

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 715**

51 Int. Cl.:

C09K 11/08	(2006.01)
D21H 21/48	(2006.01)
G07D 7/12	(2006.01)
B42D 25/00	(2014.01)
B42D 25/382	(2014.01)
D21H 21/30	(2006.01)
D21H 21/40	(2006.01)
B42D 25/29	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2014 PCT/EP2014/002642**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043760**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14786602 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 3049503**

54 Título: **Documento de valor y procedimiento para comprobar la presencia del mismo**

30 Prioridad:

27.09.2013 DE 102013016121

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

12.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KECHT, JOHANN

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 658 715 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

Documento de valor y procedimiento para comprobar la presencia del mismo

5 La invención se refiere a un documento de valor, tal como un billete de banco, y un procedimiento para comprobar la presencia del mismo.

10 La protección de la autenticidad de los documentos de valor por medio de sustancias luminiscentes es conocida desde hace mucho tiempo. Preferiblemente se utilizan redes huésped dopadas con metales de tierras raras en las que los intervalos de absorción y emisión pueden ser variados ampliamente mediante la selección adecuada de metales de tierras raras y redes huésped. La utilización de materiales conductores magnéticos y eléctricos también es conocida en sí misma. El magnetismo, la conductividad eléctrica y la emisión de luminiscencia pueden detectarse mecánicamente mediante aparatos de medición disponibles en el mercado y la luminiscencia también puede detectarse visualmente con suficiente intensidad cuando se emite en el espectro visible.

15 El problema de la falsificación de las características de autenticidad de los documentos de valor es prácticamente tan antiguo como la protección de la autenticidad de los documentos de valor. La protección contra la falsificación puede incrementarse, por ejemplo, mediante la utilización, en vez de una sola sustancia, de más de una sustancia en combinación, por ejemplo, una sustancia luminiscente y una sustancia magnética o una sustancia luminiscente y una sustancia que afecte a las propiedades luminiscentes. El documento DE 10 2005 047 609 A1 describe sustancias características, para la protección de la autenticidad de los documentos de valor, que contienen una sustancia luminiscente y al menos otra sustancia que preferiblemente es conductora magnética o eléctricamente. La sustancia luminiscente se presenta en forma de partículas rodeadas de una corteza formada por nanopartículas. Las propiedades de la sustancia característica son consecuencia de la interacción de las propiedades de emisión de luminiscencia de la sustancia luminiscente con las propiedades de las nanopartículas.

20 El documento de patente EP 1 826 730 A2 divulga un documento de valor con aglomerados particulados luminiscentes que emiten a distintas longitudes de onda. Partiendo de este estado de la técnica, el cometido de la presente invención es proporcionar un documento de valor mejorado en relación a su protección contra falsificación, así como un procedimiento para comprobar la presencia del mismo.

Resumen de la invención

- 35 1. (Primer aspecto de la invención) Documento de valor según la reivindicación 1.
2. (Realización preferente) Documento de valor según el párrafo 1, tal que la radiación electromagnética de excitación del procedimiento de espectroscopía es radiación de ondas de radio, de microondas, de terahercios o infrarroja.
- 40 3. (Realización preferente) Documento de valor según el párrafo 1 o 2, tal que los aglomerados son elegidos del grupo que consiste en partículas de núcleo-corteza, aglomerados de partículas, aglomerados de partículas encapsuladas y partículas recubiertas de nanopartículas.
- 45 4. (Realización preferente) Documento de valor según uno de los párrafos 1 a 3, tal que los aglomerados de partículas tienen un tamaño de partícula D99 en el intervalo de 1 micra a 100 micras, preferiblemente 5 micras a 30 micras, en particular preferiblemente en el intervalo de 10 micras a 20 micras.
- 50 5. (Realización preferente) Documento de valor según uno de los párrafos 1 a 4, tal que la sustancia luminiscente de la primera fase homogénea (en particular sólida) está constituida por un cuerpo sólido inorgánico que forma una matriz, estando el cuerpo sólido dopado con uno o varios metales de tierras raras o metales de transición. Una combinación preferible está representada por aglomerados de partículas con una primera fase homogénea de una sustancia luminiscente que emite a una determinada longitud de onda de emisión y con una segunda fase homogénea de una sustancia no luminiscente detectable por medio de una espectroscopía SER(Surface Enhanced Raman), tal que la radiación de excitación electromagnética del procedimiento de espectroscopía es radiación infrarroja. Otra combinación preferible está representada por aglomerados de partículas encapsulados con una segunda fase homogénea de una sustancia no luminiscente detectable por medio de una espectroscopía SER(Surface Enhanced Raman), tal que la radiación de excitación electromagnética del procedimiento de espectroscopía es radiación infrarroja. Otra combinación preferible está representada por aglomerados de partículas con una segunda fase homogénea de una sustancia no luminiscente detectable por medio de una espectroscopía SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption), tal que la radiación de excitación electromagnética del procedimiento de espectroscopía es radiación infrarroja. Otra combinación preferible está representada por aglomerados de partículas con una segunda fase homogénea de una sustancia no luminiscente detectable por medio de un procedimiento de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, tal que la radiación de excitación electromagnética del procedimiento de espectroscopía es radiación de ondas de radio. Otra combinación preferible está representada por aglomerados de partículas con una segunda fase homogénea de una sustancia no luminiscente detectable por medio de un procedimiento de espectroscopía de

resonancia paramagnética electrónica, tal que la radiación de excitación electromagnética del procedimiento de espectroscopía es radiación de ondas de radio o de microondas.

7. (Realización preferente) Documento de valor según uno de los párrafos 1 a 6, tal que, adicionalmente a los aglomerados de partículas, un componente de corrección que no guarda correlación está aplicado o incorporado en el documento de valor en una concentración uniforme, el componente de corrección siendo luminiscente a una determinada longitud de onda de emisión o siendo detectable de forma separada con un procedimiento de espectroscopía. El procedimiento de espectroscopía puede ser el mismo que el de la segunda fase homogénea del aglomerado de partículas o algún otro procedimiento de espectroscopía.

8. (Segundo aspecto de la invención) Procedimiento según la reivindicación 7 para comprobar la presencia o autenticidad de un documento de valor según uno de los párrafos 1 a 6.

12. (Realización preferente) Procedimiento según uno de los párrafos 8 a 11, tal que las medidas para la radiación emitida por las sustancias luminiscentes, por un lado, y para la intensidad de señal de medición que procede de las sustancias no luminiscentes y que resulta del procedimiento de espectroscopía, por otro lado, son convertidas a medidas corregidas en una etapa intermedia. Para ello, en particular, un componente de corrección, que no guarda correlación y que es luminiscente a una determinada longitud de onda de emisión o detectable de forma separada con un procedimiento de espectroscopía, se incorpora en el documento de valor en una concentración uniforme y sus medidas adicionales se utilizan para determinar las medidas corregidas.

13. (Realización preferente) Procedimiento según uno de los párrafos 8 a 11, tal que sólo dichas medidas para la radiación emitida por las sustancias luminiscentes, por un lado, y por la intensidad de señal de medición que procede de las sustancias no luminiscentes y que resulta del procedimiento de espectroscopía, por otro lado, estando cada una de las medidas dentro de un intervalo determinado, en particular por encima de un determinado valor de referencia, son utilizadas para determinar la autenticidad.

Según una realización, las medidas de localizaciones en el entorno cercano de las medidas por debajo del valor de referencia determinado tampoco son utilizadas para la determinación de la autenticidad.

Descripción detallada de la invención

En el contexto de la invención, documentos de valor son objetos tales como billetes de banco, cheques, acciones, fichas, documentos de identidad, pasaportes, tarjetas de crédito, títulos y otros documentos, etiquetas, sellos, y objetos a proteger tales como, por ejemplo, CDs, embalajes y similares. Los billetes de banco que, en particular, están constituidos por un sustrato de papel son de aplicación preferible.

Las sustancias luminiscentes se utilizan convencionalmente para la protección de billetes de banco. En el caso de una característica luminiscente de autenticidad o seguridad que, por ejemplo, esté incorporada en distintos puntos del papel de un billete de banco, las señales de luminiscencia de la característica están sujetas a ciertas fluctuaciones de forma natural.

