

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 152**

51 Int. Cl.:

B42D 25/30 (2014.01)
B42D 25/29 (2014.01)
B42D 25/378 (2014.01)
G07D 7/12 (2006.01)
G07D 7/04 (2006.01)
G07D 7/06 (2006.01)
G07D 7/202 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2014 PCT/EP2014/002643**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043761**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14777522 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 3049253**

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

30 Prioridad:

27.09.2013 DE 102013016134

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

24.04.2018

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 2 665 152 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 como un billete y a un procedimiento para comprobar la presencia del mismo.

10 La protección de autenticidad de documentos de valor mediante sustancias luminiscentes se conoce desde hace mucho tiempo. Se utilizan preferentemente las redes huésped dopadas con metales de tierras raras, pudiéndose variar los rangos de absorción y emisión en un amplio rango mediante la adecuada adaptación del metal de tierras raras y la red huésped. También el uso de materiales magnéticos y eléctricamente conductores para la protección de autenticidad es en sí conocido. El magnetismo, la conductividad eléctrica y la emisión de luminiscencia se pueden detectar mecánicamente mediante equipos de medición disponibles en el mercado y, una emisión de luminiscencia de suficiente intensidad en el rango visible, también visualmente.

15 Prácticamente tan antigua como la protección de autenticidad de documentos de valor es el problema de la falsificación de las características de autenticidad de los documentos de valor. La seguridad contra falsificaciones se puede aumentar, por ejemplo, utilizando no solo una sustancia característica sino varias sustancias características en combinación, por ejemplo, una sustancia luminiscente y una sustancia magnética, o una sustancia luminiscente y una sustancia que afecta a las propiedades de luminiscencia. El documento DE 10 2005 047 609 A1 describe sustancias características para la protección de autenticidad de documentos de valor que contienen una sustancia luminiscente y al menos otra sustancia que preferentemente es magnética o eléctricamente conductora. La sustancia luminiscente está presente en forma de partículas y está rodeada por una envoltura formada por nanopartículas. Las propiedades de la sustancia característica resultan de la interacción de las propiedades de emisión de luminiscencia de la sustancia luminiscente y las propiedades de las nanopartículas. El documento de patente EP 1 826 730 A2 da a conocer un documento de valor con aglomerados luminiscentes de partículas, que emiten a diferentes longitudes de onda.

20 Partiendo de este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un documento de valor mejorado en cuanto a la seguridad contra falsificaciones, así como un procedimiento para comprobar la presencia del mismo.

Resumen de la invención

35 1. (Primer aspecto de la invención) Documento de valor que comprende aglomerados de partículas, según la reivindicación 1.

40 2. (Realización preferente) Documento de valor, según el párrafo 1, tal que el método espectroscópico adecuado para detectar la primera sustancia no luminiscente y el método espectroscópico adecuado para detectar la segunda sustancia no luminiscente son idénticos, siendo la radiación electromagnética de excitación del método espectroscópico preferentemente radiación de ondas de radio, de microondas, de terahercios o infrarroja.

45 3. (Realización preferente) Documento de valor, según el párrafo 2, tal que el tipo de sustancia no luminiscente de la primera fase homogénea es idéntico al tipo de sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea.

50 4. (Realización preferente) Documento de valor, según el párrafo 1, tal que el primer método espectroscópico adecuado para detectar la primera sustancia no luminiscente y el segundo método espectroscópico adecuado para detectar la segunda sustancia no luminiscente son diferentes, eligiéndose la radiación electromagnética de excitación del primer método espectroscópico y la radiación electromagnética de excitación del segundo método espectroscópico preferentemente de entre los cuatro tipos de radiación siguientes, radiación de ondas de radio, de microondas, de terahercios o infrarroja, con la condición de que el tipo de radiación electromagnética de excitación del primer método espectroscópico sea diferente del tipo de radiación electromagnética de excitación del segundo método espectroscópico.

55 5. (Realización preferente) Documento de valor, según el párrafo 4, tal que el tipo de sustancia no luminiscente de la primera fase homogénea es diferente del tipo de sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea.

60 6. (Realización preferente) Documento de valor, según cualquiera de los párrafos 1 a 5, tal que los aglomerados se eligen del grupo formado por partículas de núcleo y envoltura, aglomerados de partículas, aglomerados de partículas encapsulados y partículas con envoltura de nanopartículas.

Los aglomerados de partículas con una primera fase homogénea que se puede detectar mediante una espectroscopia SER y una segunda fase homogénea que se puede detectar mediante una espectroscopia SER representan una combinación preferente, siendo la radiación electromagnética de excitación del método espectroscópico radiación infrarroja.

65 Los aglomerados de partículas encapsulados con una primera fase homogénea que se puede detectar mediante una espectroscopia SER y una segunda fase homogénea que se puede detectar mediante una espectroscopia SER

representan otra combinación preferente, siendo la radiación electromagnética de excitación del método espectroscópico radiación infrarroja.

Los aglomerados de partículas con una primera fase homogénea que se puede detectar mediante una espectroscopia SER y una segunda fase homogénea que se puede detectar mediante una espectroscopia SEIRA representan otra combinación preferente, siendo la radiación electromagnética de excitación del método espectroscópico radiación infrarroja.

Otras combinaciones preferentes son aglomerados de partículas con una primera fase homogénea que se puede detectar mediante una espectroscopia SER y una segunda fase homogénea que se puede detectar mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear o mediante espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica o mediante espectroscopia de resonancia magnética de cuadrupolo nuclear. En particular, en el caso de la espectroscopia SER, la radiación de excitación es radiación infrarroja, en el caso de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear o espectroscopia de resonancia magnética de cuadrupolo nuclear, la radiación de excitación se encuentra en el rango de longitudes de onda de radio, en el caso de la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, la radiación de excitación se encuentra en el rango de longitudes de onda de radio a microondas.

7. (Realización preferente) Documento de valor, según cualquiera de los párrafos 1 a 6, tal que los aglomerados de partículas presentan un tamaño de partícula D99 en un rango de 1 micrómetro a 100 micrómetros, preferentemente de 5 micrómetros a 30 micrómetros, de forma especialmente preferente en un rango de 10 micrómetros a 20 micrómetros.

8. (Realización preferente) Documento de valor, según cualquiera de los párrafos 1 a 7, tal que, además de los aglomerados de partículas, sobre o en el documento de valor se incorpora un componente de corrección no correlacionado en concentración uniforme, que es luminiscente para una longitud de onda de emisión determinada o se puede detectar por separado con uno de los métodos espectroscópicos.

9. (Segundo aspecto de la invención) Procedimiento, según la reivindicación 9, para comprobar la presencia o la autenticidad de un documento de valor, según cualquiera de los párrafos 1 a 8.

13. (Realización preferente) Procedimiento, según el párrafo 9, tal que los valores de medición para las primeras intensidades de señales de medición y segundas intensidades de señales de medición, resultantes de las sustancias no luminiscentes en base al método espectroscópico respectivo, son convertidos en un paso intermedio en valores de medición corregidos. Para ello se utilizan, en particular, otros valores de medición de un componente de corrección no correlacionado, aplicado en el documento de valor en concentración uniforme, que es luminiscente para una longitud de onda de emisión determinada o se puede detectar por separado con un método espectroscópico.

14. (Realización preferente) Procedimiento, según el párrafo 9, tal que para determinar la autenticidad solo se utilizan aquellos valores de medición para las primeras intensidades de señales de medición y segundas intensidades de señales de medición, resultantes de las sustancias no luminiscentes en base al método espectroscópico respectivo, que se encuentran respectivamente dentro de un rango de valores determinado, en particular, por encima de un valor umbral determinado.

Según un modo de realización, tampoco se utilizan para la determinación de la autenticidad los valores de medición de lugares directamente contiguos a los valores de medición por debajo del valor umbral determinado.

Descripción detallada de la invención

Documentos de valor en el marco de la invención son objetos como billetes, cheques, títulos de valor, vales, documentos de identidad, pasaportes, tarjetas de crédito, certificados y otros documentos, etiquetas, sellos y objetos a proteger como, por ejemplo, CD, embalajes y similares. El área de aplicación preferente son billetes basados, en particular, en un sustrato de papel.

Las sustancias luminiscentes se utilizan de forma estándar para proteger billetes. En el caso de una característica de autenticidad o característica de seguridad luminiscente que, por ejemplo, está incorporada en diferentes zonas en el papel de un billete, las señales de luminiscencia de la característica en las diferentes zonas están sujetas naturalmente a ciertas fluctuaciones.

