

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 233**

51 Int. Cl.:

G07D 7/00 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

B42D 25/00 (2014.01)

G07D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2013 PCT/EP2013/002919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013 E 13770840 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 2901427**

54 Título: **Procedimiento para comprobar un documento de valor, documento de valor, uso del mismo y sistema de documento de valor**

30 Prioridad:

28.09.2012 DE 102012019247

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

24.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIERING, THOMAS;
KECHT, JOHANN;
RAUSCHER, WOLFGANG y
STEINLEIN, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 775 233 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

Procedimiento para comprobar un documento de valor, documento de valor, uso del mismo y sistema de documento de valor

5 La invención se refiere a un procedimiento para la comprobación de la autenticidad y/o el valor nominal de un documento de valor con sustancias características luminiscentes. La invención se refiere además al uso de un documento de valor en el procedimiento.

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 se conoce el uso de materiales magnéticos y eléctricamente conductores para la protección de autenticidad. El magnetismo, la conductividad eléctrica y la emisión de luminiscencia se pueden
15 detectar mecánicamente mediante equipos de medición disponibles en el mercado y, una emisión de luminiscencia de suficiente intensidad en el rango visible, también visualmente.

La Patente WO 2005/ 036481 A1 describe un dispositivo y un procedimiento para la comprobación de documentos de valor con sustancias características luminiscentes. Realizando la valoración de la radiación de luminiscencia registrada en base a una medición de luminiscencia integrada, es decir, mediante una integración de la radiación de luminiscencia medida de una huella que se extiende transversalmente por el documento de valor, es posible un registro y una diferenciación especialmente sencillos de sustancias características de luminiscencia débil.

20 De la Patente DE 10 2005 033 598 A1 se conoce un documento de valor en forma de hoja con sustancias características luminiscentes y la fabricación y comprobación de un documento de valor de este tipo. El documento de valor descrito en la misma contiene una sustancia característica luminiscente que está presente tanto en toda la superficie en una concentración más baja, como también en determinadas superficies parciales con mayor concentración.

30 La Patente DE 10 2005 033598 A1 describe un documento de valor en forma de hoja con una sustancia característica luminiscente y la fabricación y comprobación de un documento de valor de este tipo. La comprobación de la autenticidad se comprueba registrando y evaluando valores de medición del documento de valor comprobado para determinar si la sustancia característica está presente tanto en toda la superficie en una concentración más baja, como también en determinadas superficies parciales con mayor concentración. Además de esta detección sencilla de la existencia de superficies parciales con mayor concentración, para una detección más selectiva también
35 pueden determinarse las propiedades de las distribuciones. En el caso de distribuciones estadísticas, los valores característicos estadísticos de las distribuciones, por ejemplo, valores medios y desviaciones estándar, cuantiles u otros parámetros característicos estadísticos son adecuados como criterios adicionales para la comprobación. En el caso de las distribuciones determinísticas, se pueden analizar tanto las distribuciones según las especificaciones, como también las desviaciones estadísticas respecto a estas (véanse los párrafos [0019] y [0020] de la Patente DE 10 2005 033598 A1).

40 Partiendo de este estado de la técnica anteriormente mencionado, 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

50 (Primer aspecto) Procedimiento para la comprobación de la autenticidad y/o el valor nominal de un documento de valor con sustancias características luminiscentes según la reivindicación 1.
(Segundo aspecto) Uso de un documento de valor en el procedimiento según la reivindicación 8.
(Tercer aspecto) Uso de un documento de valor en el procedimiento según la reivindicación 9.

Descripción detallada de la invención

55 Los términos distribución de frecuencias, parámetros característicos, varianza, desviación estándar, histograma, frecuencia relativa, modo o valor modal o pico, distribución (de frecuencias) unimodal o de un pico, distribución (de frecuencias) bimodal o de dos picos son conocidos de la bibliografía (véase, por ejemplo, E. Hering, R. Martin, M. Stohrer "Physik für Ingenieure" (Física para ingenieros), Editorial VDI GmbH, 3. edición 1989, capítulo 1.3.2.
60 "Meßgenauigkeit" (Precisión de medición); K. Ulshöfer, H. Hornschuh "Mathematische Formelsammlung" (Compendio de Fórmulas matemáticas), Editorial Konrad Wittwer Stuttgart, 1984, capítulo 6.1 "Beschreibende Statistik, Datenerhebung" (Estadística descriptiva, recogida de datos); Wikipedia (a fecha: 21.09.2012) - La enciclopedia libre: <http://de.wikipedia.org/wiki/Bimodale-Verteilung>, distribución bimodal).

65 Para el análisis estadístico de los datos de luminiscencia en función de la posición pueden utilizarse diferentes procedimientos matemáticos. A continuación se mencionan algunos métodos estadísticos y parámetros

característicos preferentes, que son especialmente adecuados para este objetivo.

Preferentemente, la valoración de los datos de luminiscencia en función de la posición se realiza con métodos de la estadística descriptiva (Descriptive Statistics). Para ello, se rasteriza por píxeles o se mide en varios puntos seleccionados aleatoriamente, por ejemplo, un billete y a partir de los datos resultantes se calculan uno o varios de los siguientes parámetros característicos del área de la estadística descriptiva. Estos se comparan entonces con valores umbral para la clasificación o determinación de la autenticidad de los billetes. En este sentido, un valor umbral (denominado alternativamente también como umbral o valor límite) representa un valor numérico determinado absoluto o relativo, por encima o por debajo del cual se realiza una asignación diferente en la clasificación del documento de valor, por ejemplo, la diferenciación de documentos de valor auténticos/no auténticos o la asignación en diferentes denominaciones y/o monedas.