Además de características de autenticidad constituidas por sustancias luminiscentes, existen otras características de seguridad constituidas por sustancias no luminiscentes y que pueden ser detectadas por medio de procedimientos de espectroscopía. Los procedimientos de espectroscopía pueden ser clasificados, por ejemplo, según la energía de excitación de la radiación electromagnética. Así, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) se basa en una radiación electromagnética de excitación con una longitud de onda en un rango de 1 m a 100 m, es decir ondas de radio. La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (ESR) se basa en una radiación electromagnética de excitación con una longitud de onda en un rango de 1 cm a 1 m. La espectroscopía de microondas se basa en una radiación electromagnética de excitación con una longitud de onda en un rango de 1 mm a 10 cm. La espectroscopía de ondas submilimétricas (también denominada "de terahercios") se basa en una radiación electromagnética de excitación con una longitud de onda en un rango de 100 μ m a 1 mm. La espectroscopía vibracional, en particular la espectroscopía de Raman, más particularmente la espectroscopía SER(Surface Enhanced Raman) o la SERR(Surface Enhanced Resonant Raman), está basada, en particular, en una radiación electromagnética de excitación con una longitud de onda en un rango de 200 nm a 3 μ m, preferiblemente en un rango de 780 nm a 3 μ m, es decir radiación de infrarrojo cercano. La espectroscopía de infrarrojos, en particular la SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption), está basada en una longitud de onda de excitación en el rango de 800 nm a 1 mm, preferiblemente 3 μ m a 1 mm, es decir radiación de infrarrojo mediano o lejano.

La presente invención se basa en el hallazgo de que la generación controlada de aglomerados particulados formados por una mezcla de una sustancia luminiscente, por una parte, y de una sustancia no luminiscente detectable espectroscópicamente, por otra parte, produce el efecto de una correlación estadística en las fluctuaciones de intensidad de las intensidades de señal medidas de ambas sustancias. De este modo es posible distinguir muestras de la invención respecto a características de autenticidad que no guardan correlación, mediante la evaluación de la correlación de señal en relación con el aglomerado. Las características de autenticidad que no guardan correlación son, en particular, las mezclas de sustancias luminiscentes en forma de polvo y no tratadas y de sustancias no luminiscentes en forma de polvo.

En otras palabras, el principio fundamental de la presente invención es que dos o más sustancias con diferentes propiedades medibles se aglutinen en un solo conjunto de partículas. De este modo, las intensidades relativas de las señales de medición se acoplan entre sí de tal manera que las características de seguridad basadas en tales partículas pueden distinguirse, por ejemplo, de una mera mezcla de partículas individuales de las dos o más sustancias.

El uso del efecto anterior implica un incremento de la protección contra falsificación ya que señales características que no guardan correlación pueden ser reconocidas como "espurias". Además, el número de posibles codificaciones puede incrementarse. Así, a partir de una codificación que contiene dos sustancias características luminiscentes individuales, A y B, y una sustancia característica no luminiscente, C, son generadas, por medio de un aglomerado particulado específico de dos o tres sustancias características cada uno, cuatro variantes distinguibles, $(A+B), C / A, (B+C) / (A+C), B / (A+B+C)$, las sustancias entre paréntesis estando correlacionadas entre sí.

El aglomerado particulado de la invención comprende, cada uno al menos dos fases homogéneas sólidas diferentes, tal que la primera fase homogénea sólida está constituida por una sustancia luminiscente que emite a una determinada longitud de onda de emisión (en adelante también referida como "sustancia característica luminiscente") y la segunda fase homogénea sólida está constituida por una sustancia no luminiscente detectable por un procedimiento de espectroscopía (en adelante también referida como "sustancia característica no luminiscente"), tal que la radiación electromagnética de excitación del procedimiento espectroscópico, en particular, tiene una longitud de onda en el rango de 200 nm a 100 m, preferiblemente 780 nm a 100 m.

Según una realización preferible, los aglomerados particulados no se extienden en forma plana o laminada, sino tridimensionalmente, en particular, en forma esférica o similar (por ejemplo, elíptica) o fractal. Esto complica un análisis directo de las diferentes fases homogéneas sólidas con procedimientos sencillos tales como, por ejemplo, microscopía óptica.

En particular, el término "sustancia característica no luminiscente" se refiere a que la sustancia característica detectable por espectroscopía no se trata de un pigmento luminiscente, como se utiliza en el estado de la técnica convencionalmente para proteger billetes de banco y otros documentos de valor.

La unión de las dos sustancias presentes en la forma de fases homogéneas sólidas debe ser suficientemente fuerte como para que las sustancias no se separen durante el almacenamiento y el procesamiento, al menos de modo que no afecte a la producción de las características de seguridad.

Los aglomerados particulados de la invención pueden ser, en particular, partículas de núcleo-corteza, aglomerados de partículas, aglomerados de partículas encapsuladas o partículas recubiertas con nanopartículas. Los aglomerados de partículas y los aglomerados de partículas encapsulados son especialmente preferibles. La corteza o cápsula puede estar constituida por un material orgánico o inorgánico (por ejemplo, óxido inorgánico o polímero orgánico). Una corteza de óxido inorgánico como, por ejemplo, SiO_2 es preferible.

Los aglomerados se producen preferiblemente mediante un procedimiento especial en el que las distintas características de seguridad (es decir, la sustancia luminiscente y la sustancia no luminiscente) se mezclan, bajo fuerzas cortantes reducidas, en una solución acuosa salada, añadiéndose a continuación una solución acuosa de silicatos. La solución de silicatos es neutralizada con un suministro de ácido, igualmente añadido o ya contenido en la solución acuosa salada, aglutinando las partículas individuales de las características de seguridad a los aglomerados sólidos a través del SiO_2 resultante.

Además, en un aglomerado pueden ser aglutinados más de dos tipos de características de seguridad. Asimismo, un aglomerado puede contener partículas individuales de dos o más características de seguridad (luminiscentes o no luminiscentes) y, adicionalmente, partículas individuales de uno o más materiales inactivos que en sí mismos no constituyen ninguna característica de seguridad.

La sustancia luminiscente de la primera fase homogénea sólida, en particular, puede ser excitada para la emisión luminiscente, en particular para la emisión fosforescente, mediante radiación en el rango infrarrojo y/o visible y/o ultravioleta. El material luminiscente puede ser un material que emita en el rango espectral visible o no visible (por ejemplo, en el rango UV o NIR). Las sustancias luminiscentes que emiten en el rango NIR son preferibles (la abreviatura NIR significa infrarrojo cercano).

La sustancia luminiscente de la primera fase homogénea sólida que está contenida en los aglomerados particulados puede estar constituida, por ejemplo, por un cuerpo sólido inorgánico formado por una matriz y dopado con uno o más metales de tierras raras o metales de transición. La sustancia luminiscente en adelante también es referida como "partículas de luminóforos".

Cuerpos sólidos inorgánicos adecuados para la formación de una matriz son, por ejemplo:

