamaño de la muestra de BaSnO₃ dopado con hierro (**E2**) (ver **Fig. 4**, d(0,5) = 3,44 μm y d(0,9) = 7,26 μm). La **Fig. 5** muestra una imagen de microscopio SEM de las partículas de la muestra de BaSnO₃ dopado con hierro (**E2**).

40 La **Fig. 6** muestra una comparación entre la intensidad de fotoluminiscencia integrada para las muestras de BaSnO₃ dopado con hierro **E1 – E8** y la muestra de BaSnO₃ **C3** preparada mediante el proceso húmedo. La intensidad de fotoluminiscencia integrada de la muestra de BaSnO₃ **C3** se fijó en el 100 % y se utilizó como referencia de normalización para la intensidad de la fotoluminiscencia integrada de las muestras de BaSnO₃ dopado con hierro **E1 – E8**.

45 La **Tabla 2** presenta además los valores de la fotoluminiscencia integrada en el NIR de las muestras **C3** y **E1 – E8** tras la excitación a 365 nm.

Tabla 2: Intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR tras la excitación a λ_{exc} = 365 nm

Muestra N.º	Valor teórico del Fe ³⁺ añadido [ppm]	Valor medido del Fe ³⁺ por ICP-OES [ppm]	Intensidad de la fotoluminiscencia integrada
C3	--	4 ^{a)}	100 ^{b)}
E1	20	22	291
E2	50	45	362
E3	75	61	369
E4	100	82	306
E5	150	128	192
E6	300	283	189
E7	500	414	152
E8	1000	851	59
E9	5000	832	

a) El valor medido de 4 ppm de Fe^{3+} en la muestra C3 es el resultado de la impureza del Fe^{3+} nativo en los materiales precursores y de la contaminación del proceso.

5 b) la intensidad de la fotoluminiscencia integrada de la muestra de BaSnO_3 C3 se fijó en el 100 % y las intensidades de la fotoluminiscencia integrada de las muestras de BaSnO_3 dopado con hierro E1-E8 se normalizaron en consecuencia.

10 **I.B Síntesis de los materiales de estannato de bario dopado con hierro (muestras E10-E19)** mediante un proceso en el estado sólido se preparó una solución madre de Fe^{3+} 500 ppm disolviendo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,362 g, 0,896 mmol) en etanol (100 ml).

15 Se mezclaron BaCO_3 (3,25 g, 16,4 mmol) y SnO_2 (2,22 g, 16,4 mmol) en un crisol de alúmina. Se añadió un volumen variable de la solución madre de Fe^{3+} 500 ppm (véase en la **Tabla 3** las concentraciones de Fe^{3+} en las muestras de BaSnO_3 dopado con hierro E10-E19). La mezcla resultante se molió a mano en un crisol de alúmina, se calcinó a 1.150 °C durante 20 horas; este proceso se repitió 3 veces dando BaSnO_3 dopado con hierro (muestras E10-E19). Las muestras de BaSnO_3 dopado con hierro E10-E19 se caracterizaron por XRD (pureza de fase). La muestra de BaSnO_3 C7 se preparó de una manera similar a las muestras de BaSnO_3 dopado con hierro E10-E19, excepto que a la mezcla no se añadió solución madre de Fe^{3+} .

20 La **Tabla 3** presenta los valores teóricos del Fe^{3+} añadido y la concentración de Fe^{3+} en la muestra C7 medida por ICP-OES. El valor medido citado de la concentración de Fe^{3+} representa el promedio de 3 mediciones.

25 Se midió el espectro de emisión de la muestra de BaSnO_3 dopado con hierro (E10 – E19). La **Fig. 8** muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia de la muestra de BaSnO_3 dopado con hierro (E13).

30 La **Tabla 3** presenta además los valores de la intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR de las muestras C7 y E10-E19 tras excitación a 365 nm. La intensidad de la fotoluminiscencia integrada de la muestra de BaSnO_3 C7 se fijó al 100 % y se utilizó como referencia de normalización para la intensidad de la fotoluminiscencia integrada de las muestras de BaSnO_3 dopado con hierro E10 – E19. La **Fig. 7** muestra una comparación entre la intensidad de fotoluminiscencia integrada para las muestras de BaSnO_3 dopado con hierro E10 – E17 y la muestra de BaSnO_3 C7 preparada mediante el proceso en el estado sólido.