La estadística descriptiva divide los parámetros característicos, entre otros, en medidas de posición (Location Measures) como valor medio, mediana y cuantiles, así como en medidas de dispersión (Dispersion Measures) como desviación estándar, desviación media absoluta y rango intercuantílico. Para valorar los datos de luminiscencia en función de la posición se utiliza al menos un parámetro característico del ámbito de las medidas de dispersión. Se utilizan medidas de dispersión de intensidad corregida, es decir, las medidas de dispersión se normalizan o corrigen con la ayuda de las medidas de posición.

Otra área parcial de la estadística descriptiva son medidas de forma (Shape Measures) como asimetría (Skewness) y asimetría cuartílica (Quartile Skewness) de una distribución. Estas se utilizan preferentemente para el análisis de distribuciones de intensidad de luminiscencia que presentan una asimetría positiva o negativa. Dichas distribuciones pueden generarse, por ejemplo, utilizando distribuciones de tamaño de grano de luminóforos monomodales o bimodales o polimodales de asimetría positiva o negativa. Además, pueden utilizarse medidas generales (General Measures) de la estadística descriptiva, por ejemplo, el momento central de orden k $E((X-\mu)^k)$ que para $k=2$ describe la varianza, para $k=3$, la asimetría y para $k=4$, la curtosis.

Alternativa o complementariamente a los métodos anteriormente descritos de la estadística descriptiva, se utilizan preferentemente métodos del área de los procedimientos de clasificación numéricos, tal que estos se utilizan preferentemente para datos de distribución de frecuencias. Para ello, se rasteriza por píxeles o se mide en varios puntos seleccionados aleatoriamente, por ejemplo, un billete y los valores de intensidad resultantes se dividen en n clases de frecuencia, de forma que, para cada billete, se obtiene un vector de frecuencia como n -tupla. Este vector se corresponde con un punto en el espacio n -dimensional R^n . Las nubes de puntos obtenidas de este modo para una pluralidad de notas en este espacio pueden valorarse de forma especialmente ventajosa con métodos de los procedimientos de clasificación numéricos para asignar los billetes en diferentes clasificaciones como auténtico/no auténtico o diferentes denominaciones y/o monedas. Ejemplos de procedimientos de clasificación numéricos adecuados son la clasificación estadística, la clasificación de vecinos más cercanos, la clasificación por paralelepípedos, el clasificador de polinomios, las máquinas de vectores soporte (SVM) y las redes neuronales.

Bibliografía adicional sobre el tema anterior:

(1) H. Niemann: "Klassifikation von Mustern" (Clasificación de patrones), Editorial Springer, Berlín 1983, ISBN 3-540-12642-2. Páginas 159-261, así como versión en línea ampliada, páginas 303-481, disponible en (a fecha: 21.09.2012): <http://www5.informatik.uni-erlangen.de/fileadmin/Persons/NiemannHeinrich/klassifikation-vonmustern/m00links.html>

(2) Software "Mathematica" de la empresa Wolfram Research.

Información adicional sobre el tema anterior puede encontrarse en internet (a fecha: 21.09.2012) en las páginas siguientes:

http://en.wikipedia.org/wiki/Descriptive_statistics
<http://de.wikipedia.org/wiki/Dispersionsma%C3%9F>
[http://de.wikipedia.org/wiki/Schiefe_\(Statistik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Schiefe_(Statistik))

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 (en el presente documento también denominadas como luminóforos) se utilizan de forma estándar para proteger billetes. En el caso de una característica de autenticidad 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. La presente invención se basa en el hecho de que la desviación estadística de la distribución espacial de intensidades de señal puede influenciarse de forma precisa mediante la elección de factores adecuados, por ejemplo, ajustando determinadas distribuciones de tamaño de grano de la característica de autenticidad luminiscente. Para ello se eligen preferentemente distribuciones de tamaño de grano que no pueden o solo pueden alcanzarse con dificultad

mediante un proceso de moliendo o fabricación tradicional. Distribuciones de tamaño de grano adecuadas son, por ejemplo,

- 5 - partículas luminiscentes con distribución de tamaño monomodal que, en particular, presentan una distribución de tamaño de partícula estrecha y, en particular, tamaños de grano (D99) entre 10 μm y 30 μm ;
- partículas luminiscentes con distribución de tamaño de grano bimodal, es decir, además de una primera especie con un diámetro d_{m1} , también está presente una segunda especie con un diámetro d_{m2} , tal que $d_{m1} < d_{m2}$.

10 Las partículas luminiscentes pueden 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.

Sólidos inorgánicos adecuados, idóneos para la formación de una matriz, son, por ejemplo:

- 15 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;
- 20 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);
- 25 oxihalogenuros y oxicalcogenuros, en particular, oxiclорuros como, por ejemplo, oxiclорuro de itrio, oxiclорuro 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;
- 30 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;
- 30 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.

35 Se prefiere utilizar partículas luminiscentes que emiten en el espectro no visible, es decir, en el rango UV o NIR (la abreviatura "NIR" denomina el término "infrarrojo cercano"). En relación a la integración de las partículas luminiscentes en documentos de valor, por ejemplo, billetes, se prefiere que las partículas presenten como máximo un tamaño de grano de 30 μm , prefiriéndose especialmente como máximo un tamaño de grano de 20 μm .

40 El principio en que se basa la invención se describe a continuación en detalle en relación a las figuras 1 a 6 mediante un primer modo de realización preferente.