- Óxidos, especialmente óxidos de valencia 3- y 4- como, por ejemplo, óxido de titanio, alúmina, óxido de hierro, óxido de boro, óxido de itrio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de bismuto así como óxidos más complejos como granate, incluyendo, entre otros por ejemplo, granate de itrio-hierro, granate de itrio-aluminio, granate de gadolinio-galio; perovskitas, incluyendo, entre otros, perovskita de itrio-aluminio, perovskita de lantano-galio; espinelas, incluyendo, entre otras, espinela de zinc-aluminio, espinela de magnesio-aluminio, espinela de manganeso-hierro; u óxidos mezclados como, por ejemplo, ITO (óxido de indio y estaño); oxihaluros y oxicalcogenuros, en particular, oxihaluros como, por ejemplo, oxihaluro de itrio, oxihaluro de lantano; así como oxisulfuros como, por ejemplo, oxisulfuro de itrio, oxisulfuro de gadolinio; sulfuros y otros calcogenuros, por ejemplo, sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio, seleniuro de cinc, seleniuro de cadmio; sulfatos, en particular sulfato de bario y sulfato de estroncio; fosfatos, en particular fosfato de bario, fosfato de estroncio, fosfato de calcio, fosfato de itrio, fosfato de lantano, así como compuestos más complejos constituidos por fosfatos como, por ejemplo, apatitas, incluyendo, entre otras, hidroxiapatita de calcio, fluorapatita de calcio, clorapatita de calcio; o spodiosita, incluyendo, por ejemplo, spodiosita de fluor-calcio, spodiosita de calcio-cloro;
- silicatos y aluminosilicatos, en particular, zeolitas como, por ejemplo, zeolita A, zeolita Y; compuestos afines a las zeolitas como, por ejemplo, sodalitas; feldespatos como, por ejemplo, feldespatos alcalinos, plagioclasas; otras clases de compuestos inorgánicos como, por ejemplo, vanadatos, germanatos, arsenatos, niobatos, tantalatos.
- La sustancia no luminiscente, detectable por medio de un procedimiento de espectroscopía determinado, de la segunda fase homogénea sólida del aglomerado particulado es preferiblemente una sustancia detectable por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía de resonancia cuadrupolar nuclear (NQR), espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (ESR), espectroscopía SER (Surface Enhanced Raman) o espectroscopía SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption). Por la abreviatura SER debe entenderse la dispersión de Raman de superficie aumentada. Por la abreviatura SEIRA debe entenderse la absorción de infrarrojos de superficie aumentada.
- La sustancia no luminiscente detectable por medio de espectroscopía ESR en adelante es referida también como "sustancia activa ESR" o "ESR-tag". La sustancia no luminiscente detectable por espectroscopía NQR en adelante es referida también como "Sustancia activa de NQR" o "NQR-tag". La sustancia no luminiscente detectable por espectroscopía SER en adelante es referida como "Sustancia activa SERS" o "SERS-tag".
- El aglomerado particulado puede obtenerse, por ejemplo, aglutinando partículas de luminóforo con SERS-tags para formar aglomerados de partículas. Si se introdujera en el sustrato (de papel) una mezcla simple de partículas de luminóforo y SERS-tags, ambos tipos de partículas podrían distribuirse aleatoriamente en el sustrato. Con tal distribución aleatoria, no se presenta ninguna correlación entre las intensidades de luminiscencia medidas y las señales SERS medidas. Por el contrario, si un aglomerado de los dos tipos de partículas se introduce in el sustrato de un documento de valor, las dos señales se correlacionan entre sí. Puntos con intensidades de luminiscencia relativamente altas indican también señales SERS elevadas y puntos con intensidades de luminiscencia relativamente bajas indican también señales SERS reducidas.
- En el aglutinamiento de las dos sustancias dentro de un particulado individual se debe evitar la separación de las dos sustancias. Por ejemplo, una simple mezcla de partículas muy diferentes como, por ejemplo, partículas de luminóforos con un tamaño de 5 a 10 μm y SERS-tags con un tamaño de 100 nm, puede dar lugar a propiedades técnicas diferentes, por ejemplo en un sustrato de papel. Estas propiedades incluyen el enriquecimiento en puntos diferentes (por ejemplo, en la superficie de las fibras de papel o en espacios entre fibras mediante carga superficial variable de las partículas), un comportamiento de dispersión distinto (por ejemplo, un agrupamiento de las SER-tags en agua), distintas propiedades de retención (por ejemplo, diferente retención elevada en la rejilla de papel de una máquina de papel) o una separación mecánica (por ejemplo, una separación por tamaño mediante agitación durante el transporte de un contenedor con sustancias características en forma de polvo). Todos estos factores pueden conllevar a que, al comprobar un punto del documento de valor, los dos tipos de sustancias estén presentes en cantidades muy dispares y que para posibilitar una comprobación de autenticidad sólo pueda encontrarse en suficiente cantidad una de las dos clases de sustancias. Esto es desventajoso, en particular, cuando una relación específica entre las dos señales distintas se asume como criterio de autenticidad. Sin embargo, mediante la combinación de los dos tipos de sustancia en un solo conjunto particulado se asegura una incorporación similar en el sustrato.
- La evaluación de la colocalización de los dos tipos de señal, es decir la ocurrencia simultánea de los dos tipos de señales en una localización en la medida correspondiente, puede hacerse teóricamente de distintas maneras. Con las características que son medibles mecánicamente de forma rápida es posible una correlación matemática entre las intensidades fluctuantes características en una pluralidad de puntos de medición en superficies de pequeño tamaño. Con la medición mediante aparatos manualmente puede determinarse, por ejemplo, una relación de intensidad fija entre las dos señales en una superficie de medición de tamaño grande. Con la medición por medio de, por ejemplo, un equipo de microscopía puede realizarse una detección forense de tal modo que un solo conjunto particulado hallado muestre las propiedades de las dos sustancias individuales (por ejemplo, luminiscencia y señal de SERS). Por "equipo de microscopía" debe entenderse el aparato de medición utilizado para examinar, por ejemplo mediante una resolución espacial alta en el campo de medición; es posible comprobar un solo conjunto particulado o pequeños conjuntos particulados en relación con las propiedades a medir.

La aplicación de sustancias activas ESR como característica de seguridad, entre otros, para billetes de banco, es conocida en el estado de la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos US 4.376.264 A, US 5.149.946 A y DE 19518 086 A).

El documento EP 0 775 324 B1 describe la utilización de sustancias como características de seguridad que son excitadas por resonancia en el rango de altas frecuencias y sin aplicación adicional de campos magnéticos o eléctricos ("campo nulo"). Estas sustancias incluyen, en particular, las sustancias activas de NQR.

Características de seguridad de particulados constituidos por absorbentes de microondas se describen, por ejemplo, en el documento EP 2 505 619 A1.

El uso de partículas especiales como características de seguridad para la detección por medio de espectroscopía de Raman, en particular SERS, es conocido a partir de los documentos, entre otros, WO 2008/028476 A2, US 2013/0009119 A1, US 2012/0156491 A1, US 2011/0228264 A1, US 2007/0165209 A1, WO 2010/135351 A1, US Pat. No. 5.853.464 A, WO 02/085543 A1 y US Pat. 5.324.567 A.

El encapsulamiento o recubrimiento de sustancias luminiscentes con una corteza de polímero o silicato o similar es conocido a partir del documento WO 2011/066948 A1, del US 2003/0132538 A1 y del WO 2005/113705 A1.

El principio subyacente de la invención se describirá en detalle a continuación con referencia a las figuras 1 a 4:

En la protección de billetes de banco con características de seguridad constituidas por sustancias luminiscentes (como las anteriormente mencionadas, con matrices inorgánicas de metales de tierras raras o metales de transición) o constituidas por sustancias no luminiscentes, con frecuencia es suficiente incorporar una cantidad relativamente pequeña de la característica. Las proporciones de masa pueden estar, en particular, en el rango de 1/1000. Sin embargo, al incorporar tal característica en el papel de un billete de banco en forma muy diluida, la distribución espacial de las partículas de la sustancia característica no es perfectamente homogénea en condiciones normales. En una distribución puramente aleatoria de las partículas de la sustancia característica en la masa de papel existen naturalmente áreas con concentraciones de partículas altas y bajas. Esto puede tener un impacto en la medición, por ejemplo, de la intensidad de luminiscencia en diferentes puntos del sustrato de billete de banco a través de las fluctuaciones de intensidad.

La utilización de codificaciones con dos o más sustancias luminiscentes como características de seguridad para aumentar la protección es conocida en el estado de la técnica. En estos casos, las fluctuaciones de intensidad basadas en la distribución aleatoria de las partículas de pigmentos dentro de la masa de papel son independientes entre sí. Por tanto, no existe correlación entre las fluctuaciones de intensidad, aleatorias y dependientes de la localización, de dos sustancias características distintas. Debe tenerse en cuenta que esto no aplica a la falta de homogeneidad del propio papel, por ejemplo en el caso de diferentes espesores de papel. En este caso, las fluctuaciones de la intensidad de luminiscencia, por ejemplo valores menores en puntos en los que el papel es más delgado, afectarían a ambas sustancias características en la misma medida. Mediante una elección adecuada de la característica de seguridad y una concentración lo más pequeña posible en el sustrato, con frecuencia pueden desprejarse fluctuaciones dependientes del sustrato (o eliminarse, mediante métodos de evaluación adecuados) en comparación con fluctuaciones dependientes de la distribución aleatoria de partículas.

Por el contrario, combinando dos sustancias características distintas, por ejemplo una sustancia característica luminiscente y una sustancia característica no luminiscente, para formar un aglomerado particulado (véase la figura 1) tiene lugar un efecto diferente. Por ejemplo, un aglomerado particulado obtenido mediante aglomeración de una mezcla de las sustancias características "A" y "B", aglutinaría a los dos tipos de sustancia característica.

Con la incorporación en el papel de una pluralidad de aglomerados particulados como se muestran en la figura 1 y una distribución aleatoria en la masa de papel se originaría una relación entre las distribuciones espaciales de las sustancias características "A" y "B" independientemente del sustrato (véase la figura 2).

En la figura 2, las intensidades de señal de medición de las sustancias características "A" y "B" se comparan esquemáticamente en cuatro puntos de un sustrato de papel, tal que las superficies punteadas con mayor densidad simbolizan intensidades de señal elevadas y las superficies punteadas con menor densidad simbolizan intensidades de señal menos elevadas.