Además de características de autenticidad a base de sustancias luminiscentes, existen otras características de autenticidad basadas en sustancias no luminiscentes que pueden detectarse mediante métodos espectroscópicos. Los tipos de espectroscopia se pueden clasificar, por ejemplo, según la energía de excitación de la radiación electromagnética. Por ejemplo, la espectroscopia 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 espectroscopia 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 espectroscopia 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 espectroscopia

- de ondas submilimétricas se basa en una radiación electromagnética de excitación con una longitud de onda en un rango de 100 μm a 1 mm (también se conoce bajo el nombre de radiación de terahercios). La espectroscopia vibracional, en particular, la espectroscopia Raman, y, más en particular, la espectroscopia SER (Surface Enhanced Raman) o la SERR (Surface Enhanced Resonant Raman), se basan, en particular, en una radiación
- 5 electromagnética de excitación con una longitud de onda en un rango de 200 nm a 3 μm , preferentemente en un rango de 780 nm a 3 μm , es decir, radiación infrarroja cercana. La espectroscopia infrarroja, en particular, SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption), se basa en una longitud de onda de excitación en el rango de 800 nm a 1 mm, preferentemente de 3 μm a 1 mm, es decir, radiación infrarroja media y lejana.
- 10 La presente invención se basa en el hecho de que una creación precisa de aglomerados de partículas mezclados de una primera sustancia no luminiscente, por un lado, y una segunda sustancia no luminiscente, por el otro lado, que pueden detectarse espectroscópicamente, tiene como consecuencia el efecto de una correlación estadística de las fluctuaciones de intensidad de las intensidades de las señales de medición de ambas sustancias. De este modo es posible diferenciar las muestras según la invención mediante evaluación de la correlación de señales inducida por el
- 15 aglomerado de características de autenticidad no correlacionadas. Las características de autenticidad no correlacionadas son, en particular, las mezclas de dos sustancias diferentes no luminiscentes, que se pueden detectar espectroscópicamente, respectivamente no tratadas y en polvo.
- 20 En otras palabras, el principio básico de la presente invención consiste en que dos o más sustancias con diferentes propiedades medibles se aúnan en una única partícula. De este modo se acoplan las intensidades relativas de las señales de medición entre sí, de forma que las características de seguridad basadas en este tipo de partículas se pueden diferenciar, por ejemplo, de una mezcla sencilla de partículas individuales de las dos o más sustancias.
- 25 El uso del efecto anterior conduce a un aumento de la seguridad contra falsificaciones, ya que las señales características no correlacionadas se pueden reconocer como "falsas". Además, se puede aumentar el número de posibles codificaciones. De este modo, a partir de una codificación que contiene dos sustancias características A y B individuales no luminiscentes y una sustancia característica C luminiscente o no luminiscente, mediante una aglomeración precisa de partículas de respectivamente dos o tres de las sustancias características se pueden generar adicionalmente las cuatro variantes diferenciables $(A+B),C / A,(B+C) / (A+C),B / (A+B+C)$, tal que las
- 30 señales de las sustancias dentro del paréntesis están relativamente correlacionadas entre sí.
- Los aglomerados de partículas según la invención contienen respectivamente al menos dos diferentes fases homogéneas sólidas, tal que la primera fase homogénea sólida se basa en una primera sustancia no luminiscente que se puede detectar mediante un método espectroscópico (en el presente documento también denominada como "primera sustancia característica no luminiscente") y la segunda fase homogénea sólida se basa en una segunda
- 35 sustancia no luminiscente que se puede detectar mediante un método espectroscópico (en el presente documento también denominada como "segunda sustancia característica no luminiscente"). La radiación electromagnética de excitación del método espectroscópico puede presentar, en particular, una longitud de onda en un rango de 200 nm a 100 m, preferentemente de 780 nm a 100 m.
- 40 Según un modo de realización preferente, los aglomerados de partículas no presentan una forma plana o de plaquita, sino de extensión tridimensional, en particular, en forma esférica o esferoide (por ejemplo, elíptica) o fractal. De este modo se dificulta un análisis directo de las diferentes fases homogéneas sólidas con métodos sencillos como, por ejemplo, mediante microscopía óptica.
- 45 En particular, la denominación "sustancia característica no luminiscente" significa que la sustancia característica que se puede detectar espectroscópicamente no es un pigmento luminiscente como los que se utilizan habitualmente en el estado de la técnica para proteger billetes y otros documentos de valor.
- 50 La adhesión de ambas sustancias, presentes en forma de fases homogéneas sólidas, debe ser lo suficientemente fuerte para que no tenga lugar una separación de ambas sustancias durante el almacenamiento y el procesamiento, al menos no en una medida que perjudique la creación de características de seguridad.
- 55 En particular, los aglomerados de partículas según la invención pueden ser partículas de núcleo y envoltura, aglomerados de partículas, aglomerados de partículas encapsulados o partículas con envoltura de nanopartículas. Se prefieren especialmente los aglomerados de partículas y los aglomerados de partículas encapsulados. La envoltura o cápsula se puede basar en un material inorgánico u orgánico (por ejemplo, óxido inorgánico o polímero orgánico). Se prefiere una envoltura de óxidos inorgánicos, por ejemplo, SiO_2 .
- 60 Los aglomerados se fabrican preferentemente mediante un procedimiento especial, en el que se mezclan las diferentes características de seguridad (es decir, las diferentes sustancias no luminiscentes) en una solución acuosa salina aplicando fuerzas de cizallamiento reducidas y a continuación se dosifica una solución acuosa de silicato. La solución de silicato es neutralizada en este caso mediante una fuente de ácido también dosificada o ya contenida en la solución acuosa salina y enlaza las partículas individuales de las características de seguridad mediante el SiO_2
- 65 generado para formar aglomerados sólidos.

Además, se pueden aunar más de dos tipos de características de seguridad en un aglomerado. Del mismo modo, un aglomerado puede contener partículas individuales de dos o más características de seguridad (luminiscentes o no luminiscentes) y adicionalmente partículas individuales de uno o varios materiales inactivos, que no son características de seguridad por sí mismos.

5 La sustancia no luminiscente de la primera y la segunda fase homogénea sólida del aglomerado de partículas, que se puede detectar mediante un método espectroscópico determinado, es preferentemente una sustancia que se puede detectar mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopia de resonancia magnética de cuadrupolo nuclear (NQR), espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (ESR),
10 Espectroscopia SER (Surface Enhanced Raman) o espectroscopia SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption). Por la abreviatura SER se entiende la dispersión Raman potenciada en superficie. Por la abreviatura SEIRA se entiende la absorción infrarroja Raman potenciada en superficie.

15 La sustancia no luminiscente que se puede detectar mediante espectroscopia NMR se denomina a continuación también como "sustancia activa en NMR" o "etiqueta NMR". La sustancia no luminiscente que se puede detectar mediante espectroscopia ESR se denomina a continuación también como "sustancia activa en ESR" o "etiqueta ESR". La sustancia no luminiscente que se puede detectar mediante espectroscopia NQR se denomina a continuación también como "sustancia activa en NQR" o "etiqueta NQR". La sustancia no luminiscente que se puede detectar mediante espectroscopia SER se denomina a continuación también como "sustancia activa en SERS" o
20 "etiqueta SERS".

La sustancia no luminiscente de la primera fase homogénea sólida y la sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea sólida pueden elegirse, en particular, de entre los cinco tipos de sustancias siguientes, que son: una sustancia detectable mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear, una sustancia detectable mediante
25 espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, una sustancia detectable mediante espectroscopia de resonancia magnética de cuadrupolo nuclear, una sustancia detectable mediante espectroscopia SER (Surface Enhanced Raman) y una sustancia detectable mediante espectroscopia SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption), con la condición de que el tipo de la sustancia no luminiscente de la primera fase homogénea sólida sea idéntico al tipo de la sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea sólida. Ambas sustancias no luminiscentes (por ejemplo, sustancia 1 NMR y sustancia 2 NMR) deben diferenciarse en cuanto a la posición de la
30 señal de medición.

Según una alternativa, la sustancia no luminiscente de la primera fase homogénea sólida y la sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea sólida se eligen de entre los cinco tipos de sustancias siguientes, que son: una sustancia detectable mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear, una sustancia detectable
35 mediante espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, una sustancia detectable mediante espectroscopia de resonancia magnética de cuadrupolo nuclear, una sustancia detectable mediante espectroscopia SER (Surface Enhanced Raman) y una sustancia detectable mediante espectroscopia SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption), con la condición de que el tipo de la sustancia no luminiscente de la primera fase homogénea sólida sea diferente al tipo de la sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea sólida (por ejemplo, una
40 sustancia NMR y una sustancia SERS).