Primer modo de realización preferente

45 La determinación de autenticidad de una característica de autenticidad luminiscente tiene lugar tradicionalmente mediante sensores adecuados que detectan la luminiscencia en al menos un lugar, normalmente en varios lugares, del documento de valor mediante excitación con luz de una longitud de onda adecuada. En relación con un reconocimiento y una valoración adecuados de la autenticidad sería deseable medir en todos los puntos de medición previstos del documento de valor una señal de luminiscencia constante, por ejemplo, detectar una señal de luminiscencia homogénea a lo largo de todo el cuerpo de papel de un billete. Esto se favorece, entre otros, mediante una elevada concentración de luminóforos y una superficie de medición grande, ya que en este caso se registra una cantidad elevada de partículas de luminóforo y, por tanto, se genera un buen promedio.

55 Por el contrario, por motivos de seguridad y costes, habitualmente se utilizan cantidades lo más pequeñas posibles de sustancia característica. Es decir que predomina una concentración relativamente baja de partículas de luminóforo. La cantidad mínima a integrar depende, entre otros, de la eficiencia y la luminosidad de la sustancia característica, por lo que justamente las sustancias características más adecuadas para la protección y más eficientes se utilizan en una concentración especialmente baja. Del mismo modo, desde el punto de vista técnico de la medición es frecuentemente ventajoso lograr la excitación mediante radiación intensiva de una pequeña zona de medición en lugar de excitar una superficie grande con un intensidad más baja. En este sentido, la combinación de concentración de luminóforo reducida y zona de medición pequeña requiere una desviación estadística aumentada de la señal de medición. Las figuras 1 a 6 muestran esta relación esquemáticamente.

65 En las figuras 1 a 6 se muestra el uso de tres diferentes clases de partículas de luminóforos, que presentan luminosidad diferente por partícula. La luminosidad diferente puede deberse, por ejemplo, a tamaños de partícula diferentes o a una modificación de la composición química como, por ejemplo, de la concentración de dopante. En

este caso, para simplificar se asumió que todas las partículas de luminóforo de una clase respectiva son homogéneas, es decir, todas las partículas de luminóforo presenta el mismo tamaño y una composición idéntica.

5 La figura 1 muestra la distribución aleatoria de 28.000 partículas de luminóforo con una luminosidad relativa de 0,1 en un campo de 10x10. La figura 2 muestra la señal de luminiscencia resultante (es decir, la intensidad de luminiscencia medida) para cada uno de los campos 1 a 10 (eje y) en las filas 1 a 10 (eje x).

10 La figura 3 muestra la distribución aleatoria de 2.800 partículas de luminóforo con una luminosidad relativa de 1,0 en un campo de 10x10. La figura 4 muestra la señal de luminiscencia resultante (es decir, la intensidad de luminiscencia medida) para cada uno de los campos 1 a 10 (eje y) en las filas 1 a 10 (eje x).

15 La figura 5 muestra la distribución aleatoria de 700 partículas de luminóforo con una luminosidad relativa de 4,0 en un campo de 10x10. La figura 6 muestra la señal de luminiscencia resultante (es decir, la intensidad de luminiscencia medida) para cada uno de los campos 1 a 10 (eje y) en las filas 1 a 10 (eje x).

20 Para obtener en todos los tres casos una señal en promedio igual de fuerte, se debe utilizar respectivamente una cantidad diferente de partículas. La distribución de señales muy homogénea obtenida en el caso del uso de muchas partículas de baja luminosidad (véase figura 2) comienza a fluctuar cada vez más fuertemente en el marco de la transición hacia menos partículas de luminosidad más intensa (véanse figuras 4 y 6).

25 Debido a las diferencias descritas en la fluctuación de señales estadísticas es posible diferenciar entre sí clases de documentos de valor, en las que se utilizan diferentes clases de partículas de luminóforos, incluso en el caso de propiedades espectrales por lo demás idénticas como, por ejemplo, de la posición de la banda de luminiscencia, el espectro de excitación y el tiempo de extinción, por ejemplo, a través de un análisis de la distribución y altura de las desviaciones del valor medio de la señal.

En base al siguiente ejemplo de realización 1 se describe en detalle el primer modo de realización preferente anteriormente mencionado.

30 <Ejemplo de realización 1>

Partiendo de un pigmento luminiscente dopado con tierras raras en base a YAG con un tamaño de grano (A2) medio, se fabrican un pigmento (A1) más fino mediante molienda en un molino de bolas con agitador, así como un pigmento (A3) más grueso (véase tabla 1) mediante aglomeración controlada.

35 Tabla 1: Tamaños de grano (las indicaciones D50, D90 y D99 expresan que el 50 % o 90 % o 99 % de las partículas de una distribución de tamaño de grano presentan tamaños de grano inferiores o iguales al valor indicado)

Denominación	D50 [µm]	D90 [µm]	D99 [µm]
A1	0,3	1,4	2,2
A2	2,4	7	11,4
A3	11	17	20

40 A continuación, en un formador de hojas se fabricó una hoja de papel, tal que cada hoja contiene un 2 por mil (A1) o un 1 por mil (A2, A3) de porcentaje en peso de la sustancia característica. Las hojas que contienen la característica se midieron posteriormente mediante un sensor. Las figuras 7, 9 y 11 muestran las señales de medición de las hojas. Para ello, se midieron varios puntos de medición en diferentes lugares de la hoja y las señales de medición determinadas en puntos de medición consecutivos se unieron con una línea (serie de medición). Las figuras 7, 9 y 11 muestran respectivamente la superposición de una pluralidad de estas series de medición.