Figura 2, a la izquierda:

Las sustancias características "A" y "B", cada una de las cuales tienen una intensidad de señal de medición baja, se utilizan en gran cantidad. Esto conlleva a que las fluctuaciones de la intensidad de señal de medición sean pequeñas en cada una de las zonas. La "señal A" y la "señal B" son siempre fuertes en la misma medida.

Figura 2, en el medio:

Las sustancias características "A" y "B", cada una de las cuales tiene una alta intensidad de señal de medición (esto puede conseguirse, por ejemplo, ajustando el tamaño de partícula para que las partículas sean más grandes o

usando aglomerados de sustancia pura), se utilizan en pequeña cantidad. Esto conlleva a que en algunas zonas tengan una "señal A" alta y algunas zonas tengan una "señal B" alta. No existe ninguna correlación entre ambas señales, es decir no existe ninguna correlación estadística. La expresión "Aglomerado de sustancia pura" debe entenderse referida a un aglomerado que tenga únicamente partículas de un solo tipo de partícula.

5
Figura 2, a la derecha:

Se utilizan los aglomerados de partículas que pueden obtenerse a partir de partículas "A" y partículas "B". Cada una de las sustancias de partida A y B pueden tener una intensidad alta o baja. Esto resulta en zonas con "señal A" aumentada y, al mismo tiempo, zonas con "señal B" aumentada, así como zonas con "señal A" baja y, al mismo tiempo con "señal B" baja. En otras palabras, existe una correlación estadística entre las dos señales.

La correlación entre la "señal A" y "señal B" mostrada en la figura 2, a la derecha, no es necesariamente directamente proporcional. Los aglomerados particulados están compuestos, idealmente pero no necesariamente, de 50% de partículas A y 50% de partículas B. Es posible que un procedimiento de producción proporcione aglomerados particulados que tengan una distribución interna estadística de las características A y B. Por ejemplo, pueden formarse composiciones de aglomerados que en promedio estén compuestos de diez partículas de sustancia característica y que comprendan aglomerados con una composición de "5A+5B", pero también "3A+7B" y "7A+3B", etc. Así, es posible, por ejemplo, que una señal especialmente alta de la sustancia "A" se mida en una posición de medición del sustrato de papel en la que exista una alta concentración local de aglomerados, no estando sin embargo la señal "B" significativamente aumentada. Sin embargo, esto se considera estadísticamente improbable. Con una acumulación o empobrecimiento de los aglomerados, es probable experimentar en cierta medida una acumulación o empobrecimiento de las señales de "A" y "B". Por tanto, las señales se correlacionan entre sí. Con el siguiente ejemplo de aplicación 1 se explica adicionalmente esta correlación.

25
Ejemplo de aplicación 1:

Se produjeron aglomerados mezclados a partir de una sustancia característica luminiscente "A" y una sustancia característica no luminiscente "B". A efectos de comparar, se produjeron los aglomerados "sólo A" y los aglomerados "solo B". A continuación, se preparó una hoja de papel con un 2% en peso de los aglomerados mezclados de "A" y "B" en un formador de hojas. Adicionalmente, se preparó una hoja de papel con una mezcla de un 1% en peso de "sólo A" y de un 1% en peso de "sólo B". El examen espectral o espectroscópico muestra que las señales de "A" y de "B" en cada una de las dos hojas son identificables con una intensidad comparable. Un sensor convencional que, por ejemplo, capta las longitudes de onda de señal y las intensidades de señal, no detectaría ninguna diferencia entre las dos hojas y las identificaría como "idénticas" y "reales". Sin embargo, si se observa adicionalmente la correlación entre las dos señales de "A" y "B", es posible identificar claras diferencias entre las hojas. Para ello, las hojas fueron medidas en un dispositivo que comprueba el valor de la intensidad de las dos características A y B automáticamente y simultáneamente en varios puntos de medición. Para aumentar el número de datos se realizó la medición y evaluación en varios puntos de la hoja. En el caso de la hoja con las dos sustancias "puras", las señales de "A" y "B" fluctúan independientemente entre sí (véase la figura 3). Representando gráficamente las intensidades de "A" y "B", una respecto de la otra, se origina por tanto una nube de puntos redondeada. En el caso de la hoja con los aglomerados mezclados puede identificarse una interdependencia entre las fluctuaciones de señal (véase la figura 4). Representando gráficamente las intensidades de "A" y "B", una respecto de la otra, puede observarse una distribución de puntos que se extiende a lo largo de la diagonal central. La distribución de puntos indica una correlación entre la magnitud de la señal de los dos componentes.

Si las intensidades de señal de "A" y "B" normalizadas fueran idénticas en todas las posiciones de medición del sustrato de papel, la distribución de puntos representada en la figura 4 formaría idealmente una línea. Este comportamiento no sucede frecuentemente en la realidad debido a la composición estadística de los aglomerados, ya que para que para tal comportamiento todos los aglomerados deberían tener una relación fija de, por ejemplo, exactamente un 50% de "A" y un 50% de "B". En la práctica, sin embargo, la generación de tal sistema o una aproximación a tal estado es posible, por ejemplo, (1) favoreciendo electrostáticamente los aglomerados heterogéneos, o (2) aumentando masivamente el número de partículas por aglomerado, o (3) utilizando nanopartículas, o (4) controlando la formación de sistemas núcleo-corteza de tamaño definido.

Debido a la correlación, la relación entre las intensidades de "A" y "B" en localizaciones arbitrarias de la hoja está dentro de un intervalo de valores muy estrecho, lo que representa una propiedad ventajosa para la comprobación de autenticidad y también permite la diferenciación entre sistemas que guardan correlación y que no guardan correlación. Asimismo, la correlación puede ser detectada a nivel microscópico, también para partículas individuales. Para ello, se examina un aglomerado individual o un grupo de aglomerados y se comprueba si respectivamente muestran las propiedades de las sustancias individuales "A" y "B" utilizadas para la formación de los aglomerados.

A continuación se describe en detalle con referencia a la figura 5 la evaluación de los datos de medición y la determinación de una correlación estadística en una pluralidad de puntos de medición.

65

Para la evaluación de datos de medición y la determinación de la presencia o de la ausencia de una correlación estadística se puede recurrir a varios métodos matemáticos.

5 En vez de "correlación estadística" también puede ser referida como "dependencia estadística". En este caso se comprueba pixel por pixel si existe una dependencia estadística entre la intensidad "A" y la intensidad "B" (decisión de sí/no).

10 En particular, pueden definirse medidas cuantitativas que indiquen cómo de fuerte es la dependencia estadística entre la intensidad "A" y la intensidad "B". De este modo, pueden ser definidos tipos de clasificación. Hay numerosos métodos en libros de texto para evaluar el grado de dependencia respecto a variables aleatorias. En el libro de texto E. H. Press: "Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, 1997, páginas 628 - 645, se describen, por ejemplo, los siguientes métodos:

15 Tres tipos de dato: "Nominal" (clases generales, por ejemplo rojo, amarillo); "Ordinal" (clases ordenadas, por ejemplo bueno, medio, malo); "Continuo" (valores continuos, por ejemplo 1,2 / 3,5 / 2,7). "Nominal" es el tipo más general, "Continuo" es el más específico.

1. Continuo

20 Correlación, correlación especialmente lineal (coeficiente de correlación según Bravais-Pearson). Este tipo de cálculo es particularmente adecuado para distribuciones normales de 2 dimensiones. Es preferible eliminar de la estadística los valores atípicos de señal por medio de cuantiles.

2. Ordinal

25 Métodos de Ranking: El cálculo se llevan a cabo no sobre los valores originales, sino sobre índices de ranking.

- a) Correlación de Ranking de Spearman: Coeficiente anteriormente mencionado, según Bravais-Pearson, aplicado a los índices de ranking.
- 30 b) Tau de Kendall: Analiza la frecuencia del orden mantenido entre todas las parejas de puntos de datos.

Estos métodos son adecuados para cualquier distribución. En particular, los valores atípicos de señal no interfieren con el mismo.

35 3. Nominal

Evaluaciones basadas en tablas de contingencia (es decir, tablas con frecuencias absolutas o relativas de sucesos con valores discretos (es decir no continuos)).

- 40 a) Evaluación Chi-Cuadrado para comprobar si existe una dependencia estadística.
- b) Evaluación basada en entropía. Por ejemplo: Coeficiente de Incertidumbre Simétrica.

45 En la aplicación de estos métodos, es preferible dividir previamente los valores de medición reales de 2 dimensiones por medio de intervalos de clase en dos dimensiones y determinar las frecuencias de 2 dimensiones (tabla de contingencia).