Tabla 3: Intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR tras la excitación a $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm

Muestra N.º	Valor teórico del Fe^{3+} añadido [ppm]	Valor medido del Fe^{3+} por ICP-OES [ppm]	Intensidad de la fotoluminiscencia integrada
C7	-	5 ^{a)}	100 ^{b)}
E10	25		197
E11	50		248
E12	75		290
E13	100		297
E14	250		258
E15	500		163
E16	750		55
E17	1000		35
E18	20000		40
E19	50000		33

35 a) El valor medido de 5 ppm de Fe^{3+} en la muestra C7 es el resultado de la impureza del Fe^{3+} nativo en los materiales precursores y de la contaminación del proceso.

40 b) La intensidad de la fotoluminiscencia integrada de la muestra de BaSnO_3 C7 se fijó en el 100 % y las intensidades de la fotoluminiscencia integrada de las muestras de estannato de bario dopado con hierro E10-E17 se normalizaron en consecuencia.

II. Preparación de tintas fotoluminiscentes que contienen el estannato de bario dopado con hierro y las características de seguridad de las mismas

II.A Preparación de las tintas fotoluminiscentes E1b-E8b y C3b

45 Una tinta fotoluminiscente (E1b-E8b, C3b) que tiene la composición descrita en la **Tabla 4** se preparó como sigue: una mezcla de estannato de bario dopado con hierro (muestras E1-E8) o BaSnO_3 (muestra C3), VINNOL E 22/48, DOWANOL DPM y UCAR Ester EEP se mezcló a temperatura ambiente con un Speedmixer (DAC 150 FVZ-K de Flacktek Inc.) y tres perlas de zirconia (5 mm) en 3.200 rpm durante 6 min.

50

Tabla 4: Composición de tinta fotoluminiscente

Ingredientes	Composición [% en peso]
copolímero de cloruro de vinilo, (VINNOL E 22/48, Wacker Chemie)	18
(2-metoxi-metiletoxi)-propanol (DOWANOL DPM, Brenntag Schweizerhall)	19
3-etoxipropionato de etilo (UCAR Ester EEP, Brenntag Schweizerhall)	55
muestras de estannato de bario dopado con hierro E1-E8 o muestra de BaSnO ₃ C3	8

II. B Preparación de las características de seguridad **E1a-E8a** y **C3a** hechas con las tintas fotoluminiscentes **E1b-E8B** y **C3b**, respectivamente.

- 5 Las características de seguridad **E1a-E8a** y **C3a** se prepararon mediante la aplicación de la tinta fotoluminiscente obtenida en el apartado **II.A** anterior sobre un sustrato de polímero (polipropileno biorientado, BOPP) usando una varilla metálica a 80 µm para obtener una capa de tinta fotoluminiscente y secar dicha capa a temperatura ambiente durante aproximadamente 4 horas. La fotoluminiscencia de las características de seguridad **E1a-E8a** y **C3a** se midió con un espectrofluorímetro. La **Tabla 5** presenta los valores de la intensidad de fotoluminiscencia integrada en el NIR de las características de seguridad **E1a-E8a** y **C3a** tras la excitación a 365 nm. La intensidad de la fotoluminiscencia integrada obtenida a partir de la característica de seguridad **C3a** se fijó en el 100 % y se utilizó como la referencia de normalización para la intensidad de la fotoluminiscencia integrada de las muestras de BaSnO₃ dopado con hierro **E1a – E8a**.
- 10
- 15 La **Fig. 9** muestra una comparación entre la intensidad de la fotoluminiscencia integrada para las características de seguridad **E1a – E8a** y **C3a** tras la excitación a 365 nm.

Tabla 5: Intensidad de la fotoluminiscencia integrada en el NIR tras la excitación a $\lambda_{exc} = 365$ nm

Característica de seguridad N.º	Intensidad de la fotoluminiscencia integrada
C3a	100 ^{a)}
E1a	152
E2a	154
E3a	155
E4a	180
E5a	153
E6a	155
E7a	138
E8a	90

- 20 a) la intensidad de la fotoluminiscencia integrada de la característica de seguridad **C3a** se fijó en el 100% y las intensidades de fotoluminiscencia integrada de las características de seguridad **E1a-E8a** se normalizaron en consecuencia.