45 Adicionalmente, en las figuras 8, 10 y 12 está representado para respectivamente tres series de medición individuales elegidas aleatoriamente, respectivamente el valor absoluto de la diferencia entre una señal de medición y la señal de medición anterior. Las tres series de medición diferentes llevan respectivamente símbolos diferentes para una mejor diferenciación: triángulos blancos, cuadrados grises y círculos negros.

50 Un parámetro característico para la fluctuación de la señal de medición es, por ejemplo, el valor medio de los valores absolutos de estas diferencias para una medición de series de medición con 90 puntos de medición. Aquí resultan diferencias claras para las muestras respectivas, indicándose a continuación respectivamente el valor medio del parámetro característico seguido de su desviación estándar entre varias series de medición: A1 (valor medio: 16±2); A2 (valor medio: 45±4); A3 (valor medio: 96±8).

55 Segundo modo de realización preferente

60 Un segundo modo de realización preferente se basa en la mezcla de diferentes clases de partículas con diferentes luminosidades. De este modo, por ejemplo, una característica de autenticidad luminiscente con una distribución de tamaños de partícula bimodal, o en general multimodal o polimodal, genera un tipo completamente diferente de

fluctuación de señal que las distribuciones monomodales correspondientes (véanse las figuras 13, 14, 26 y 27).

La figura 13 muestra la distribución aleatoria de partículas de luminóforo en un campo de 10x10, tal que las partículas de luminóforo incluyen 2.800 partículas con una luminosidad relativa de 1 (casillas pequeñas en la figura 13) y 14 partículas con una luminosidad relativa de 100 (zonas redondas grandes en la figura 13). La figura 14 muestra la señal de luminiscencia resultante (es decir, la intensidad de luminiscencia medida) para cada uno de los campos 1 a 10 (eje y) en las filas 1 a 10 (eje x).

El tipo de fluctuación de señal completamente diferente en la figura 14 en comparación con la fluctuación de señal en las figuras 2, 4 y 6 se fundamenta en el hecho de que la intensidad de luminiscencia depende mucho del tamaño de partícula. De este modo, una partícula de luminóforo con un diámetro de 10 μm presenta un volumen mil veces mayor que una partícula de luminóforo con un diámetro de tan solo 1 μm , y una luminosidad correspondientemente mayor. Adicionalmente, en el caso de partículas pequeñas, la energía puede entregarse más fácilmente sin radiación en defectos de la superficie ("quenching superficial"), mediante lo cual se potencia aún más este efecto.

De este modo, la clase de partículas respectivamente mayor es capaz de "sobreradiar" considerablemente la clase de partícula menor, mediante lo cual, en puntos de medición que contienen dichas partículas, se generan aumentos fuertes y característicos hacia valores de señal elevados (denominados "valores atípicos") o "señales atípicas". De este modo, se genera un modelo de fluctuación con picos fuertes dispersos que se diferencia considerablemente del de una sustancia con distribución de tamaños de partícula monomodal. En este caso, se pueden valorar tanto la altura, como también la frecuencia de estas señales más fuertes. Con métodos matemáticos adecuados también pueden identificarse dichos modelos de fluctuación característicos, causados por tamaños de grano bi o polimodales, que no incluyen "valores atípicos" elevados. Ya que, incluso si los tamaños de grano de las clases de partículas pequeña o grande no se encuentran demasiado alejados entre sí como para causar "valores atípicos" considerables, los parámetros característicos estadísticos de dichos modelos de fluctuación pueden diferenciarse considerablemente de los de un modelo de fluctuación causado por distribuciones de tamaño de grano monomodales.

Para obtener modelos de distribución de intensidad reproducibles y claramente diferenciables entre sí es ventajoso realizar la distribución de tamaños de grano de las sustancias de partida a medida para, por ejemplo, en el caso de distribuciones monomodales de partículas grandes, lograr una anchura de distribución de tamaños más reducida y la ausencia de componentes finos o en el caso de distribuciones bimodales, una separación adecuada de los modos individuales.

De forma clásica, las partículas de luminóforo se muelen tras la síntesis del sólido mediante molinos, por ejemplo, molino de agujas o molino de bolas con agitador, hasta alcanzar el tamaño de grano deseado para la aplicación. Típicamente, las distribuciones bimodales o distribuciones relativamente estrechas de partículas "grandes" (por ejemplo, en un rango de 10 a 20 μm) no pueden obtenerse de ese modo. No obstante, mediante técnicas de trituración clásicas como, por ejemplo, molienda de sólidos, y a través de una variación del tiempo de molienda o el tipo de molienda, es posible generar distribuciones de tamaño de grano diferentes, que pueden diferenciarse entre sí en base a su comportamiento de fluctuación. Sin embargo, mediante procedimientos adicionales pueden optimizarse las distribuciones de tamaño de grano. Además, también pueden obtenerse dichas distribuciones de tamaño de grano que no suelen ser habituales para características de seguridad a base de luminóforos.

De este modo, por ejemplo, mediante una aglomeración controlada de material fino obtenido mediante molienda, es posible generar nuevamente unidades de partículas más grandes. De este modo, mediante la elección de técnicas de aglomeración adecuadas pueden lograrse distribuciones de tamaño de grano monomodales en un rango de 10 μm a 20 μm . Este rango de tamaños es difícil de lograr mediante técnicas de síntesis clásicas como, por ejemplo, recocido en horno, ya que o bien se generan cristalitas muy pequeñas o partículas muy grandes que durante el proceso de molienda vuelven a generar trozos más pequeños y, por tanto, conducen a una distribución de tamaño de grano ancha.