Literatura adicional sobre el tema anterior: R. Storm: "Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und Statistische Qualitätskontrolle", Editorial Carl Hanser, 12ª Edición 2007, páginas 246-285. Información adicional sobre el tema anterior están disponibles en internet, en las direcciones:
http://en.wikipedia.org/wiki/Correlation_and_dependence
http://en.wikipedia.org/wiki/Spearman%27s_rank_correlation_coefficient
http://en.wikibooks.org/wiki/mathematics:_Statistics:_Korrelationsanalyse
<http://de.wikipedia.org/wiki/Rangkorrelationskoeffizient>

55 A continuación, se describen dos métodos estadísticos de evaluación para una mejor comprensión y a modo de ejemplo.

60 Ejemplo 1: La función de correlación siguiente:

$$Kor(X, Y) = \frac{Cov(X, Y)}{\sigma_X \cdot \sigma_Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_X) \cdot (y_i - \mu_Y)$$

Esta función da un valor positivo si dos puntos de datos de una fila están al mismo tiempo por encima o por debajo de su respectivo valor medio, es decir si dos “picos” o dos “valles” de las intensidades de señal de “A” y “B” presentan la misma localización.

5 Según una realización, para evaluar la autenticidad de un documento de valor se puede utilizar la función de correlación anterior con respecto a las medidas obtenidas y su valor compararse con un valor de referencia. En particular, una correlación estadística existente es reconocida, y por tanto es reconocida la autenticidad, si el valor es $> 0,3$, preferiblemente $> 0,5$ y, en particular, $> 0,7$.

10 Ejemplo 2: Método con múltiples pasos, con el objetivo de evaluar la relación longitud-anchura de la nube de puntos obtenida de los datos de medición (véase la figura 5). Para minimizar la influencia de “valores atípicos”, en este caso el 25% de los valores de señal más altos o bajos fueron ignorados. Las nubes de puntos que guardan correlación tienen forma alargada y tienen una elevada relación longitud-anchura; en las nubes de puntos que no guardan correlación, la longitud y la anchura son aproximadamente iguales.

15 Según una realización, para la evaluación de la autenticidad de un documento de valor puede procederse del siguiente modo: En una primera etapa se obtienen los datos de medición del procedimiento de espectroscopía así como los datos de medición de las intensidades de luminiscencia a la longitud de onda determinada. En una segunda etapa los datos de medición son normalizados. En una tercera etapa se efectúa una transformación de los ejes de coordenadas, preferiblemente un giro de 45° , para minimizar la dispersión de los puntos de datos a lo largo de un eje de coordenadas. En una cuarta etapa se determinan los cuantiles, preferiblemente los cuartiles, en la dirección de los dos ejes de coordenadas nuevos y se establece la relación entre sus distancias o diferencias. Comparando esta relación con los valores de referencia previamente determinados se determina la autenticidad del documento de valor.

25 En la zona de la codificación luminiscente, el documento de valor de la invención puede tener adicionalmente una impresión, una marca de agua y/o un elemento de seguridad constituido por un parche de seguridad o una banda de seguridad. Tales elementos de seguridad adicionales son factores que interfieren en la correcta evaluación de la correlación estadística o causan un efecto de correlación adicional que no es consecuencia de la estructura particular del aglomerado particulado de la invención. Esto incluye todos los factores por los que cambie, en el mismo punto del sustrato de papel, la magnitud de señal de las dos señales de medición a evaluar. Esto puede ser, por ejemplo, una atenuación o amplificación debida a una de las siguientes causas:

- 35 - un cambio local en el espesor o densidad del sustrato de papel, por ejemplo en el caso de una marca de agua;
- una absorción de la radiación de excitación para la característica de autenticidad mediante una impresión (o sobreimpresión) o una banda de seguridad;
- una radiación de emisión adicional que resulta de una impresión (o sobreimpresión) o una banda de seguridad.

40 La figura 6 muestra una comparación entre las señales de medición de las dos sustancias características que no guardan correlación en un sustrato de papel no impreso y después de ser sobreimpreso con un dibujo a rayas. En la siguiente explicación se asume además que la sobreimpresión, por ejemplo mediante absorción de la radiación utilizada para la excitación, disminuye la intensidad de señal de las dos características utilizadas. Como es de esperar, no existe ninguna correlación significativa entre las magnitudes de señal de las dos sustancias características. Sin embargo, después de la sobreimpresión, tiene lugar una atenuación de la señal en los puntos sobreimpresos, que causa una correlación espacial de las intensidades de las dos sustancias características. Esto origina un efecto similar al que se consigue con la utilización de los aglomerados particulados de la invención. Consecuentemente es dificultada una diferenciación clara entre características “normales”, es decir no según la invención, y características según la invención. A continuación por tanto, se enuncian a modo de ejemplo dos procedimientos con los que se puede eliminar o reducir tales efectos de correlación indeseados causados por la sobreimpresión o similares causas.

Método de corrección 1:

55 Un componente adicional (“tercero”) luminiscente a una longitud de onda de emisión separada, o uno detectable separadamente con el procedimiento de espectroscopía, se introduce con una concentración uniforme en el documento de valor que no guarda correlación (componente de corrección). Mediante introducción de un tercer componente adecuado que no guarda correlación y normalización a través de su intensidad de señal desaparecen, por ejemplo, todos los efectos perturbadores descritos anteriormente. Particularmente adecuadas para esto son las sustancias luminiscentes que en un sustrato de papel no modificado presentan pequeñas fluctuaciones, o idealmente no presenta fluctuaciones, de la intensidad de luminiscencia que sean dependientes de la localización, es decir que sin influencias adicionales tuviera una intensidad de luminiscencia homogénea. Aplicado al ejemplo dado en la figura 6 esto significaría que la atenuación periódica debida al dibujo a rayas sobreimpreso afecta correspondientemente también al tercer componente además de a las primeras dos sustancias características. Dado que el grado de la “atenuación” debido a efectos externos es conocido por medio del tercer componente homogéneo, los estados iniciales del resto de los componentes pueden ser recalculados. Este procedimiento elimina por tanto todos los efectos de correlación que actúan en cada uno de los tres componentes igualmente, incluyendo

sobreimpresión y diferencias de espesor en el sustrato en función de la aplicación concreta, pero no tiene influencia en efectos de correlación que afecten únicamente a ciertos componentes. De este modo, los efectos de correlación de la invención en relación con los aglomerados no son influidos.

5 Método de correlación 2:

10 Cuando la introducción del tercer componente antes mencionado no se desea, por ejemplo, por razones económicas, pueden utilizarse otros métodos en función de la aplicación. Si la intensidad de señal de medición se encuentra en un sustrato de papel no modificado, por ejemplo usualmente por encima de un valor de referencia, y pasa a estar por debajo de este valor de referencia sólo debido a efectos de sobreimpresión o cambios de espesor en el sustrato de papel, etc., los correspondientes puntos de datos pueden ser eliminados del análisis. Este método es particularmente adecuado para casos que presenten cambios de intensidad abruptos y elevados, por ejemplo en el caso de sobreimpresiones con líneas y zonas claramente definidas, pero menos adecuado para tonalidades graduales de color con transiciones suaves o dibujos complejos. Si las zonas medidas son cercanas entre sí, es ventajoso eliminar también todos los puntos de medición adyacentes cuando el valor de referencia queda por debajo en un punto de medición (véase la figura 7). Como resultado, las zonas de medición parcialmente sobreimpresas son excluidas en el borde de una zona sobreimpresa, incluso si su intensidad está por encima del valor de referencia debido a la sobreimpresión sólo parcial.

20 La figura 7 muestra como las zonas sobreimpresas son excluidas por debajo de un valor de referencia de intensidad (marcadas con cruces en la figura). Subsiguientemente las zonas adyacentes también son excluidas.

A continuación se describen los aglomerados particulados de la invención con referencia a la figura 8 y en base a las realizaciones preferibles.

25 En principio, son adecuados una serie de métodos de producción para la preparación de los aglomerados particulados de la invención, partiendo de una sustancia característica luminiscente y una sustancia característica no luminiscente (y opcionalmente una o varias sustancias características adicionales). Normalmente, las partículas disponibles previamente aisladas se unen para formar un conjunto mayor. El conjunto mayor así obtenido se aglutina a continuación de manera que las partículas no puedan separarse durante su uso como característica de seguridad. Para ello es decisivo que los conjuntos mayores contengan el mayor número posible de partes iguales de las dos (o las 3 o más) sustancias características, dando la mayoría de los procedimientos de producción una mezcla estadística aleatoria de las partículas.