REIVINDICACIONES

1. Un material de estannato de bario dopado con hierro que tiene una concentración de catión férrico (Fe^{3+}) de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso.
2. El material de estannato de bario dopado con hierro de acuerdo con la reivindicación 1, donde la concentración de catión férrico es de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 ppm, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm.
3. El material de estannato de bario dopado con hierro de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el material es un material en forma de partículas que tiene una distribución del tamaño de las partículas definida por $d(0,9)$ de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 μm , preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 μm y más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 7 μm medida por dispersión de la luz.
4. Un proceso para la fabricación del material de estannato de bario dopado con hierro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas:
 d) añadir un volumen apropiado de solución acuosa de Fe^{3+} a una solución acuosa pre-agitada que comprende Ba^{2+} y Sn^{4+} ;
 e) añadir la solución acuosa de la etapa d) a una solución acuosa de NaOH, lo que provoca la formación del precipitado de $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ dopado con hierro;
 f) ajustar el pH de la suspensión de la etapa e) a aproximadamente 11;
 g) separar el precipitado de $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ dopado con hierro; y
 h) calcinar el precipitado de $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ dopado con hierro.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde el pH de la mezcla se ajusta por adición de una solución acuosa de NaOH o HCl.
6. Un proceso para la fabricación del material de estannato de bario dopado con hierro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas:
 i) añadir un volumen apropiado de solución de Fe^{3+} a una mezcla de BaCO_3 y SnO_2 ;
 j) moler la mezcla de la etapa i); y
 k) calcinar la mezcla obtenida en la etapa j).
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, que comprende además la etapa l) llevada a cabo después de la etapa h) o k), respectivamente:
 l) tamizar el precipitado calcinado obtenido en la etapa h) o k).
8. El material de estannato de bario dopado con hierro de acuerdo con la reivindicación 1 obtenido por el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-7.
9. Una composición de tinta de seguridad fotoluminiscente que comprende el material de estannato de bario dopado con hierro de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 y 8.
10. La composición de tinta de seguridad fotoluminiscente de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además uno o más agentes colorantes.
11. La composición de tinta de seguridad fotoluminiscente de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, que comprende además una o más sustancias fotoluminiscentes que absorben en el intervalo del espectro ultravioleta y que emiten en el intervalo del espectro visible.
12. Una característica de seguridad hecha con la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-11.
13. La característica de seguridad de acuerdo con la reivindicación 12 obtenida mediante la aplicación sobre un sustrato de la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente de una cualquiera de las reivindicaciones 9-11 con el fin de formar una capa de tinta de seguridad fotoluminiscente, y el endurecimiento de la capa de tinta de seguridad fotoluminiscente.
14. La característica de seguridad de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, donde la característica de seguridad es un carácter, una imagen, un patrón o un elemento gráfico para fines de autenticación.
15. Un proceso para la fabricación de la característica de seguridad de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende las etapas de aplicar sobre un sustrato la composición de tinta de seguridad fotoluminiscente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, con el fin de formar una capa de tinta de seguridad fotoluminiscente, y endurecer la capa de tinta de seguridad fotoluminiscente.

16. Un documento o artículo de seguridad que comprende una o más características de seguridad de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12-14.
- 5 17. El documento de seguridad de acuerdo con la reivindicación 16, donde el documento se selecciona del grupo que comprende billetes de banco, escrituras, billetes, cheques, vales, timbres fiscales, etiquetas fiscales, contratos, documentos de identidad, documentos de acceso, material de envasado para artículos cosméticos, artículos nutracéuticos, artículos farmacéuticos, alcoholes, artículos de tabaco, bebidas, productos alimenticios, artículos eléctricos/electrónicos, tejidos o joyas.
- 10 18. Un método para autenticar el documento de seguridad o artículo de seguridad de acuerdo con la reivindicación 16 o 17 que comprende las etapas:
- 15 a) iluminar la una o más características de seguridad en el documento o artículo de seguridad de acuerdo con la reivindicación 16 o 17 con luz ultravioleta;
- b) medir los parámetros espectrales de la radiación emitida por la una o más características de seguridad en respuesta a la iluminación con luz ultravioleta; y
- 20 c) determinar la autenticidad del documento o artículo de seguridad.
19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, donde la medición de los parámetros espectrales de la radiación emitida por la característica de seguridad comprende medir la intensidad de la radiación emitida por la característica de seguridad a una o más longitudes de onda en el infrarrojo cercano predefinidas y/o los espectros integrados de la intensidad de la radiación emitida por la característica de seguridad entre dos longitudes de onda en el infrarrojo cercano predefinidas.
- 25 20. El método de acuerdo con la reivindicación 18 o 19, donde la medición de los parámetros espectrales de la radiación emitida por la característica de seguridad comprende medir la propiedad de extinción de la radiación emitida.