El aglomerado de partículas puede estar compuesto de forma que, por ejemplo, aúna etiquetas NMR y etiquetas SERS entre sí en forma de un aglomerado de partículas. Si se introdujera una mezcla simple de etiquetas NMR y
45 etiquetas SERS en el sustrato (de papel) de un documento de valor, ambos tipos de partículas podrían distribuirse aleatoriamente en el sustrato. En el caso de una distribución aleatoria de este tipo no existe ninguna relación entre las señales NMR medidas y las señales SERS medidas. Por el contrario, si se introduce un aglomerado formado por ambos tipos de partículas en el sustrato de un documento de valor, ambas señales están correlacionadas entre sí. Las zonas con señales NMR relativamente altas también muestran señales SERS elevadas, las zonas con señales
50 NMR relativamente bajas también muestran señales SERS reducidas.

Mediante la unificación de ambas sustancias dentro de una partícula individual se pretende evitar la segregación de ambas sustancias. Por ejemplo, en el caso de una mezcla simple de partículas muy diferentes como, por ejemplo, etiquetas NMR con un tamaño de 5 a 10 μm y etiquetas SERS con un tamaño de 100 nm, se puede producir un
55 comportamiento de inserción diferente, por ejemplo, en un sustrato de papel. Entre otros, la acumulación en diferentes zonas (por ejemplo, en la superficie de las fibras de papel o en los intersticios de las fibras, debido a diferentes cargas superficiales de las partículas), un comportamiento de dispersión diferente (por ejemplo, aglomeraciones de las etiquetas SERS en agua), diferentes propiedades de retención (por ejemplo, diferente nivel de capacidad de retención en el textil no tejido de papel de una máquina de papel) o una segregación mecánica (por
60 ejemplo, una separación por tamaños debida a movimientos de agitación durante el transporte de un recipiente con sustancias características en polvo). Todos estos factores pueden conducir a que, durante la comprobación de una zona del documento de valor, ambos tipos de sustancias estén presentes en cantidades muy diferentes y que, en cuanto a la posibilidad de una comprobación de autenticidad, solo una de ambas clases de sustancias esté presente en cantidad suficiente. Esto es particularmente desventajoso si como criterio de autenticidad se requiere una
65 determinada relación de ambas señales diferentes entre sí. Por el contrario, mediante la unión de ambos tipos de sustancias en una única partícula se garantiza una inserción similar en el sustrato.

La evaluación de la colocación de ambos tipos de señales, es decir, la presencia simultánea de ambos tipos de señales en un lugar en la cantidad correspondiente, puede tener lugar teóricamente de diferentes modos. En el caso de características rápidamente medibles y leibles mecánicamente es posible una correlación matemática de las intensidades fluctuantes de las características en una pluralidad de puntos de medición en una superficie pequeña. En caso de medición con un equipo manual se puede determinar, por ejemplo, una relación de intensidad de ambas señales en una superficie de medición más grande. En caso de medición, por ejemplo, mediante una disposición de microscopio, la prueba forense puede ser proporcionada por una única partícula encontrada que presente las propiedades de ambas sustancias individuales (por ejemplo, señal NMR y señal SERS). Por "disposición de microscopio" se entiende en este contexto que el equipo de medición utilizado para el análisis es capaz de comprobar pocas partículas o partículas individuales en relación a la propiedad a medir, por ejemplo, gracias a una resolución espacial elevada en el campo de medición.

El uso de sustancias activas en ESR como característica de seguridad, entre otros, para billetes, se conoce en el estado de la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos US 4,376,264 A, US 5,149,946 A y DE 195 18 086 A).

El documento EP 0 775 324 B1 describe el uso de sustancias como característica de seguridad, que son excitadas sin aplicación adicional de campos eléctricos o magnéticos ("campo cero") a través de resonancia en el rango de alta frecuencia. Entre ellas se encuentran especialmente las sustancias activas en NQR.

Características de seguridad de partículas en base a absorbedores de microondas se describen, por ejemplo, en el documento EP 2 505 619 A1.

El uso de partículas especiales como característica de seguridad para la detección mediante espectroscopia Raman, en particular, mediante SERS se conoce, entre otros, a partir de los documentos 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 5,853,464 A, WO 02/085543 A1 y US 5,324,567 A.

El encapsulamiento o la envoltura de sustancias luminiscentes en una envoltura polimérica, de silicato o similar se conoce, por ejemplo, a partir de los documentos WO 2011/066948 A1, US 2003/0132538 A1 y WO 2005/113705 A1.

Tal como se ha mencionado anteriormente, según un modo de realización preferente se pueden generar adicionalmente, a partir de una codificación que contiene dos sustancias características A y B individuales no luminiscentes y una sustancia característica C luminiscente, mediante una aglomeración precisa de partículas de respectivamente dos o tres de las sustancias características, las cuatro variantes diferenciables $(A+B), C / A, (B+C) / (A+C), B / (A+B+C)$, estando las señales de las sustancias dentro de un paréntesis correlacionadas entre sí. La sustancia luminiscente puede excitarse, en particular, mediante radiación en el rango infrarrojo y/o visible y/o ultravioleta para emitir luminiscencia, preferentemente emitir fosforescencia. La sustancia luminiscente puede ser una sustancia que emite en el rango espectral visible o no visible (por ejemplo, en el rango UV o NIR). Se prefieren las sustancias luminiscentes que emiten en el rango NIR (la abreviatura NIR significa infrarrojo cercano). La sustancia luminiscente puede basarse, por ejemplo, en un sólido inorgánico que forma una matriz y está dopado con uno o varios metales de tierras raras o metales de transición. La sustancia luminiscente se denomina a continuación también como "luminóforo". Sólidos inorgánicos adecuados, idóneos para la formación de una matriz, son, por ejemplo:

óxidos, en particular, óxidos de 3 y 4 valencias como, por ejemplo, óxido de titanio, alúmina, óxido de hierro, óxido de boro, óxido de itrio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de bismuto, así como óxidos más complejos como, por ejemplo, granates, incluyendo, entre otros, granates de itrio-hierro, granates de itrio-aluminio, granates de gadolinio-galio, perovskitas, incluyendo, entre otras, perovskita de itrio-aluminio, perovskita de lantano-galio; espinelas, incluyendo espinelas de zinc-aluminio, espinelas de magnesio-aluminio, espinelas de manganeso-hierro; u óxidos mixtos como, por ejemplo, ITO (óxido de indio-estaño);

oxihalogenuros y oxicalcogenuros, en particular, oxicluros como, por ejemplo, oxiclورو de itrio, oxiclورو 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 zinc, 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 a base de fosfato como, por ejemplo, apatitas, incluyendo, entre otras, hidroxapatita de calcio, fluorapatita de calcio, cloroapatita de calcio; o espodiositas, incluyendo, por ejemplo, espodiosita de calcio-flúor, espodiosita de calcio-cloro;

silicatos y aluminosilicatos, en particular, zeolitas como, por ejemplo, zeolita A, zeolita Y; compuestos relacionados con las zeolitas como, por ejemplo, sodalitas; feldespatos como, por ejemplo, feldespatos de álcalis, plagioclasas; otras clases de compuestos inorgánicos como, por ejemplo, vanadatos, germanatos, arseniatos, niobatos, tantalatos.

El principio en que se basa la invención se describe a continuación en detalle en relación a las figuras 1 a 4:

Para proteger billetes con características de seguridad a base de sustancias luminiscentes (como las mencionadas anteriormente, matrices inorgánicas dopadas con metales de tierras raras o metales de transición) o en base a sustancias no luminiscentes, frecuentemente es suficiente la introducción de una cantidad relativamente reducida de la característica. Los porcentajes en masa pueden encontrarse, en particular, en el rango de partes por mil. No obstante, al introducir una característica de este tipo en el papel de un billete en forma muy diluida, la distribución espacial de las partículas de pigmento bajo condiciones normales no es perfectamente homogénea. En caso de una distribución puramente aleatoria de las partículas de pigmento en la masa de la hoja, por naturaleza existen zonas con mayores y menores concentraciones de partículas. Esto se puede detectar en la medición, por ejemplo, de la intensidad de luminiscencia o la intensidad de señal de medición basada en un método espectroscópico determinado en diferentes zonas del sustrato del billete por las fluctuaciones de intensidad.

En el estado de la técnica se conoce el uso de codificaciones de dos o más sustancias luminiscentes como característica de seguridad para aumentar la seguridad. Las fluctuaciones de intensidad basadas en la distribución aleatoria de las partículas de pigmento dentro de la masa de la hoja son independientes entre sí. Por lo tanto, no existe ninguna relación entre las fluctuaciones de intensidad aleatorias, en función de la ubicación, de dos sustancias características diferentes. En este sentido se debe tener en cuenta que esto no es válido para inhomogeneidades del propio papel, por ejemplo, en caso de espesores de papel localmente diferentes. En este caso, las fluctuaciones de la intensidad de luminiscencia, por ejemplo, valores bajos en zonas más finas del papel, afectarían a ambas sustancias características en igual medida. Mediante la elección adecuada de las características de seguridad y una concentración lo más baja posible en el sustrato, frecuentemente es posible desprestigiar (o eliminar mediante procedimientos de evaluación adecuados) las fluctuaciones causadas por el sustrato en comparación con las fluctuaciones causadas por la distribución aleatoria de las partículas. Un procedimiento análogo resulta para el uso simultáneo de diferentes sustancias características no luminiscentes en el sustrato de papel.