Debido a la diferencia considerable en la distribución de tamaños, dichos aglomerados son solo condicionalmente adecuados para la generación de distribuciones bimodales, de hecho mediante combinación con material molido con tamaños de grano en un rango de 1 a 10 μm . En este caso, debe tenerse en cuenta que se prefiere el uso de monocristales correspondientemente grandes. Debido al efecto de "quenching superficial", en función del tamaño de las partículas más pequeñas que componen el aglomerado se reduce considerablemente la intensidad de luminiscencia en comparación con un monocristal. De este modo, en este caso, incluso para distribuciones de tamaño de grano aparentemente iguales, pueden generarse diferencias considerables en el comportamiento de fluctuación.

Por esta razón, se prefiere especialmente elegir condiciones de síntesis, en las que pueden obtenerse productos bimodales, por ejemplo, a través de maduración de Ostwald sin pasos de molienda adicionales. Alternativamente, se optimizan las condiciones de síntesis en relación con el crecimiento de cristales grandes, que luego se mezclan en una relación adecuada con cristales o material de molienda más pequeño, sintetizado por separado. En determinadas circunstancias, se puede generar una distribución bimodal adecuada también mezclando material

molido de forma completamente diferente. No obstante, en este caso podría ser necesaria una adaptación adicional de las distribuciones de tamaño de grano, por ejemplo, mediante separación en seco o por sedimentación. Solo en el caso de dichas redes huésped con las cuales la síntesis de cristalitas más grandes es desproporcionadamente compleja, se prefiere la fabricación de aglomerados de material fino anteriormente mencionada en lugar de la adición de cristalitas más grandes.

Para complementar el modo de realización descrito en base a las figuras 13 y 14, la figura 26 muestra un histograma de tamaños de grano esquemático (es decir, la representación de la frecuencia relativa en función del tamaño de grano) para una distribución bimodal elegida arbitrariamente. La distribución mostrada en la figura 26 presenta una superposición de ambos picos o valores máximos. No obstante, básicamente también es posible una superposición considerablemente más completa o incluso ninguna superposición de ambos picos.

La figura 27 muestra un histograma hipotético de las intensidades de luminiscencia de 250 puntos de medición bajo las mismas condiciones que las del modelo de las figuras 13 y 14.

Tercer modo de realización preferente

El tercer modo de realización preferente se basa en la mezcla de partículas luminiscentes diferentes con longitudes de onda de luminiscencia diferentes (véase el ejemplo de realización siguiente).

<Instrucciones generales 1 para generar un aglomerado de partículas luminiscentes>

10 g del pigmento luminiscente NIR se dispersan en 60 g de agua. Se añaden 120 ml de etanol, así como 3,5 ml de amoníaco (al 25 %). Bajo agitación se añaden 10 ml de tetraetilortosilicato y se continúa agitando la mezcla de reacción durante 8 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 $D_{99}=20-30 \mu\text{m}$.

Los aglomerados obtenidos se recuecen durante una hora a 300 °C y se tratan a continuación con un molino ultracentrífugo. Se obtiene un producto con un tamaño de grano reducido $D_{99} = 15-18 \mu\text{m}$.

<Instrucciones generales 2 para generar un aglomerado de partículas luminiscentes>

33 g del pigmento luminiscente NIR 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 al final se encuentre un porcentaje de SiO_2 de aproximadamente el 20 % en el producto.

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 obtienen aglomerados de partículas con un tamaño de grano $D_{99} = 18-20 \mu\text{m}$.

<Ejemplo de realización 2>

Partiendo de un pigmento luminiscente NIR (emisión a 1000 nm) con un tamaño de grano (A2) medio, se fabrican un pigmento (A1) más fino mediante molienda, siguiendo las instrucciones 2, en un molino de bolas con agitador, así como un pigmento (A3) más grueso mediante aglomeración controlada (véase tabla 2).

Mediante un tratamiento idéntico de un segundo pigmento luminiscente NIR, que se diferencia del primer pigmento luminiscente NIR en la longitud de onda de la emisión (1082 nm), se fabrican los pigmentos análogos B1, B2 y B3.

Tabla 2: Tamaños de grano de los pigmentos

Denominación	D50 [μm]	D90 [μm]	D99 [μm]
A1/B1	0,3	1,4	2,2
A2/B2	2,4	7	11,4
A3/B3	11	16	20

A continuación, en un formador de hojas se fabrica una hoja de papel con diferentes combinaciones de un pigmento A y un pigmento B. En este caso, los pigmentos luminiscentes se utilizan en concentraciones adecuadas, típicamente de 0,1 por ciento en peso para los pigmentos A2, B2, A3 y B3, de forma que en todas las hojas se obtiene una intensidad de luminiscencia en promedio igual de fuerte. Los pigmentos A1 o B1 se dosifican de forma correspondiente más alta, por ejemplo, con 0,2 por ciento en peso, para compensar su intensidad de luminiscencia reducida debido al tamaño de grano más pequeño.

La intensidad de luminiscencia del pigmento A, así como del pigmento B se miden a continuación en varios puntos diferentes para sus longitudes de onda de emisión respectivas (tamaño de la zona de medición < 1 mm²) (véanse las figuras 15 a 20).

Las figuras 15 a 20 muestran la intensidad de luminiscencia a 1000 nm (A1, A2, A3) o 1080 nm (B1, B2, B3) en

respectivamente 100 puntos diferentes de una hoja que contiene los pigmentos luminiscentes respectivos.