35 No es deseable un aglutinamiento de partículas iguales de manera que el aglomerado sólo contenga un único tipo de partículas. Esto puede darse, por ejemplo, si las distintas sustancias características no se mezclan suficientemente antes del procedimiento de aglutinamiento o si el aglutinamiento de sustancias iguales es favorecido por efectos superficiales o similares. Normalmente, o cuando los procedimientos de síntesis se realizan correctamente, tales efectos sin embargo son despreciables.

40 Un factor importante es el tamaño de las partículas que forman el aglomerado así como el tamaño del aglomerado resultante en sí mismo. Para aplicaciones de características de seguridad para billetes de banco, los aglomerados no deben sobrepasar un tamaño de partícula de 30 µm, entre otras razones para dificultar una detección de las partículas de aglomerado en el sustrato de papel. Sin embargo, dependiendo de la aplicación puede ser necesario un tamaño de partícula mayor. El tamaño de partícula (D99) de los aglomerados está por tanto preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 µm, en particular preferiblemente de 5 a 30 µm, más en particular preferiblemente de 10 a 20 µm.

50 Si fuera necesario utilizar partículas de tamaño significativamente mayor, por ejemplo debido a una aplicación con una superficie de puntos de medición muy extensa, en vez de los aglomerados de partículas descritos pueden utilizarse elementos portadores macroscópicos en los que se incorporen las sustancias características, por ejemplo planchetes o fibras moteadas. Estos elementos portadores pueden tener en una o en todas las dimensiones espaciales un tamaño mayor de 100 µm, por ejemplo tamaños en el rango de los milímetros.

55 Las partículas a partir de las cuales están formados los aglomerados deben ser significativamente más pequeñas que el aglomerado ya que al disminuir el tamaño un mayor número de partículas puede ser incorporado. Un número mayor de partículas incorporadas permite en cambio aumentar la probabilidad de encontrar una "distribución adecuada" de los dos tipos de partículas en el aglomerado.

60 En definitiva, si la sustancia de partida fuera tan grande que sólo tres partículas de las sustancias A y B pudieran formar un aglomerado sin superar el tamaño de aglomerado máximo, serían concebibles las combinaciones 'AAA' / 'AAB' / 'ABB' / 'BBB'. Sin embargo, una composición de este tipo sería completamente inadecuada para su uso según la invención. Esto es debido a que el 25% de los aglomerados estarían compuestos de sólo una sustancia individual (AAA o BBB) y por tanto no generarían ninguna correlación, mientras que el otro 75% estaría compuesto de un tercio de una sustancia y dos tercios de la segunda sustancia y por tanto sólo generaría malos valores de correlación.

Si se imagina el caso opuesto extremo de un aglomerado, que está compuesto de 10000 partículas individuales (o por un número indefinido de muchas), la probabilidad de que todas las partículas sean casualmente idénticas resulta arbitrariamente pequeña. Si se utilizan las mismas cantidades de los dos tipos de partículas para la síntesis, también la relación de mezcla en los aglomerados obtenidos a partir de las mismas será del 50%, o se desviará poco de este valor. Tales aglomerados serían por tanto adecuados para su uso como característica de la invención. En la práctica, se está con frecuencia entre estos dos extremos. La reducción del tamaño de partícula en el caso de luminóforos conlleva la mayoría de las veces a una disminución significativa de la intensidad de señal de medición. Especialmente a partir de un tamaño de partícula de aproximadamente 1 μm muchas sustancias características luminiscentes muestran una pérdida significativa de intensidad, que se debe la mayoría de las veces al aumento de la superficie puesto que en este caso la energía puede disiparse sin radiación a través de defectos superficiales. Ciertas sustancias características no luminiscentes también reaccionan adversamente a aumentos significativos en las superficies de partícula. Sin embargo, un tamaño de partícula demasiado grande conlleva a los problemas descritos anteriormente en relación con la preparación de aglomerados adecuados.

Por tanto, como sustancias características para la formación de los aglomerados se utilizan preferiblemente partículas de tamaño pequeño a medio, por ejemplo con un tamaño de partícula de entre 1 y 5 μm .

Sin embargo, se debe mencionar que en caso de estar disponibles sustancias características apropiadas con tamaño de partículas pequeño, por ejemplo en el rango de los nanómetros, éstas se podrían también utilizar.

La relación entre las cantidades de las dos sustancias A y B a partir de las que los aglomerados son preparados es idealmente de 1:1, si las dos sustancias tienen la misma intensidad y tamaño de partícula. Dependiendo de la aplicación, un ajuste de esta relación puede ser ventajoso, por ejemplo para diferencias grandes en la magnitud de la señal o para distintas distribuciones de tamaño de partícula. Asimismo, puede ser necesario ajustar esta relación, por ejemplo, para generar una determinada relación de intensidad media deseada de las dos señales en el producto final.

Según una variante, los conjuntos de partículas denominados "aglomerados" son un conjunto desordenado de partículas unidas, fijadas o permanentemente adheridas entre sí (véase la figura 8 a y b). Esto puede hacerse, por ejemplo, mediante recubrimiento con una capa de polímero o de sílice (véase, por ejemplo, el documento WO 2006/072380 A2) o uniendo las superficies de las partículas entre sí por medio de grupos químicos, etc. Tales aglomerados son técnicamente relativamente fáciles de preparar y por tanto son preferibles. Según otra variante, las partículas pueden tener una estructura diferente sin perder su funcionalidad (véanse las figuras 8 c, d y e). En ciertas circunstancias, realizaciones alternativas como aglomerados ordenados o sistemas de núcleo-corteza pueden tener propiedades ventajosas (por ejemplo, una distribución de partículas controlada). Sin embargo, su síntesis es normalmente más complicada.

En la figura 8, se muestran los siguientes ejemplos en relación con los aglomerados particulados:

- (a) aglomerado de sustancias características desordenado que tiene dos sustancias características distintas (en particular, adhesivas) y que están recubiertas o encapsuladas en una capa de polímero o de sílice;
- (b) aglomerado de sustancias características desordenado que tiene dos sustancias características distintas adhesivas;
- (c) partículas de núcleo-corteza en las que el núcleo está formado por una primera sustancia característica y la corteza está formada por una pluralidad de segundas sustancias características;
- (d) partículas de núcleo-corteza en las que el núcleo está formado por una primera sustancia característica y la corteza homogénea y continua está formada por un segundo material;
- (e) aglomerado de sustancias características ordenado que tiene dos sustancias características diferentes.

La invención se explicará con más detalle a continuación en base a ejemplos de realización.

<Ejemplo de realización 1>

Se utiliza la perovskita de itrio-cromo dopada con tierras raras como en el fósforo luminiscente NIR del ejemplo 2 del documento DE19804021A1. Como sustancia activa ESR se utiliza el titanato de estroncio dopado con 1000 ppm de manganeso que se describe en el documento US 4.376.264. Ambas sustancias están presentes como partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 1-5 μm .

Para la preparación de los aglomerados se tratan las dos sustancias del siguiente modo:

Se dispersan en 60 g de agua 5 g del fósforo y 5 g de la sustancia activa ESR. Se añaden 120 mL de etanol así como 3,5 mL de amoniaco (25%). Se añaden 10 mL de tetraetilortosilicato lentamente mientras se revuelve con un batidor de aletas y la mezcla de reacción se revuelve durante otras ocho horas. El producto es filtrado y lavado dos veces con 40 mL de agua y secado a 60°C en un horno de secado. Se obtienen aglomerados de partículas con un

tamaño de partícula D99 = 20-30 µm. El aglomerado obtenido es recalentado a 300°C durante una hora y entonces tratado en un molino ultracentrífugo. Se obtiene un producto con un reducido tamaño de partícula D99 = 15-18 µm.

5 Los aglomerados producidos se añaden entonces a la pulpa de papel durante la fabricación de las hojas de manera que los aglomerados son incorporados en la hoja resultante con una relación de masa de 0,1 % en peso.

10 En varios puntos distintos de la hoja, se mide la intensidad de la señal de las respectivas características de seguridad (intensidad de luminiscencia o intensidad de la señal ESR). Las intensidades de señal medidas para las dos características de seguridad están correlacionadas entre sí.

<Ejemplo de realización 2>

15 Se utiliza el fosfato de lantano dopado con tierras raras como en el fósforo luminiscente NIR del ejemplo 12 del documento US 2007 / 0096057 A1. Como sustancia activa SERS se utilizan las partículas de oro cargadas con BPE (BPE = trans-4,4'bis(piridil)etileno) recubiertas de sílice del ejemplo 1 del documento US 2011/0228264A1. Ambas sustancias tienen un tamaño de partícula promedio inferior a 5 µm.