Por el contrario, si se combinan dos diferentes sustancias características, por ejemplo, una primera sustancia característica no luminiscente y una segunda sustancia característica no luminiscente para formar un aglomerado de partículas (véase figura 1), entonces la situación cambia. Por ejemplo, un aglomerado de partículas que fue obtenido mediante aglomeración de una mezcla de las sustancias características "A" y "B", aunaría en sí mismo ambos tipos de sustancias características.

Si se introduce una pluralidad de los aglomerados de partículas mostrados en la figura 1 en papel y tiene lugar una distribución aleatoria en la masa de papel, independientemente del sustrato se crearía una relación entre las distribuciones espaciales de las sustancias características "A" y "B" (véase figura 2).

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

Figura 2, izquierda:

Las sustancias características "A" y "B", que presentan respectivamente una intensidad de señal de medición baja, se utilizan en cantidad elevada. Esto conduce a fluctuaciones bajas de la intensidad de la señal de medición en las zonas individuales. La "señal A" y la "señal B" tienen siempre una intensidad similar.

Figura 2, centro:

Las sustancias características "A" y "B", que presentan respectivamente una intensidad de señal de medición alta (lo que se puede lograr, por ejemplo, ajustando el tamaño de partícula a partículas más grandes o utilizando aglomerados de sustancias puras), se utilizan en cantidad reducida. Esto conduce a que algunas zonas presenten una "señal A" alta y algunas zonas una "señal B" alta. Entre ambas señales no existe ninguna relación, es decir, ninguna correlación estadística. Por "aglomerado de sustancias puras" se entiende un aglomerado que presenta únicamente partículas de un único tipo de partícula.

Figura 2, derecha:

Se utilizan aglomerados de partículas que se obtienen a partir de partículas "A" y partículas "B". Las sustancias de partida -A- y -B- pueden presentar respectivamente una intensidad alta o baja. Se obtienen zonas con una "señal A" alta y simultáneamente "señal B" alta y zonas con "señal A" baja y simultáneamente "señal B" baja. En otras palabras, entre ambas señales existe una correlación estadística.

La relación mostrada en la figura 2, derecha, entre la "señal A" y la "señal B" no tiene por qué ser directamente proporcional. Los aglomerados de partículas están compuestos de forma idónea, pero no necesariamente, de un 50% de partículas -A- y un 50% de partículas -B-. Es posible que un método de fabricación de aglomerados de partículas conduzca a una distribución interior estadística de las sustancias características -A- y -B-. Por ejemplo, se pueden producir composiciones de aglomerados que, de media, están compuestas por diez partículas de sustancia

característica y contienen aglomerados con una composición "5A+5B", pero también "3A+7B" y "7A+3B", etc. De este modo es posible, por ejemplo, que en una posición de medición del sustrato de papel, en la que está presente una concentración local elevada de aglomerados, se mida una señal especialmente fuerte de la sustancia "A", mientras la señal de la sustancia "B" no está significativamente aumentada. No obstante, esto es estadísticamente improbable. En caso de una acumulación o empobrecimiento local de aglomerados es probable encontrar un cierto grado de acumulación o empobrecimiento de las señales de "A" y "B". Por lo tanto, las señales están correlacionadas entre sí. Para explicar adicionalmente esta correlación, se continúa con el ejemplo de aplicación 1:

Ejemplo de aplicación 1:

Se fabricaron aglomerados mixtos a partir de una sustancia característica "A" no luminiscente y una sustancia característica "B" no luminiscente. A modo de comparación, se fabricaron los aglomerados "solo A" y los aglomerados "solo B". A continuación, en un formador de hojas se preparó una hoja de papel con un 2% en peso de los aglomerados mixtos a partir de "A" y "B". Adicionalmente se preparó una hoja de papel con una mezcla de un 1% en peso de "solo A" y un 1% en peso de "solo B". El análisis espectroscópico mostró que, en ambas hojas, las señales de la sustancia "A" y la sustancia "B" eran detectables respectivamente en la misma longitud de onda y con una intensidad comparable. Por lo tanto, un sensor convencional no determinaría ninguna diferencia entre ambas hojas y reconocería a las dos como "idénticas" o "auténticas". No obstante, si se tiene en cuenta la correlación de ambas señales de "A" y "B" entre sí, se reconocen claras diferencias entre las hojas. Para ello, las hojas fueron medidas en un dispositivo que comprueba simultánea y automáticamente las intensidades de las señales de ambas características -A- y -B- en varias posiciones de medición. Para aumentar la cantidad de puntos de datos se midieron y evaluaron varias zonas de la hoja. En el caso de la hoja con ambas sustancias "puras", las señales de "A" y "B" fluctúan independientemente entre sí (véase figura 3). Por esta razón, si se relacionan entre sí gráficamente las intensidades de "A" y "B", solo se obtiene una acumulación de puntos. En el caso de la hoja con los aglomerados mixtos, se reconoce una dependencia de las fluctuaciones de las señales (véase figura 4). Si se relacionan entre sí gráficamente las intensidades de "A" y "B", se reconoce una distribución de puntos extendida a lo largo de la diagonal de los ejes. La distribución de puntos muestra una correlación entre la intensidad de la señal de ambos componentes.

Si las intensidades de señal normalizadas de "A" y "B" fueran idénticas en todas las posiciones de medición, la distribución de puntos representada en la figura 4 formaría idealmente una línea. En la realidad, debido a la composición estadística de los aglomerados, frecuentemente no se produce este comportamiento, ya que para un comportamiento de este tipo todos los aglomerados deberían presentar una relación de, por ejemplo, exactamente un 50% de "A" y exactamente un 50% de "B". No obstante, en la práctica, la generación de este tipo de sistemas o una aproximación a este estado es posible, por ejemplo, mediante (1) una preferencia electrostática de la aglomeración heterogénea o (2) un aumento masivo de la cantidad de partículas por aglomerado o (3) mediante el uso de nanopartículas o (4) mediante la construcción controlada de sistemas de núcleo y envoltura con tamaños definidos.

Debido a la correlación, la relación de las intensidades entre "A" y "B" en diferentes zonas de la hoja se encuentra dentro de un rango de valores muy estrecho, lo que representa una propiedad ventajosa para la comprobación de autenticidad y también permite la diferenciación de sistemas correlacionados y no correlacionados. Además, la correlación se puede probar a nivel microscópico, es decir, para partículas individuales. Para ello se analiza un único aglomerado o un grupo de aglomerados y se comprueba si presentan respectivamente las propiedades de las sustancias individuales "A" y "B" utilizadas para construir los aglomerados.

La evaluación de datos de medición y la determinación de una correlación estadística en varios puntos de medición se describe a continuación en detalle en combinación con la figura 5.

Para la evaluación de datos de medición y la determinación de la presencia o la falta de una correlación estadística se pueden utilizar diferentes procedimientos matemáticos.

En lugar de "correlación estadística" también se puede hablar de una "dependencia estadística". Para ello se comprueba por píxeles si existe una dependencia estadística entre la intensidad "A" y la intensidad "B" (decisión sí/no).

Se pueden definir, en particular, medidas cuantitativas que indican cuán fuerte es la dependencia estadística por píxeles entre la intensidad "A" y la intensidad "B". De esta forma se puede definir las clases de clasificación.

Existen numerosos procedimientos de libros de texto según los cuales se evalúa el nivel de dependencia de variables aleatorias. En el libro especializado W. H. Press: "Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, 1997, páginas 628-645, cuyo contenido dado a conocer se incluye en el presente documento mediante referencia, se describen, por ejemplo, los siguientes procedimientos:

Tres tipos de datos: "nominal" (clases generales, por ejemplo, rojo, amarillo); "ordinal" (clases ordenadas, por ejemplo, bueno, medio, malo); "continuo" (valores de medición continuos, por ejemplo, 1,2; 3,5; 2,7). "Nominal" es el más general, "continuo" el más especial.

5 1. Continuo

Correlación, especialmente correlación lineal (coeficiente de correlación según Bravais-Pearson). Este tipo de cálculo es especialmente adecuado para distribuciones normales bidimensionales. Es preferible eliminar previamente los valores de señal atípicos de la estadística mediante cuantiles.

10 2. Ordinal

Procedimiento de orden de rango: Los cálculos no se realizan con los valores originales sino con los índices de orden de clasificación.

- 15 a) Coeficiente de correlación de rango de Spearman: el coeficiente de correlación anterior según Bravais-Pearson aplicado a los índices de orden de clasificación.
 b) Kendall's Tau: Analiza con qué frecuencia se mantiene el orden de rango en todos los pares de puntos de datos.