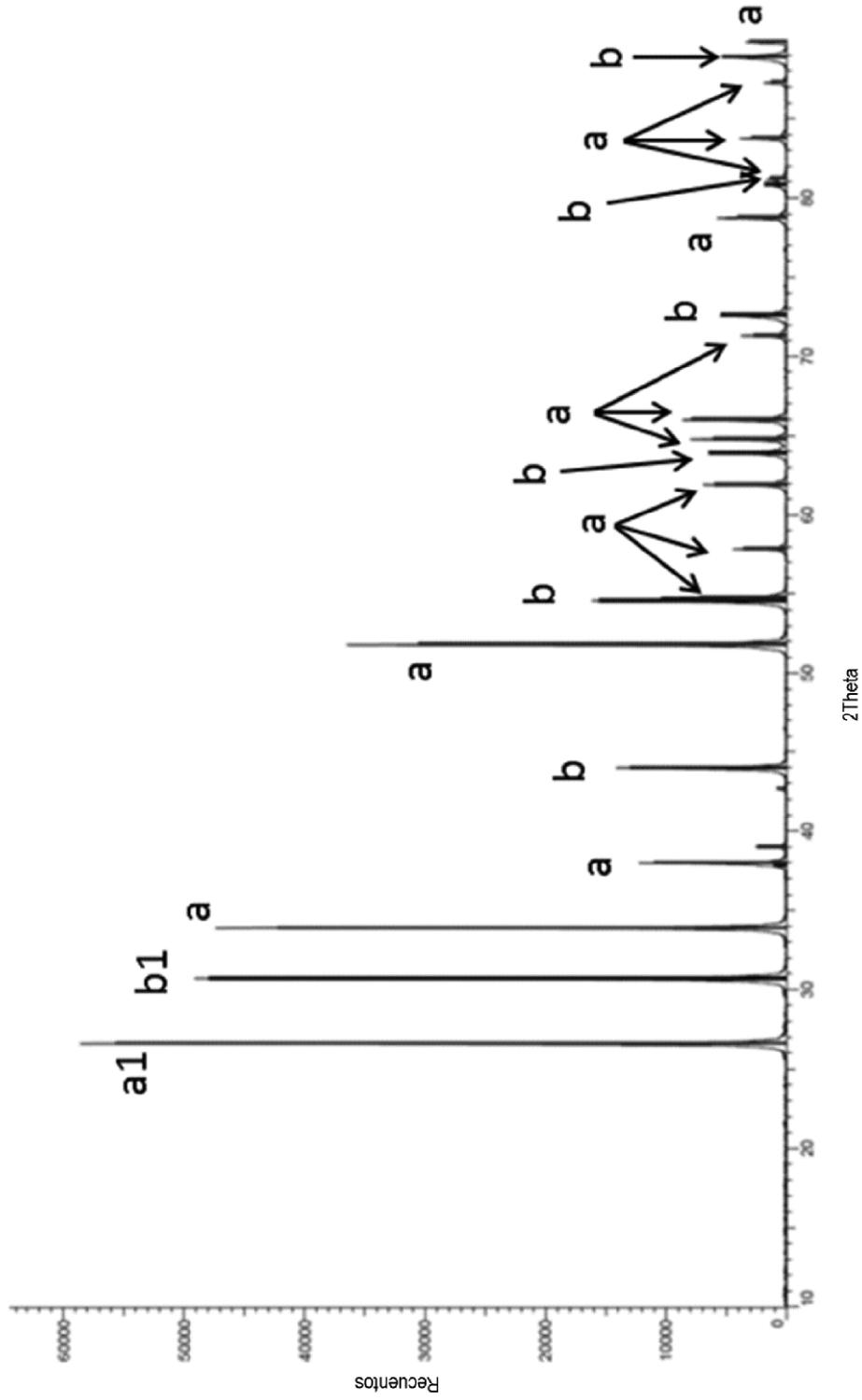


Fig. 1

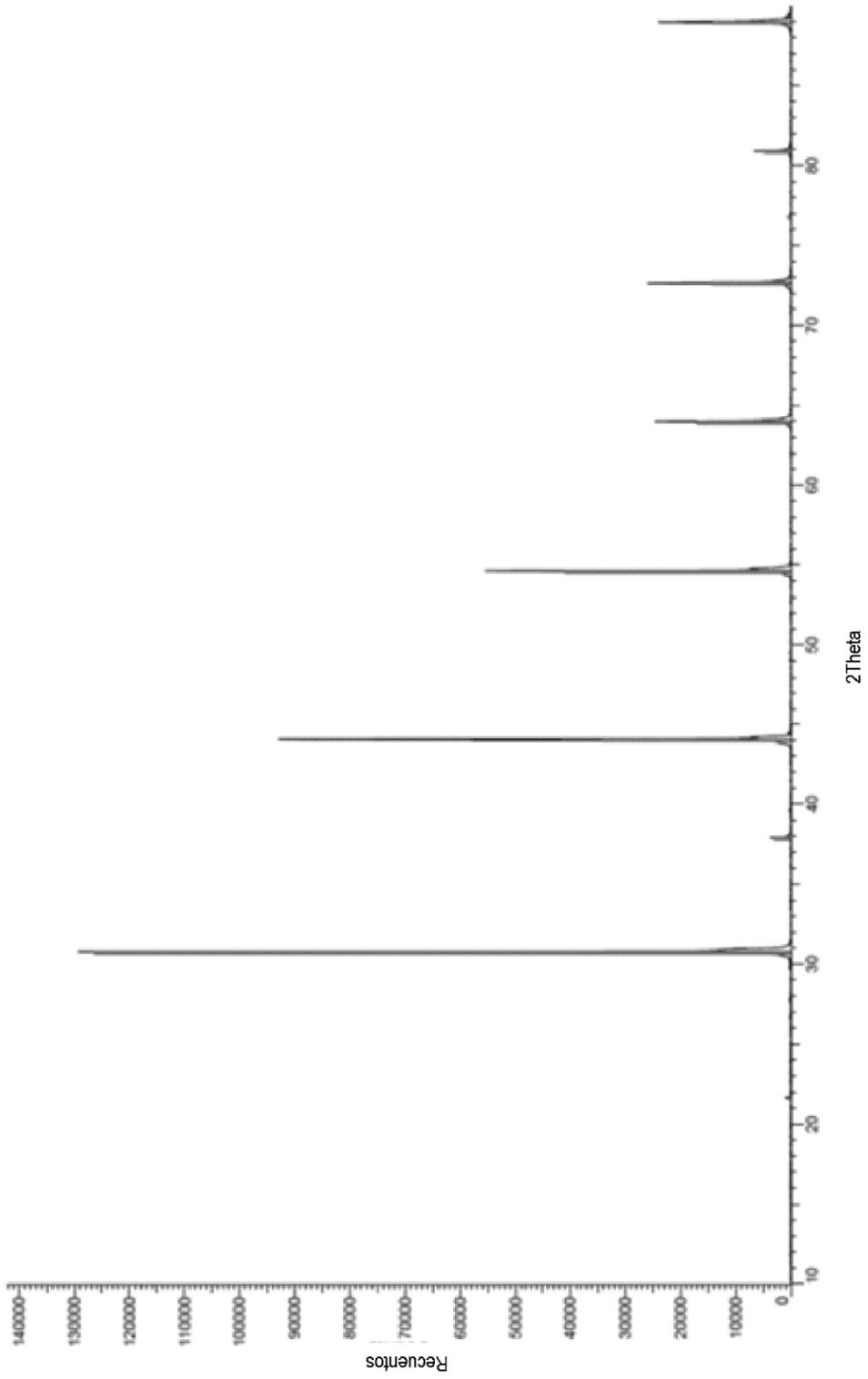