5 En base a las figuras 15 a 20 se reconoce una influencia considerable del tamaño de grano sobre la homogeneidad espacial de la intensidad de la señal. Este hecho puede especificarse matemáticamente, por ejemplo, mediante indicación de la desviación estándar de la intensidad de luminiscencia en 100 puntos de medición diferentes. Para los pigmentos A1 o B1 con menor tamaño de grano, esta se encuentra típicamente en el rango de 25 a 35, para los pigmentos A2 o B2 con un tamaño de grano medio, típicamente en el rango de 45 a 55, y para los pigmentos A3 o B3 con un tamaño de grano grande, típicamente en el rango de 95 a 105. El valor medio de la intensidad de luminiscencia se encuentra para todas las hojas utilizadas en los ejemplos en aproximadamente 600 unidades elegidas discrecionalmente.

15 Si se parte de la base de que la combinación de los pigmentos luminiscentes A y B es una codificación de sustancias luminiscentes utilizada para proteger un documento de valor, mediante la integración del grado de fluctuación como criterio de protección se puede aumentar la cantidad de codificaciones posibles en un factor de 9. Mediante una manipulación acertada de la distribución del tamaño de grano de los pigmentos luminiscentes utilizados pueden diferenciarse entre sí las nueve combinaciones A1+B1, A1+B2, A1+B3, A2+B1, A2+B2, A2+B3, A3+B1, A3+B2, A3+B3, aunque los tipos de pigmentos utilizados sean espectralmente idénticos respectivamente.

20 La siguiente descripción incluye realizaciones preferentes en relación con la valoración de la fluctuación de la luminiscencia en general.

Básicamente, la fluctuación de una característica puede analizarse de forma absoluta, en relación con sí misma o en relación con la fluctuación de otra característica.

25 Aquí se entiende como "absoluta" que, por ejemplo, se comprueba si la desviación media del valor medio de la señal queda por encima o por debajo de un determinado valor absoluto o si las "señales de valores atípicos" que se generan mediante una distribución bimodal con grandes diferencias de tamaño se encuentran dentro de un rango de valores de intensidad de señal determinado. También se puede analizar si la cantidad porcentual de puntos de medición con una característica específica como, por ejemplo, el superar un determinado valor umbral, queda dentro de un rango establecido.

35 La denominación "en relación con sí misma" se refiere en este caso a procedimientos, en los que no se comprueban valores absolutos, sino en los que se comprueba, por ejemplo, si la desviación media respecto a la media de la intensidad de la característica se encuentra dentro o fuera de un porcentaje determinado.

40 No obstante, para muchas aplicaciones es especialmente ventajosa la medición de la fluctuación "en relación con otra característica". En este contexto, podrían mencionarse en particular casos en los que efectos extraños como, por ejemplo, una sobreimpresión del billete o una marca de agua (es decir, una modificación local del espesor o la densidad en el sustrato de papel), tienen un efecto perturbador sobre las mediciones. De este modo, por ejemplo, la sobreimpresión con un patrón de rayas que absorbe parcialmente la longitud de onda de excitación, causa una fluctuación de la señal característica, que no se genera únicamente por la naturaleza de la característica (véase figura 21).

45 La figura 21 muestra la fluctuación de la luminiscencia causada por la sobreimpresión con un patrón de rayas.

50 No obstante, si se añade una segunda característica, cuya fluctuación se ve influenciada por el patrón de rayas de una forma similar, el efecto perturbador se compensa mediante comparación de ambas señales. De este modo es posible, por ejemplo, añadir una "sustancia normalizadora" con una señal especialmente homogénea en el espacio, cuya fluctuación de señal quede determinada, por tanto, casi exclusivamente por factores externos como, por ejemplo, la sobreimpresión. Mediante la corrección de una señal característica a través de la señal medida de la sustancia normalizadora en el punto de medición se "eliminan los efectos" de estos factores externos (figura 22).

55 La figura 22 muestra la eliminación de los efectos de sobreimpresión mediante adición de un componente normalizador.

60 El método no está limitado únicamente al modo de realización de una "sustancia normalizadora de señal homogénea" de este tipo. De este modo, también es posible comparar entre sí, por ejemplo, la magnitud relativa de la fluctuación de dos sustancias. Para explicar estas relaciones se puede utilizar la representación en forma de nube de puntos (véase figura 23). La posición del punto medio de la nube proporciona información sobre las intensidades de señal medias y la extensión de la nube muestra la magnitud de las fluctuaciones de señal.

La figura 23 muestra una representación de nube de puntos de las intensidades de señal de dos características en respectivamente el mismo punto de medición.

65 Como ejemplo de aplicación, la figura 24 muestra diferentes combinaciones de partículas finas y gruesas de dos luminóforos en respectivamente una hoja. En este caso, las partículas de luminóforo "gruesas" están compuestas

respectivamente por aglomerados encapsulados con sílice de los luminóforos "finos". Se reconoce claramente que los aglomerados fluctúan más fuertemente (nube de puntos más ancha).

La figura 24 muestra nubes de puntos para diferentes combinaciones de luminóforos finos y gruesos.

5 En la figura 25 están representadas nubes de puntos idealizadas de otras combinaciones de sustancias. Se reconoce claramente que las nubes de puntos de diferentes combinaciones se diferencian enormemente, por ejemplo, en sus relación de longitud respecto a la anchura o en su extensión. La extensión de dichas nubes de puntos puede registrarse matemáticamente, por ejemplo, a través de las separaciones de cuantiles adecuados, para así comparar la fluctuación de ambas características de forma relativa entre sí y diferenciar diferentes codificaciones entre sí. Naturalmente, una valoración también es posible a través de la comprobación de valores límite absolutos y relativos, así como mediante una combinación de consideración individual de la característica y la comparación con uno (o varios) componente(s) adicional(es).