20 Estos procedimientos son adecuados para cualquier tipo de distribución. En particular, los valores de señal atípicos no resultan perturbadores en este caso.

3. Nominal

25 Pruebas basadas en tablas de contingencias (es decir, tablas con las frecuencias absolutas o relativas de sucesos con valores discretos (es decir, no continuos)).

- a) Prueba Chi cuadrado para comprobar si existe una dependencia estadística.
 b) Prueba basada en la entropía. Ejemplo: Coeficiente de inseguridad simétrico.

30 Cuando se utiliza este procedimiento es preferible clasificar antes los valores de medición reales bidimensionales por intervalos de clases en clases bidimensionales y determinar las frecuencias bidimensionales (tablas de contingencia).

35 Bibliografía relacionada con el tema anterior: R. Storm: "Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle", Editorial Carl Hanser, 12ª edición, 2007, páginas 246-285. Se puede obtener información adicional sobre el tema anterior en internet, en las siguientes páginas: http://en.wikipedia.org/wiki/Correlation_and_dependence http://en.wikipedia.org/wiki/Spearman_rank_correlation_coefficient http://de.wikibooks.org/wiki/Mathematik:_Statistik:_Korrelationsanalyse <http://de.wikipedia.org/wiki/Rangkorrelationskoeffizient>

Para lograr una mejor comprensión, a continuación se describen a modo de ejemplo dos métodos estadísticos para la evaluación.

45 Ejemplo 1: la siguiente función de correlación:

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

50 Proporciona una contribución positiva cuando dos puntos de datos de una fila se encuentran simultáneamente por encima o por debajo de su valor medio respectivo, es decir, cuando se encuentran respectivamente dos intensidades de señal "altas" o dos "bajas" de "A" y "B" en el mismo lugar.

Según un modo de realización, para la evaluación de la autenticidad de un documento de valor se puede calcular la función de correlación anterior con los valores de medición obtenidos y comparar su valor con un valor umbral. En particular, una correlación estadística existente y, por lo tanto, la autenticidad, se reconoce cuando el valor es > 0,3, preferentemente > 0,5 y de forma especialmente preferente > 0,7.

60 Ejemplo 2: Procedimiento con varios pasos, con el objetivo de evaluar la relación longitud-anchura de las nubes de puntos obtenidos a partir de los datos de medición (véase figura 5). Para minimizar la influencia de los "valores atípicos" se ignoraron respectivamente el 25% de los valores de señal más altos y más bajos. Las nubes de puntos

correlacionados son alargadas y presentan una relación longitud-anchura muy marcada, mientras las nubes de puntos no correlacionados presentan longitudes y anchuras prácticamente iguales.

Según un modo de realización, para la evaluación de la autenticidad de un documento de valor se puede proceder de la siguiente forma: En un primer paso se obtienen los datos de medición de ambos métodos espectroscópicos (que dado el caso son idénticos). En un segundo paso se normalizan los datos de medición. En un tercer paso tiene lugar una transformación de los ejes de coordenadas, preferentemente un giro de 45° para minimizar la dispersión de los puntos de datos a lo largo de un eje de coordenadas. En un cuarto paso se determinan cuantiles en las direcciones de los dos nuevos ejes de coordenadas, preferentemente los cuantiles, y se establece una relación entre las distancias y diferencias. Mediante comparación de esta relación con valores umbrales determinados previamente se determina la autenticidad del documento de valor.

El documento de valor según la invención puede presentar adicionalmente en la zona de la codificación no luminiscente una impresión, una marca de agua y/o un elemento de seguridad basado en un parche de seguridad o una tira de seguridad. Este tipo de elementos de seguridad adicionales son factores que perturban la evaluación correcta de la correlación estadística o provocan un efecto de correlación adicional que no es causado por la construcción especial del aglomerado de partículas según la invención. Se incluyen todos los factores a través de los cuales se modifica la intensidad de señal de ambas señales de medición a evaluar en el mismo lugar en el sustrato de papel. Se puede tratar, por ejemplo, de una atenuación o una amplificación, debido a una de las siguientes causas:

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

La figura 6 muestra una comparación entre las señales de medición de dos sustancias características no correlacionadas en un sustrato de papel no impreso y tras la sobreimpresión con un patrón de rayas. Para la siguiente explicación se supone además que la sobreimpresión reduce la intensidad de señal de ambas características utilizadas, por ejemplo, mediante absorción de la radiación utilizada para la excitación. En un sustrato de papel no impreso no existe previsiblemente ninguna relación considerable entre las intensidades de señal de ambas sustancias características. No obstante, tras la sobreimpresión, en las zonas sobreimpresas tiene lugar una atenuación de la señal, lo que produce una correlación espacial de las intensidades de señal de ambas sustancias características. De este modo se produce un efecto similar al que se consigue mediante el uso de los aglomerados de partículas según la invención. En consecuencia, se dificulta una diferenciación clara entre características "normales", es decir, no conformes a la invención, y características según la invención. Por lo tanto, a continuación se indican a modo de ejemplo dos modos a través de los cuales se pueden eliminar o reducir este tipo de efectos de correlación no deseados a causa de sobreimpresión o similares.

Método de corrección 1:

Se introduce en el documento de valor un ("tercer") componente adicional con una concentración uniforme, que es luminiscente para una determinada longitud de onda de emisión o se puede detectar por separado con el método espectroscópico y no está correlacionado (componente de corrección). Mediante introducción de un tercer componente adecuado, no correlacionado, y normalización a través de su intensidad de señal desaparecen, por ejemplo, todos los efectos perturbantes descritos anteriormente. En este caso son especialmente adecuadas las sustancias luminiscentes que presentan fluctuaciones especialmente pequeñas o, de forma idónea, ninguna fluctuación de la intensidad de luminiscencia en función de la ubicación en un sustrato de papel no modificado, es decir que, sin influencias adicionales, presentarían una intensidad de iluminación espacial homogénea. Aplicado al ejemplo indicado en la figura 6, esto significaría que la atenuación periódica causada por el patrón de rayas sobreimpreso no solo influye a las primeras dos sustancias características sino también correspondientemente al tercer componente. Puesto que a través del tercer componente homogéneo se conoce la magnitud de la "atenuación" por efectos externos, se pueden calcular los estados de partida de todos los demás componentes. Por lo tanto, este procedimiento elimina todos los efectos de correlación que actúan por igual sobre los tres componentes, entre los cuales se encuentran, en función del caso de aplicación, la sobreimpresión y diferencias de espesor del sustrato, aunque no influye sobre efectos de correlación que solo afectan a determinados componentes. De este modo no se influye sobre los efectos de correlación según la invención, basados en la aglomeración.

Método de corrección 2:

Si no se desea introducir el tercer componente antes mencionado, por ejemplo, por motivos de costes, en función del caso de aplicación también se pueden utilizar otros métodos. Si la intensidad de la señal de medición en un sustrato de papel no modificado se encuentra, por ejemplo, habitualmente por encima de un valor umbral determinado y solo baja de este valor umbral a través de efectos de sobreimpresión o cambios de espesor en el sustrato de papel, etc., entonces se pueden eliminar los correspondientes puntos de datos del análisis. Este procedimiento es especialmente adecuado para casos con cambios de intensidad abruptos y fuertes, por ejemplo,

en el caso de una sobreimpresión con zonas y líneas muy definidas, pero menos para gradaciones paulatinas de color con cambio continuo o patrones complejos. Si las zonas medidas son cercanas las unas de las otras es ventajoso que, si el valor se encuentra por debajo del valor umbral en un punto de medición, también se eliminen todos los puntos de medición adyacentes (véase figura 7). De este modo se excluyen zonas de medición parcialmente sobreimpresas en el límite de una zona sobreimpresa, aunque, debido a la sobreimpresión incompleta, sus intensidades se encuentran por encima del valor umbral.

En la figura 7 se muestra cómo se excluyen zonas de medición sobreimpresas que se encuentran por debajo del valor umbral de intensidad (en la figura marcadas con cruces). A continuación se excluyen también las zonas adyacentes.

Los aglomerados de partículas según la invención se describen a continuación en combinación con la figura 8 en base a modos de realización preferentes.

En principio, para la fabricación de los aglomerados de partículas según la invención, partiendo de una primera sustancia característica no luminiscente y una segunda sustancia característica no luminiscente (y opcionalmente una o varias otras sustancias características luminiscentes o no luminiscentes), son adecuados una serie de procedimientos de fabricación. Normalmente, las partículas previamente individualizadas son inducidas a juntarse para formar una unidad más grande. La unidad más grande así obtenida es fijada a continuación de forma que las partículas ya no se puedan separar entre sí durante el uso como característica de seguridad. Para ello es decisivo que las unidades más grandes contengan partes lo más idénticas posibles de ambas (o de las tres o más) sustancias características, pudiéndose obtener una mezcla estadística aleatoria de las partículas con la mayoría de los métodos de fabricación.