20 Se dispersan en 245 g de agua 16,5 g del fósforo y 16,5 g de la sustancia activa SERS. Se añaden 44 g de bicarbonato de potasio y, mientras se revuelve durante una hora se añade gota a gota un vaso de agua con una solución de potasio, de manera que aproximadamente 15 g de SiO₂ son depositados en los aglomerados. El producto es filtrado y lavado dos veces con 150 ml de agua y secado a 60°C en un horno de secado. Se obtienen aglomerados de partículas con un tamaño de partícula D99 = 18-20 µm.

25 Los aglomerados producidos se añaden entonces a la pulpa de papel durante la fabricación de las hojas de manera que los aglomerados son incorporados en la hoja resultante con una relación de masa de 0,1 % en peso.

30 En varios puntos distintos de la hoja, se mide la intensidad de la señal de las respectivas características de seguridad (intensidad de luminiscencia o intensidad de la señal SERS). Las intensidades de señal medidas para las dos características de seguridad están correlacionadas entre sí.

35 Alternativa o complementariamente, puede realizarse un análisis de un particulado individual. Las propiedades luminiscentes de un solo aglomerado en la hoja pueden ser examinadas, por ejemplo, mediante un microscopio óptico adecuado. Por ejemplo, las propiedades de SERS de un solo aglomerado pueden ser examinadas mediante una instalación de TERS (Tip-Enhanced Raman spectroscopy) adecuada o un microscopio de Raman. Tanto las propiedades de luminiscencia específicas como las propiedades de SERS específicas de las características de seguridad utilizadas como materiales de partida pueden detectarse en los particulados individuales de los aglomerados producidos.

<Ejemplo de realización 3>

40 Se utiliza el óxido de itrio dopado con tierras como en el fósforo luminiscente NIR del ejemplo 5 del documento US 2007 / 0096057 A1. Como material activo de campo nulo se utiliza la ferrita de manganeso del ejemplo 2 del documento WO 96/05522. Ambas sustancias están presentes como partículas con un tamaño de partícula en el intervalo de 1-5 µm.

45 Se dispersan en 60 g de agua 5 g del fósforo y 5 g de la sustancia activa de campo nulo. Se añaden 120 mL de etanol y 3,5 mL de amonio (25%). Se añaden 10 mL de tetraetilortosilicato lentamente mientras se revuelve con un batidor de aletas y la mezcla de reacción se revuelve durante otras ocho horas. El producto es filtrado y lavado dos veces con 40 mL de agua y secado a 60°C en un horno de secado. Se obtienen aglomerados de partículas con un tamaño de partícula D99 = 20-30 µm. El aglomerado obtenido es recalentado a 300°C durante una hora y entonces tratado en un molino ultracentrífugo. Se obtiene un producto con un reducido tamaño de partícula D99 = 15-18 µm.

50 Cuando los aglomerados preparados de este modo se utilizan como una característica de seguridad en un documento de seguridad, existe una correlación entre la intensidad de luminiscencia del fósforo y la intensidad de luminiscencia de la señal de resonancia de la sustancia activa de campo nulo.

55 En principio, los aglomerados particulados utilizados según la invención pueden ser incorporados en el documento de valor en sí mismo, en particular en el sustrato de papel. Adicional o alternativamente, los aglomerados particulados pueden ser aplicados al documento de valor, por ejemplo mediante impresión. El sustrato del documento de valor no tiene que ser necesariamente un sustrato de papel, podría ser un sustrato de plástico o un sustrato que se componga tanto de papel como de plástico.

60

REIVINDICACIONES

1. Documento de valor que comprende aglomerados particulados, cada uno de los aglomerados conteniendo al menos dos fases homogéneas distintas, tal que la primera fase homogénea está constituida por una sustancia luminiscente que emite a una determinada longitud de onda de emisión y la segunda fase homogénea está constituida por una sustancia no luminiscente detectable por medio de un procedimiento de espectroscopía, tal que la sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea es una sustancia detectable por medio de un procedimiento de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica, espectroscopía de resonancia cuadrupolar nuclear, espectroscopía SER(Surface Enhanced Raman) o espectroscopía SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption), y tal que, en la evaluación de medidas de la intensidad de luminiscencia a la longitud de onda de emisión determinada y de la intensidad de la señal de medición del procedimiento de espectroscopía, obtenibles por medición local en diferentes puntos del documento de valor, existe una correlación estadística entre la intensidad de luminiscencia a la longitud de onda de emisión determinada y la intensidad de la señal de medición del procedimiento de espectroscopía, tal que una correlación estadística existe si, tras calcular el valor de una función de correlación estadística para las medidas obtenidas y de comparar el valor con un valor de referencia, que tiene una función de correlación normalizada en términos del valor en un intervalo de 0 a 1, es detectada una correlación estadística existente si el módulo es $> 0,3$.
2. Documento de valor, según la reivindicación 1, tal que la radiación electromagnética de excitación del procedimiento de espectroscopía es radiación de ondas de radio, de microondas, de terahercios o infrarroja.
3. Documento de valor, según la reivindicación 1 o 2, tal que los aglomerados son elegidos del grupo que consiste en partículas de núcleo-corteza, aglomerados de partículas, aglomerados de partículas encapsuladas y partículas recubiertas de nanopartículas.
4. Documento de valor, según una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que los aglomerados de partículas tienen un tamaño de partícula D99 en el intervalo de 1 micra a 100 micras, preferiblemente 5 micras a 30 micras, en particular preferiblemente en el intervalo de 10 micras a 20 micras.
5. Documento de valor, según una de las reivindicaciones 1 a 4, tal que la sustancia luminiscente de la primera fase homogénea está constituida por un cuerpo sólido inorgánico que forma una matriz, estando el cuerpo sólido dopado con uno o varios metales de tierras raras o metales de transición.
6. Documento de valor, según una de las reivindicaciones 1 a 5, tal que, adicionalmente a los aglomerados de partículas, un componente de corrección que no guarda correlación está aplicado o incorporado en el documento de valor en una concentración uniforme, el componente de corrección siendo luminiscente a una determinada longitud de onda de emisión o siendo detectable de forma separada con un procedimiento de espectroscopía, tal que el procedimiento de espectroscopía es en particular el mismo que el de la segunda fase homogénea del aglomerado de partículas o algún otro procedimiento de espectroscopía.
7. Procedimiento para comprobar la presencia o autenticidad de un documento de valor, según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
- a) la excitación de la sustancia luminiscente, que emite a una determinada longitud de onda de emisión, de la primera fase homogénea y la excitación de la sustancia no luminiscente, detectable por medio de un procedimiento de espectroscopía, de la segunda fase homogénea;
 - b) la captura resuelta en el espacio de medidas para la radiación emitida por las sustancias luminiscentes, por un lado, y para la intensidad de señal de medición que procede de las sustancias no luminiscentes y que resulta del procedimiento de espectroscopía, por otro lado, para generar primeras parejas de medidas de localización/ intensidad de emisión de luminiscencia y segundas parejas de medidas de localización/ intensidad de emisión de luminiscencia;
 - c) la comprobación de si existe una correlación estadística entre las intensidades de emisión de luminiscencia y las intensidades de señal de medición que resultan del procedimiento de espectroscopía, tal que una correlación estadística existe si, tras calcular el valor de una función de correlación estadística para las medidas obtenidas y de comparar el valor con un valor de referencia, que tiene una función de correlación normalizada en términos del valor en un intervalo de 0 a 1, es detectada una correlación estadística existente si el módulo es $> 0,3$.
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, tal que las medidas para la radiación emitida por las sustancias luminiscentes, por un lado, y para la intensidad de señal de medición que procede de las sustancias no luminiscentes y que resulta del procedimiento de espectroscopía, por otro lado, son convertidas a medidas corregidas en una etapa intermedia.
9. Procedimiento, según la reivindicación 7, tal que sólo dichas medidas para la radiación emitida por las sustancias luminiscentes, por un lado, y por la intensidad de señal de medición que procede de las sustancias no luminiscentes y que resulta del procedimiento de espectroscopía, por otro lado, estando cada una de las medidas dentro de un intervalo determinado, en particular por encima de un determinado valor de referencia, son utilizadas para determinar la autenticidad.