15 Del mismo modo, no todos los procedimientos de valoración son igual de adecuados para todas las posibilidades de combinación. Por ejemplo, en el caso de distribuciones claramente bimodales, generalmente es innecesaria una consideración de efectos de sobreimpresión, etc., ya que las diferencias de señal entre partículas pequeñas y grandes son lo suficientemente grandes como para, no obstante, diferenciarse claramente de una distribución monomodal. En este caso no es imprescindible una comparación con, por ejemplo, un segundo componente característico.

20 Básicamente, las sustancias luminiscentes utilizadas según la invención pueden incorporarse en el propio documento de valor, en particular en el sustrato de papel. Adicional o alternativamente, las sustancias luminiscentes pueden estar aplicadas sobre el documento de valor (por ejemplo, las sustancias luminiscentes pueden estar impresas sobre el sustrato de papel). 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.

25 Los ejemplos de realización anteriores se basan en sustancias características luminiscentes. En lugar de las sustancias características luminiscentes también pueden utilizarse sustancias características no luminiscentes que, en particular, pueden detectarse mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear, espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, espectroscopia de resonancia magnética de cuadrupolo nuclear, espectroscopia SER (Surface Enhanced Raman) o espectroscopia SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la comprobación de la autenticidad y/o el valor nominal de un documento de valor con sustancias características luminiscentes, que comprende:
- 5 a1) el paso de realizar una medición específica en cuanto al lugar de primeras intensidades de luminiscencia (L1) para una primera longitud de onda de emisión en diferentes lugares del documento de valor que presentan las coordenadas de lugar (O), para obtener de este modo pares de valores de medición (O/L1);
- 10 b1) el paso del análisis estadístico de las primeras intensidades de luminiscencia (L1) medidas en función de las coordenadas de lugar (O) individuales, determinando mediante un método estadístico al menos un parámetro característico estadístico del ámbito de las medidas de dispersión; y
- c1) el paso de la comparación del parámetro característico estadístico determinado en el paso b1) con uno o varios valores umbral,
- 15 **caracterizado por que** las intensidades de luminiscencia utilizadas para el paso del análisis estadístico son intensidades de luminiscencia corregidas, respectivamente reconvertidas mediante un algoritmo, tal que el documento de valor presenta una sustancia característica luminiscente adicional, adecuada como sustancia normalizadora, de forma que los efectos que influyen sobre la medición de las intensidades de luminiscencia se corrigen en base a la intensidad de luminiscencia medida de la sustancia normalizadora.
- 20 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, tal que el procedimiento presenta adicionalmente a los pasos parciales a1), b1) y c1) los siguientes pasos parciales a2), b2) y c2):
- 25 a2) el paso de realizar una medición específica en cuanto al lugar de segundas intensidades de luminiscencia (L2) para una segunda longitud de onda de emisión en los diferentes lugares del documento de valor que presentan las coordenadas de lugar (O), para obtener de este modo pares de valores de medición (O/L2);
- b2) el paso del análisis estadístico de las segundas intensidades de luminiscencia (L2) medidas en función de las coordenadas de lugar (O) individuales, determinando mediante un método estadístico al menos un parámetro característico estadístico; y
- 30 c2) el paso de la comparación del parámetro característico estadístico determinado en el paso b2) con uno o varios valores umbral.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, tal que para determinar el parámetro característico estadístico se valoran por cada documento de valor al menos 20, preferentemente al menos 40, de forma especialmente preferente al menos 100 pares de valores de medición (O/L1).
- 35 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, tal que en el paso b1) se determina si las primeras intensidades de luminiscencia (L1) medidas en función de las coordenadas de lugar (O) individuales forman una distribución de frecuencias unimodal, es decir, en una histograma en el que se representa la frecuencia relativa en función de la intensidad, la distribución de frecuencias tiene la forma de un pico individual con exactamente un máximo.
- 40 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, tal que en el paso b1) se determina si las primeras intensidades de luminiscencia (L1) medidas en función de las coordenadas de lugar (O) individuales forman una distribución de frecuencias bimodal, es decir, en una histograma en el que se representa la frecuencia relativa en función de la intensidad, la distribución de frecuencias tiene la forma de un total de dos picos con exactamente dos máximos.
- 45 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, tal que en el paso b1) se determina si las primeras intensidades de luminiscencia (L1) medidas en función de las coordenadas de lugar (O) individuales forman una distribución de frecuencias multimodal o polimodal, es decir, en una histograma en el que se representa la frecuencia relativa en función de la intensidad, la distribución de frecuencias tiene la forma de una pluralidad (n) de picos con exactamente (n) máximos, tal que $n \geq 3$.
- 50 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, tal que las sustancias características luminiscentes son partículas luminiscentes que emiten en el espectro no visible, es decir, en el rango UV o NIR.
- 55 8. Uso de un documento de valor en el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, tal que:
- 60 el documento de valor presenta primeras partículas luminiscentes que emiten con una primera longitud de onda de emisión y segundas partículas luminiscentes que emiten con una segunda longitud de onda de emisión; las primeras y segundas partículas luminiscentes están presentes respectivamente en distribución homogénea en el documento de valor; y
- 65 las primeras partículas luminiscentes están formadas con una distribución de tamaños bimodal, es decir, con dos tamaños determinados, diferenciados entre sí; y las segundas partículas luminiscentes presentan una distribución de

tamaños monomodal, bimodal o polimodal.