No se desea una acumulación de partículas respectivamente iguales de forma que los aglomerados solo contengan un único tipo de partícula. Eso puede ocurrir, por ejemplo, si las diferentes sustancias características no han sido suficientemente mezcladas antes del proceso de acumulación o si la acumulación de sustancias del mismo tipo es favorecida por efectos superficiales o similares. Normalmente o en caso de una correcta realización de los procedimientos de síntesis, este tipo de efectos son despreciables.

Un factor importante es el tamaño de las partículas que forman el aglomerado, así como el tamaño de los propios aglomerados formados. Para aplicaciones como característica de seguridad en el ámbito de los billetes, los aglomerados no deberían superar un tamaño de grano de 30 μm , entre otros, para dificultar un reconocimiento de las partículas de aglomerado en el sustrato de papel. No obstante, en función de la aplicación pueden ser necesarios tamaños de grano más grandes. Por esta razón, el tamaño de grano (D99) de los aglomerados se encuentra preferentemente en el rango de 1 a 100 μm , de forma especialmente preferente de 5 a 30 μm y de forma muy especialmente preferente de 10 a 20 μm .

Si se requieren partículas mucho más grandes, por ejemplo, debido a una superficie de medición muy extensa en el caso de aplicación, en lugar de los aglomerados de partículas descritos se pueden utilizar cuerpos portadores macroscópicos, en los cuales se incorporan las diferentes sustancias características, por ejemplo, planchetes o fibras coloreadas. Estos cuerpos portadores pueden presentar en dimensiones espaciales individuales o en todas las dimensiones tamaños superiores a 100 μm , por ejemplo, tamaños en el rango de los milímetros.

Las partículas a partir de las cuales se compone el aglomerado deberían ser claramente más pequeñas que el aglomerado, ya que, cuanto menor sea el tamaño, mayor será la cantidad de partículas que se puede incorporar en cada aglomerado. Mediante un mayor número de partículas insertadas aumenta a su vez la probabilidad de encontrar una "distribución adecuada" de ambos tipos de partículas en el aglomerado.

En este sentido, se hace referencia a la siguiente relación: Si la sustancia de partida fuera tan grande que el aglomerado solo pudiera estar formado por respectivamente tres partículas de las sustancias A y B, sin superar el tamaño máximo del aglomerado, se podrían encontrar las combinaciones 'AAA' / 'AAB' / 'ABB' / 'BBB'. Sin embargo, dicha composición sería completamente inadecuada para el uso según la invención. Ya que el 25% de los aglomerados solo estarían compuestos por una única sustancia (AAA o BBB) y por tanto no generan una correlación, el otro 75% estaría compuesto en un tercio por una sustancia y en dos tercios por la otra sustancia, por lo que generarían únicamente malos valores de correlación.

Si como caso extremo opuesto se imagina un aglomerado que está formado por 10.000 (o "infinitas") partículas individuales, la probabilidad de que todas las partículas sean casualmente idénticas, es arbitrariamente pequeña. Si se utiliza la misma cantidad de ambos tipos de partículas para la síntesis, también la relación de mezcla en los aglomerados fabricados a partir de ellas será del 50% o prácticamente no diferirá de ese porcentaje. Por lo tanto, dichos aglomerados serían adecuados para el uso como característica según la invención.

En la práctica nos encontramos frecuentemente entre estos dos extremos. En el caso de los luminóforos, la reducción del tamaño de partícula conduce generalmente a una pérdida considerable de la intensidad de la señal de medición. Especialmente a partir de un tamaño de grano de aproximadamente 1 μm , muchas sustancias

características luminiscentes muestran una pérdida clara de la intensidad que generalmente se debe al aumento de la superficie, ya que, en este caso, la energía puede disiparse sin rayos en los defectos de la superficie. También determinas sustancias características no luminiscentes reaccionan de forma desventajosa a una superficie de partícula claramente aumentada. Sin embargo, un tamaño de grano muy grande conduce a los problemas anteriormente descritos en la fabricación de los aglomerados adecuados.

Por lo tanto, como sustancia característica para construir los aglomerados se utilizan preferentemente partículas de tamaño pequeño a mediano, por ejemplo, con un tamaño de grano entre 1 y 5 μm .

No obstante, cabe mencionar que si se dispone de sustancias características correspondientemente más intensivas con tamaños de grano más pequeños, por ejemplo, en el rango de los nanómetros, estas también podrían utilizarse.

La proporción de ambas sustancias -A- y -B-, a partir de las cuales se fabrican los aglomerados, es de forma idónea de 1:1, si ambas sustancias presentan la misma intensidad y tamaño de grano. En los casos de aplicación puede ser ventajoso adaptar esta relación, por ejemplo, en caso de grandes diferencias en la intensidad de la señal o de distribuciones de tamaño de grano diferentes. Bajo ciertas circunstancias también puede ser necesario adaptar la proporción para, por ejemplo, lograr una relación de intensidad media deseada de ambas señales en el producto final.

Según una variante, las unidades denominadas como "aglomerados" son un cúmulo desordenado de partículas adherentes entre sí, que fueron fijadas o "pegadas entre sí" de forma permanente (véase figura 8 a y b). Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante envoltura con una capa polimérica o de silicato (véase, por ejemplo, el documento WO 2006/072380 A2), o mediante enlace de las superficies de las partículas entre sí a través de grupos químicos, etc. Dichos aglomerados son relativamente fáciles de fabricar desde el punto de vista técnico y, por lo tanto, se prefieren. Según otra variante, las partículas pueden presentar otra estructura, sin perder funcionalidad (véase figura 8 c, d y e). Bajo ciertas circunstancias, los modos de realización alternativos como los aglomerados ordenados o los sistemas de núcleo-envoltura presentan propiedades ventajosas (por ejemplo, una distribución controlada de las partículas). No obstante, su síntesis es generalmente más compleja.

En la figura 8 se muestran los siguientes ejemplos en relación a los aglomerados de partículas:

- (a) aglomerado de sustancias características desordenado que presenta dos diferentes sustancias características (especialmente adherentes entre sí) y está envuelto o encapsulado con una capa polimérica o de silicato;
- (b) aglomerado de sustancias características desordenado que presenta dos diferentes sustancias características especialmente adherentes entre sí;
- (c) partícula de núcleo-envoltura, en la que el núcleo está formado por una primera sustancia característica y la envoltura por varias segundas sustancias características;
- (d) partícula de núcleo-envoltura, en la que el núcleo está formado por una primera sustancia característica y la envoltura homogénea y continua por un segundo material;
- (e) aglomerado de sustancias características ordenado que presenta dos diferentes sustancias características.

Básicamente, los aglomerados de partículas utilizados según la invención pueden incorporarse en el propio documento de valor, especialmente en el sustrato de papel. Adicional o alternativamente, los aglomerados de partículas pueden aplicarse sobre el documento de valor, por ejemplo, impresos. El sustrato del documento de valor no debe ser necesariamente un sustrato de papel, también podría ser un sustrato de plástico o un sustrato que presenta tanto componentes de papel como también componentes de plástico.

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

< Ejemplo de realización 1 >

Como sustancia activa Raman se utiliza el polidiacetileno del ejemplo 12 del documento US 5,324,567. Como sustancia activa en ESR se utiliza un titanato de estroncio dopado con 1000 ppm de manganeso, como se describe en el documento US 4,376,264. Ambas sustancias están disponibles como partículas con tamaños de grano medios en el rango de 1-5 μm .

Para la fabricación de aglomerados, ambas sustancias son tratadas de la siguiente forma:

5 g de la sustancia activa Raman y 5 g de la sustancia activa en ESR se dispersan en 60 g de agua. Se añaden 120 ml de etanol, así como 3,5 ml de amoníaco (al 25%). Bajo agitación con un agitador de aletas se añaden lentamente 10 ml de tetraetilortosilicato y se continúa agitando la mezcla de reacción durante ocho horas más. El producto se filtra, se lava dos veces con 40 ml de agua y se seca en el armario de secado a 60°C. Se obtiene aglomerados de partículas con un tamaño de grano $D_{99} = 20\text{-}30 \mu\text{m}$. Los aglomerados obtenidos son tratados con un molino ultracentrífugo. Se obtiene un producto con un tamaño de grano reducido $D_{99} = 15\text{-}18 \mu\text{m}$.

Los aglomerados fabricados se añaden a continuación a la masa de papel durante la fabricación de la hoja de forma que los aglomerados estén contenidos en la hoja fabricada con un porcentaje en masa del 0,1 por ciento en peso.

5 En varias zonas diferentes de la hoja se determina la intensidad de la señal de las correspondientes características de seguridad (intensidad de la señal Raman o intensidad de la señal ESR). Las intensidades de señal medidas de ambas características de seguridad diferentes están correlacionadas entre sí.