Fig. 2

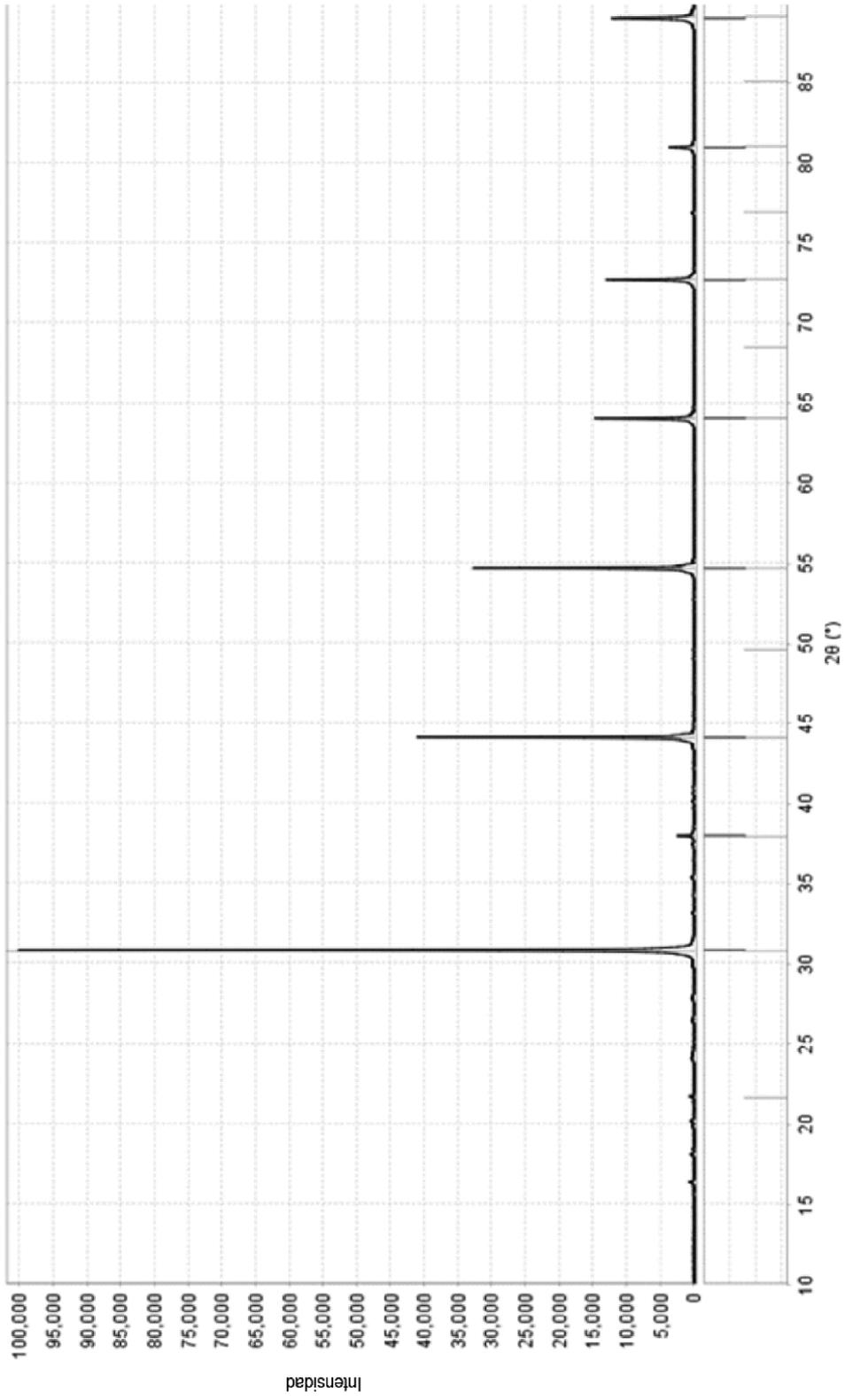


Fig. 3

Fig. 4