FIG 1



FIG 2

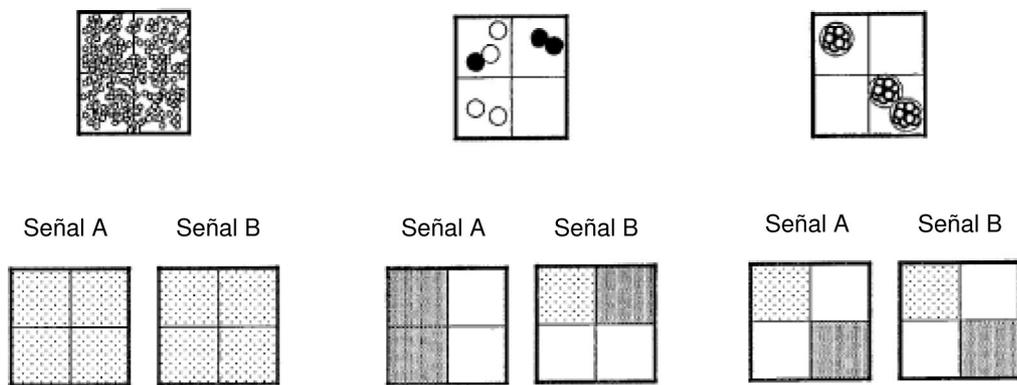


FIG 3

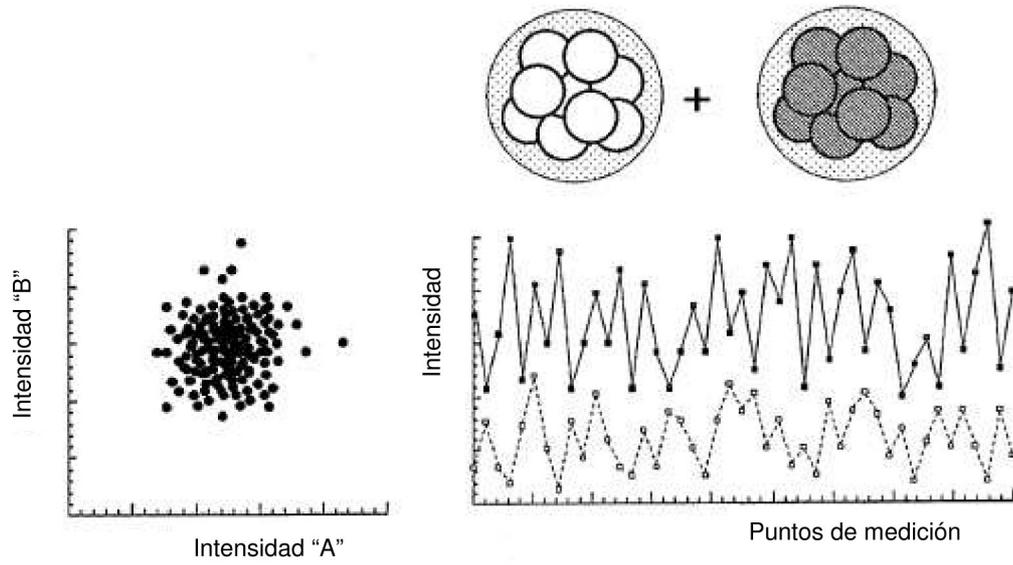


FIG 4

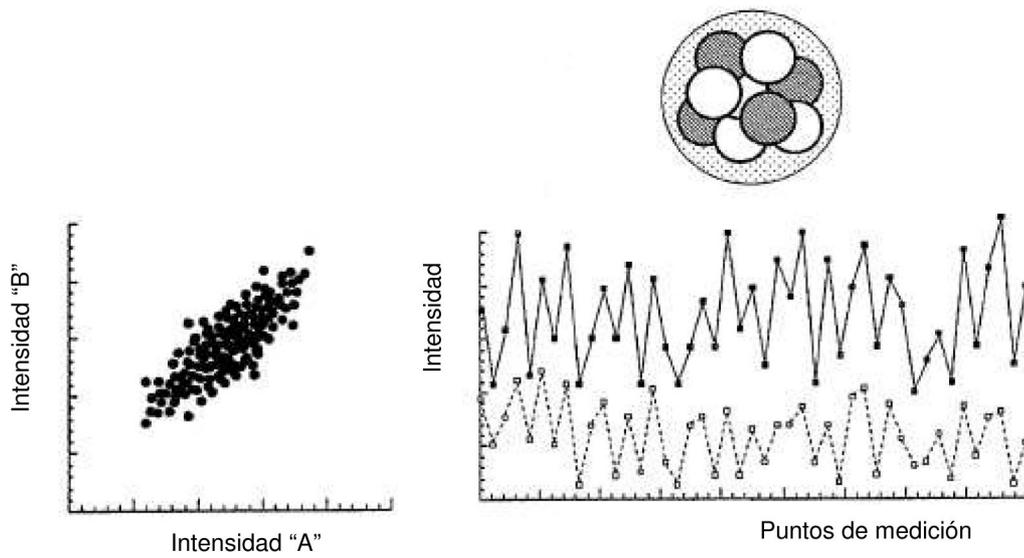


FIG 5

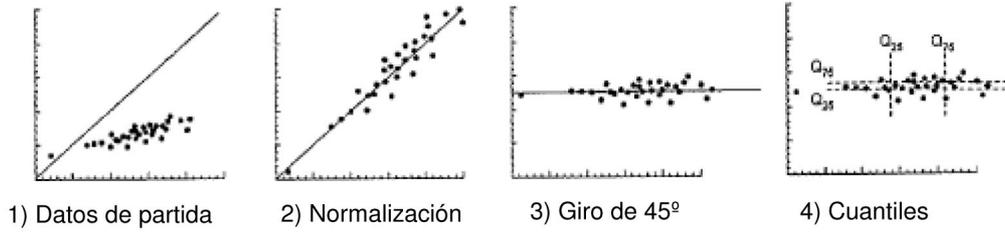


FIG 6

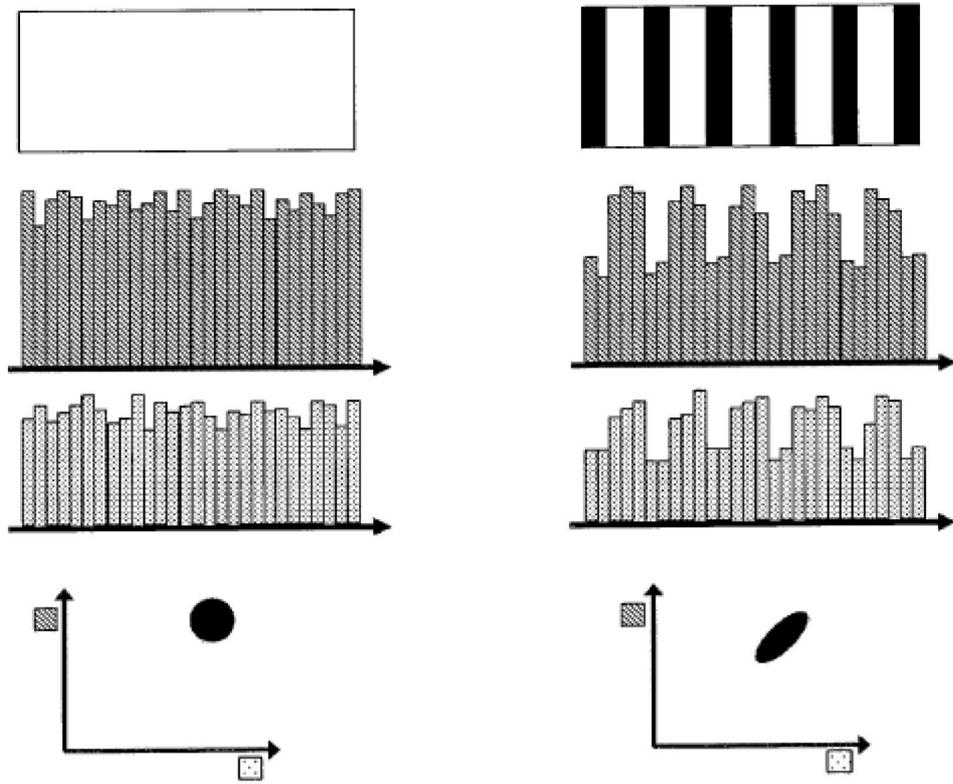


FIG 7

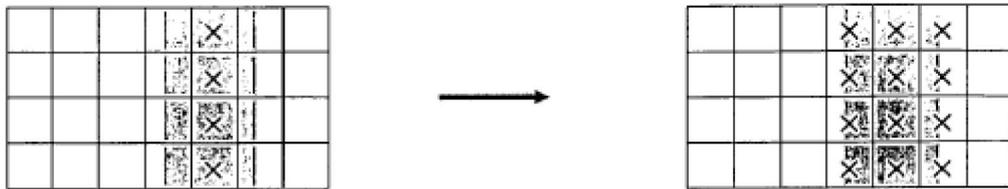


FIG 8