< Ejemplo de realización 2 >

10 Como sustancia activa en ESR se utiliza un titanato de estroncio dopado con 1000 ppm de cromo, como se describe en el documento US 4,376,264. Como sustancia activa en SERS se utilizan las partículas de oro revestidas de silicato y cargadas con BPE (BPE = trans-4,4'-bis(piridil)etileno) del ejemplo 1 del documento US 2011/0228264 A1. Ambas sustancias presentan tamaños de grano medios por debajo de 5 µm.

15 16,5 g de la sustancia activa en ESR y 16,5 g de la sustancia activa en SERS se dispersan en 245 g de agua. Se añaden 44 g de bicarbonato de potasio y bajo agitación en el transcurso de una hora se añade por gotas una solución de silicato de potasio de forma que se depositen aproximadamente 15 g de SiO₂ sobre el aglomerado. El producto se filtra, se lava dos veces con 150 ml de agua y se seca en el armario de secado a 60°C. Se obtiene aglomerados de partículas con un tamaño de grano D99 = 18-20 µm.

20 Los aglomerados fabricados se añaden a continuación a la masa de papel durante la fabricación de la hoja de forma que los aglomerados estén contenidos en la hoja fabricada con un porcentaje en masa del 0,1 por ciento en peso.

25 En varias zonas diferentes de la hoja se determina la intensidad de la señal de las correspondientes características de seguridad (intensidad de la señal ESR o intensidad de la señal SERS). Las intensidades de señal medidas de ambas características de seguridad diferentes están correlacionadas entre sí.

30 Alternativa o adicionalmente se puede realizar un análisis de partículas individuales. Las propiedades ESR de un aglomerado individual en la hoja se pueden analizar, por ejemplo, con un microscopio ESR adecuado. Las propiedades SERS de un aglomerado individual se pueden analizar, por ejemplo, mediante una disposición TERS adecuada (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) o un microscopio Raman. En las partículas individuales de los aglomerados fabricados se pueden detectar tanto las propiedades ESR específicas, como también las propiedades SERS específicas de las características de seguridad utilizadas como eductos.

35 < Ejemplo de realización 3 >

40 Como primera sustancia activa en campo cero se utiliza una ferrita de manganeso, como se describe en el ejemplo 2 del documento WO 96/05522 A. Como segunda sustancia activa en campo cero se utiliza un oxiclورو de itrio marcado con isótopos. El uso de sustancias con cloro marcadas con isótopos como características de seguridad activas en campo cero se describe en general en el documento WO 03/014700 A2. Ambas sustancias presentan tamaños de grano medios por debajo de 5 µm.

45 16,5 g de la primera sustancia activa en campo cero y 16,5 g de la segunda sustancia activa en campo cero se dispersan en 245 g de agua. Se añaden 44 g de bicarbonato de potasio y bajo agitación en el transcurso de una hora se añade por gotas una solución de silicato de potasio de forma que se depositen aproximadamente 15 g de SiO₂ sobre el aglomerado. El producto se filtra, se lava dos veces con 150 ml de agua y se seca en el armario de secado a 60°C. Se obtiene aglomerados de partículas con un tamaño de grano D99 = 18-20 µm.

50 Los aglomerados fabricados se añaden a continuación a la masa de papel durante la fabricación de la hoja de forma que los aglomerados estén contenidos en la hoja fabricada con un porcentaje en masa del 0,1 por ciento en peso.

55 En varias zonas diferentes de la hoja se determina la intensidad de la respectiva señal NQR de ambas características de seguridad utilizadas como eductos. Las intensidades de señal medidas de ambas características de seguridad están correlacionadas entre sí.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Documento de valor que comprende aglomerados de partículas que contienen respectivamente al menos dos
diferentes fases homogéneas, tal que la primera fase homogénea se basa en una primera sustancia no luminiscente
que se puede detectar mediante un método espectroscópico y la segunda fase homogénea se basa en una segunda
sustancia no luminiscente que se puede detectar mediante un método espectroscópico, tal que la sustancia no
luminiscente de la primera fase homogénea y la sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea se eligen
de entre los cinco tipos de sustancias siguientes, que son una sustancia detectable mediante espectroscopia de
10 resonancia magnética nuclear, una sustancia detectable mediante espectroscopia de resonancia paramagnética
electrónica, una sustancia detectable mediante espectroscopia de resonancia magnética de cuadrupolo nuclear, una
sustancia detectable mediante espectroscopia SER (Surface Enhanced Raman) y una sustancia detectable
mediante espectroscopia SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption), y tal que, en caso de evaluación de
valores de medición que pueden obtenerse mediante una medición específica en el lugar de medición realizada en
15 diferentes lugares del documento de valor de la primera intensidad de señal de medición, resultante de la primera
sustancia en base al método espectroscópico, y de la segunda intensidad de señal de medición, resultante de la
segunda sustancia en base al método espectroscópico, existe una correlación estadística entre las primeras
intensidades de señal de medición y las segundas intensidades de señal de medición, tal que existe una correlación
estadística si, tras calcular una función de correlación estadística con los valores de medición obtenidos y tras
20 comparar su valor con un valor umbral en una función de correlación normalizada en su valor en un rango de valores
de 0 a 1, se reconoce una correlación estadística existente cuando el valor es $> 0,3$.
2. Documento de valor, según la reivindicación 1, tal que el método espectroscópico adecuado para detectar la
primera sustancia no luminiscente y el método espectroscópico adecuado para detectar la segunda sustancia no
25 luminiscente son idénticos, siendo la radiación electromagnética de excitación del método espectroscópico
preferentemente radiación de ondas de radio, de microondas, de terahercios o infrarroja.
3. Documento de valor, según la reivindicación 2, tal que el tipo de sustancia no luminiscente de la primera fase
homogénea es idéntico al tipo de sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea.
- 30 4. Documento de valor, según la reivindicación 1, tal que el primer método espectroscópico adecuado para detectar
la primera sustancia no luminiscente y el segundo método espectroscópico adecuado para detectar la segunda
sustancia no luminiscente son diferentes, eligiéndose la radiación electromagnética de excitación del primer método
espectroscópico y la radiación electromagnética de excitación del segundo método espectroscópico preferentemente
35 de entre los cuatro tipos de radiación siguientes, radiación de ondas de radio, de microondas, de terahercios o
infrarroja, con la condición de que el tipo de radiación electromagnética de excitación del primer método
espectroscópico sea diferente del tipo de radiación electromagnética de excitación del segundo método
espectroscópico.
- 40 5. Documento de valor, según la reivindicación 4, tal que el tipo de sustancia no luminiscente de la primera fase
homogénea es diferente al tipo de sustancia no luminiscente de la segunda fase homogénea.
6. Documento de valor, según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los aglomerados se eligen del grupo
compuesto por partículas de núcleo y envoltura, aglomerados de partículas, aglomerados de partículas
45 encapsulados y partículas con envoltura de nanopartículas.
7. Documento de valor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, tal que los aglomerados de partículas
presentan un tamaño de partícula D99 en un rango de 1 micrómetro a 100 micrómetros, preferentemente de 5
micrómetros a 30 micrómetros, de forma especialmente preferente en un rango de 10 micrómetros a 20
50 micrómetros.
8. Documento de valor, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, tal que, además de los aglomerados de
partículas, sobre o en el documento de valor se incorpora un componente de corrección no correlacionado en
concentración uniforme, que es luminiscente para una longitud de onda de emisión determinada o se puede detectar
55 por separado con uno de los métodos espectroscópicos.
9. Procedimiento para comprobar la presencia o la autenticidad de un documento de valor, según cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
- 60 a) la excitación de la sustancia no luminiscente, que se puede detectar mediante un método espectroscópico, de la
primera fase homogénea y la excitación de la sustancia no luminiscente, que se puede detectar mediante un método
espectroscópico, de la segunda fase homogénea;
- b) el registro de resolución espacial de valores de medición para las primeras intensidades de señal de medición y
segundas intensidades de señal de medición resultantes de las sustancias no luminiscentes en base al método
65 espectroscópico respectivo para generar primeros pares de valores de medición "intensidad de señal de
medición/lugar" y segundos pares de valores de medición "intensidad de señal de medición/lugar";

c) la comprobación de la existencia de una correlación estadística entre las primeras intensidades de señal de medición y las segundas intensidades de señal de medición, tal que existe una correlación estadística si, tras calcular una función de correlación estadística con los valores de medición obtenidos y tras comparar su valor con un valor umbral en una función de correlación normalizada en su valor en un rango de valores de 0 a 1, se reconoce una correlación estadística existente cuando el valor es $> 0,3$.

5

10. Procedimiento, según la reivindicación 9, tal que los valores de medición para las primeras intensidades de señales de medición y segundas intensidades de señales de medición, resultantes de las sustancias no luminiscentes en base al método espectroscópico respectivo, son convertidas en un paso intermedio en valores de medición corregidos.