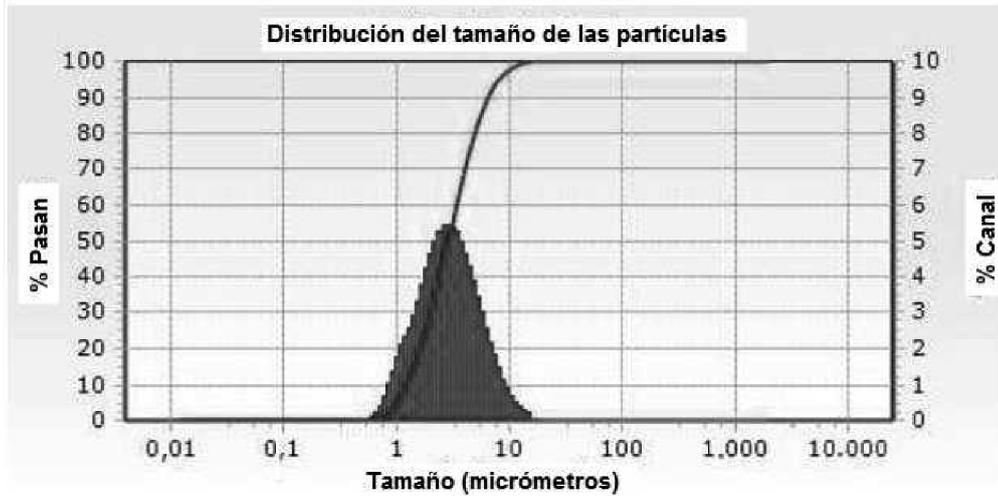


Fig. 5

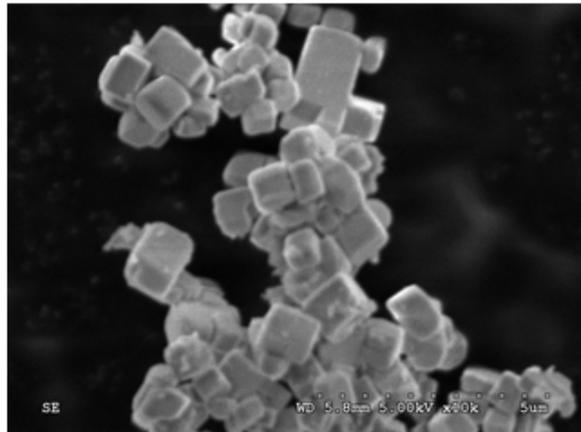


Fig. 6