10

11. Procedimiento, según la reivindicación 9, tal que para determinar la autenticidad solo se utilizan aquellos valores de medición para las primeras intensidades de señales de medición y segundas intensidades de señales de medición, resultantes de las sustancias no luminiscentes en base al método espectroscópico respectivo, que se encuentran respectivamente dentro de un rango de valores determinado, en particular, por encima de un valor umbral determinado.

15

FIG 1



FIG 2

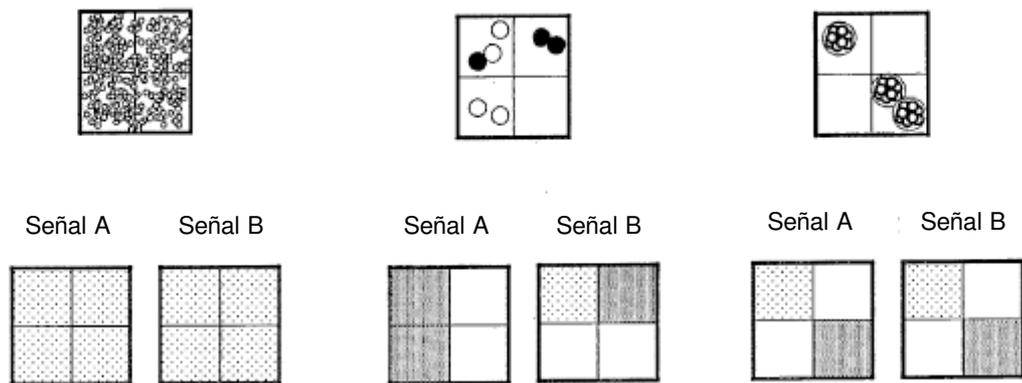


FIG 3

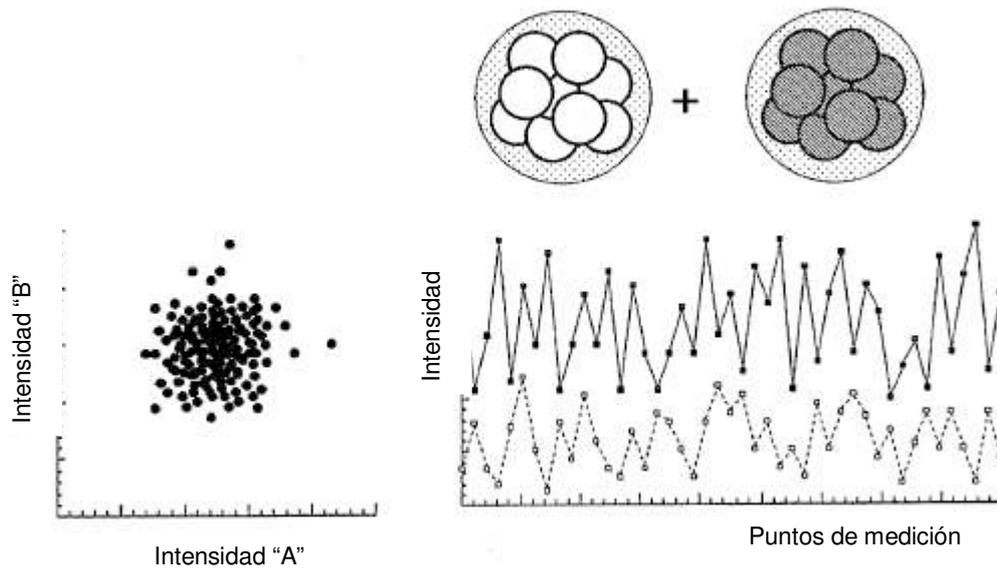


FIG 4

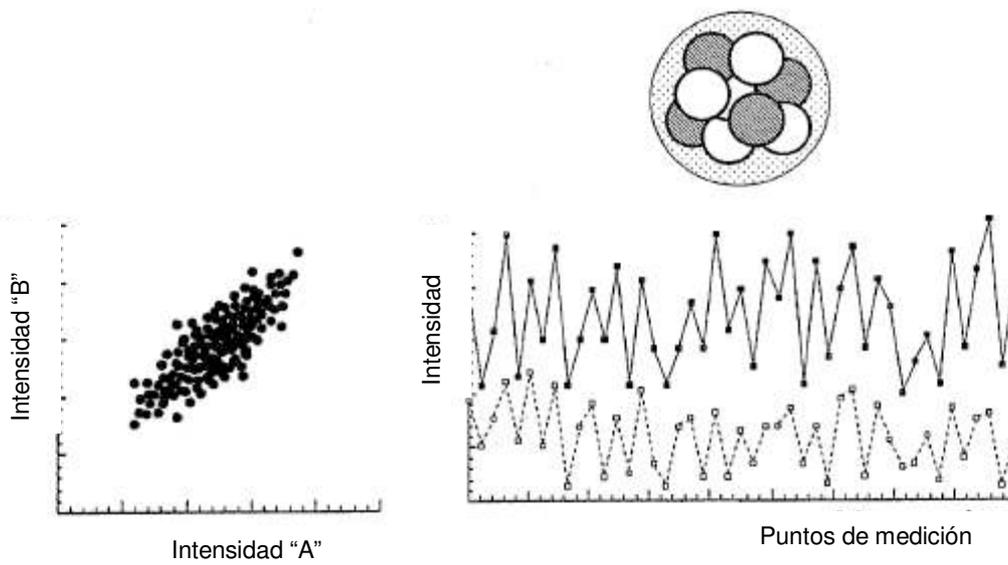


FIG 5

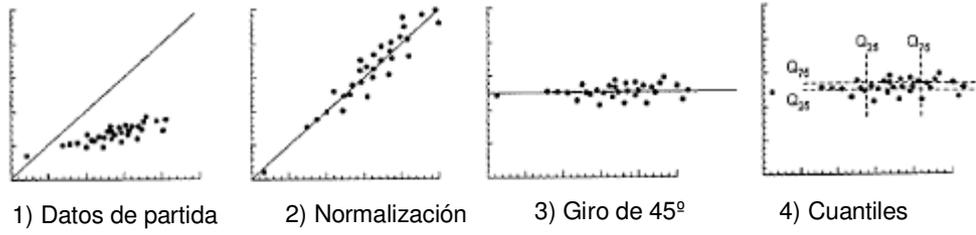


FIG 6

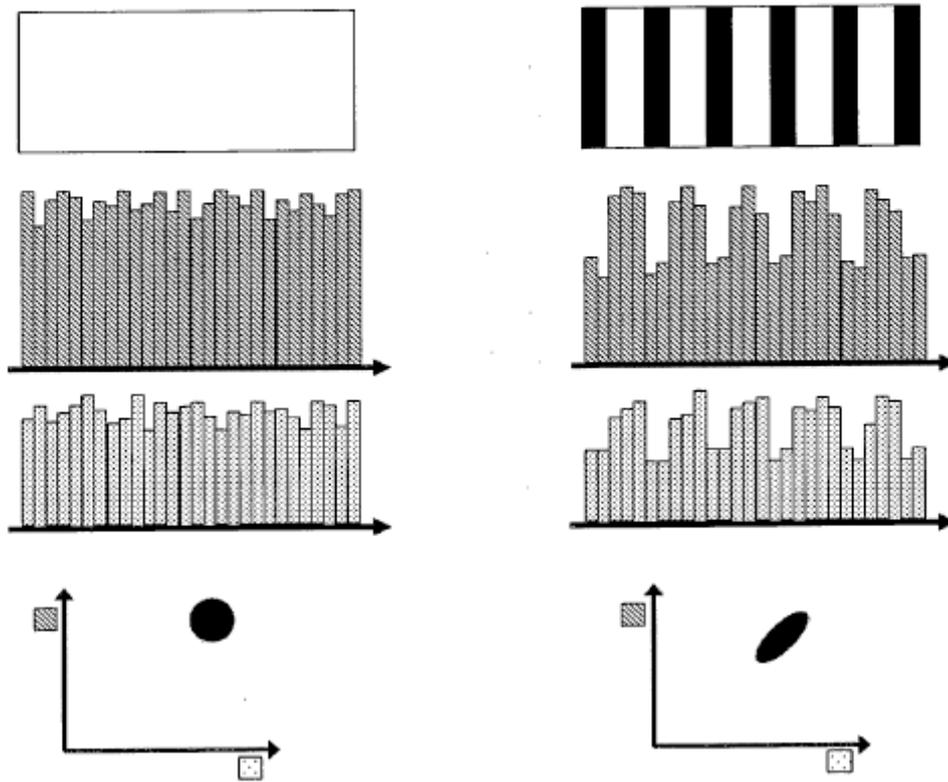


FIG 7



FIG 8