FL integrada [%]

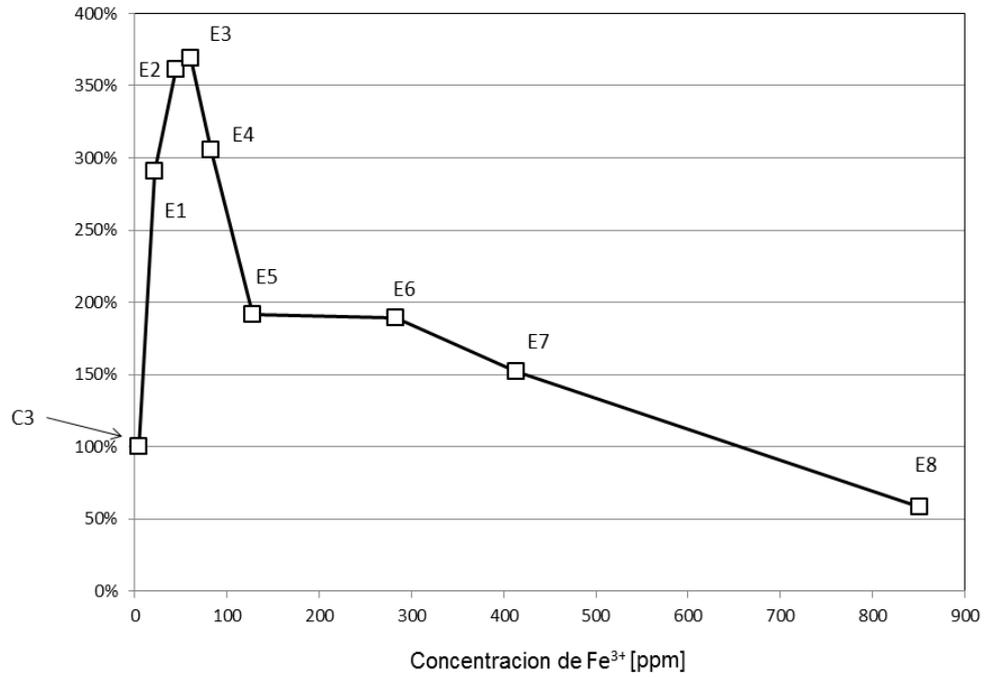


Fig. 7

FL integrada [%]

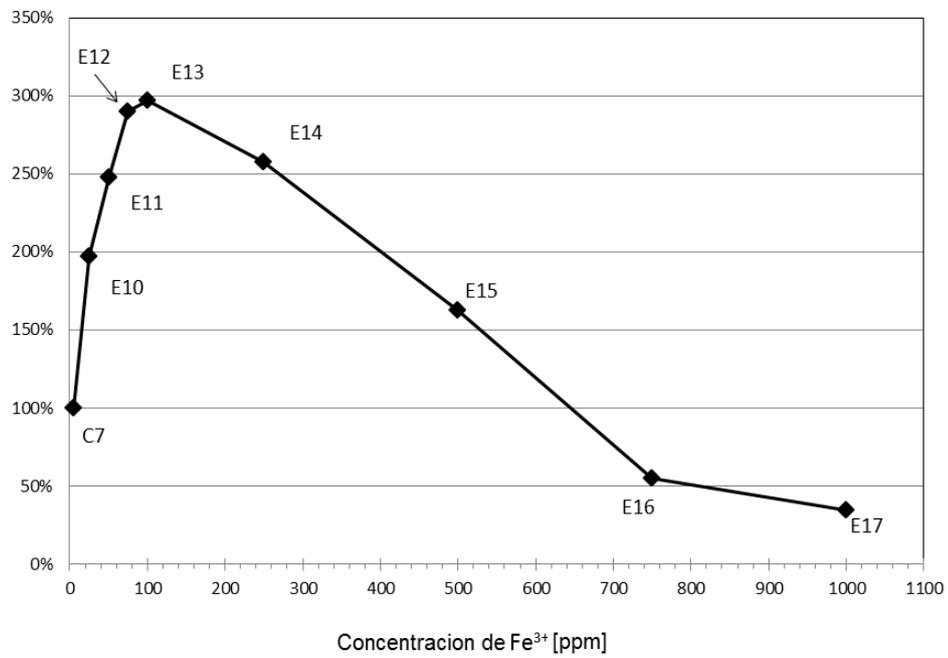


Fig. 8

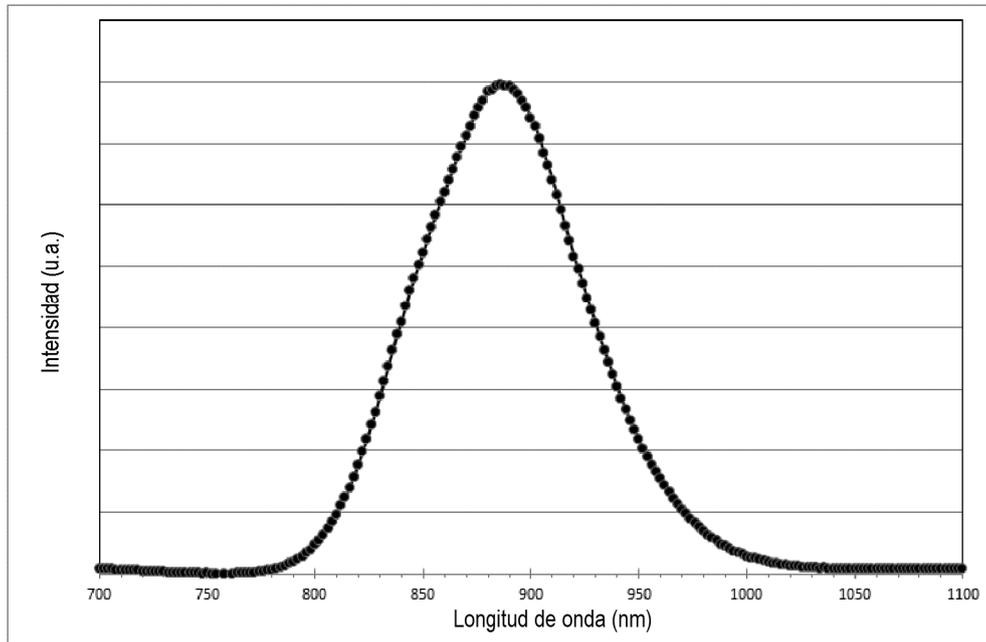


Fig. 9

FL integrada [%]