9. Uso de un documento de valor en el procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, tal que:

- 5 el documento de valor presenta primeras partículas luminiscentes que emiten con una primera longitud de onda de emisión y segundas partículas luminiscentes que emiten con una segunda longitud de onda de emisión; las primeras y segundas partículas luminiscentes están presentes respectivamente en distribución homogénea en el documento de valor; y
- 10 las primeras partículas luminiscentes están formadas con una distribución de tamaños polimodal, es decir, con al menos tres tamaños determinados, diferenciados entre sí; y las segundas partículas luminiscentes presentan una distribución de tamaños monomodal, bimodal o polimodal.

FIG 1

Distribución aleatoria, 28.000 partículas

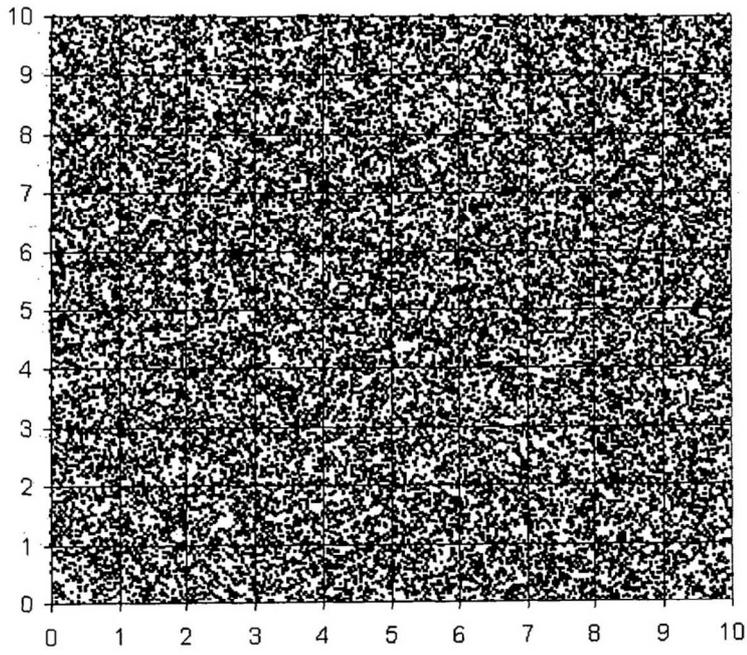


FIG 2

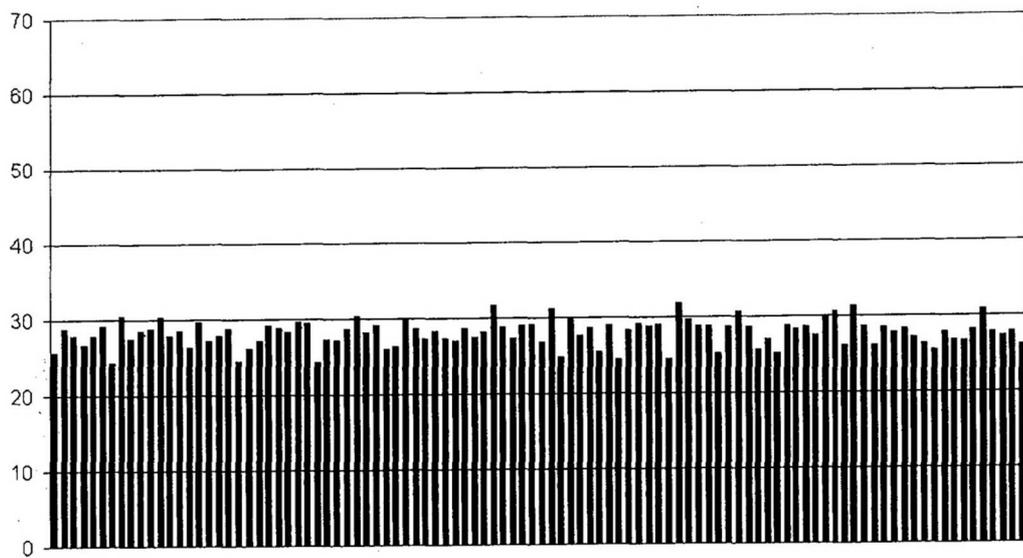


FIG 3

Distribución aleatoria, 2.800 partículas

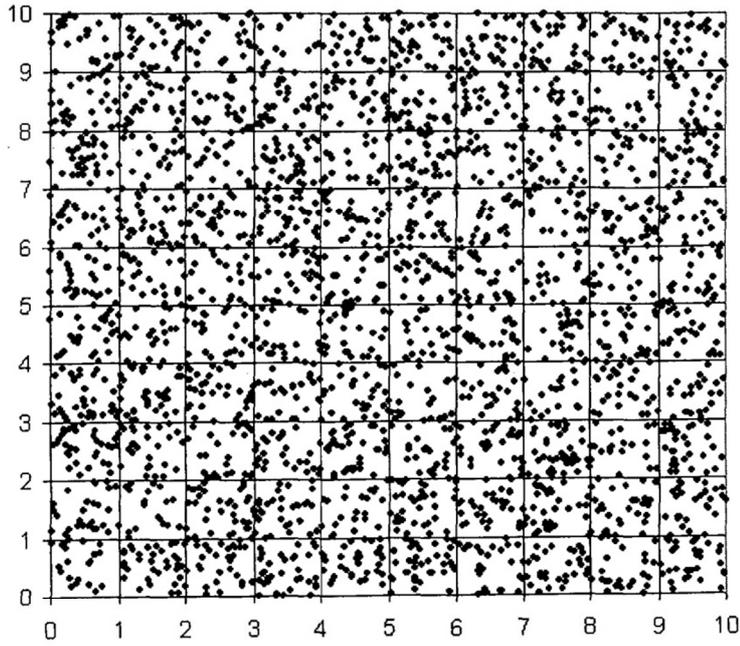


FIG 4

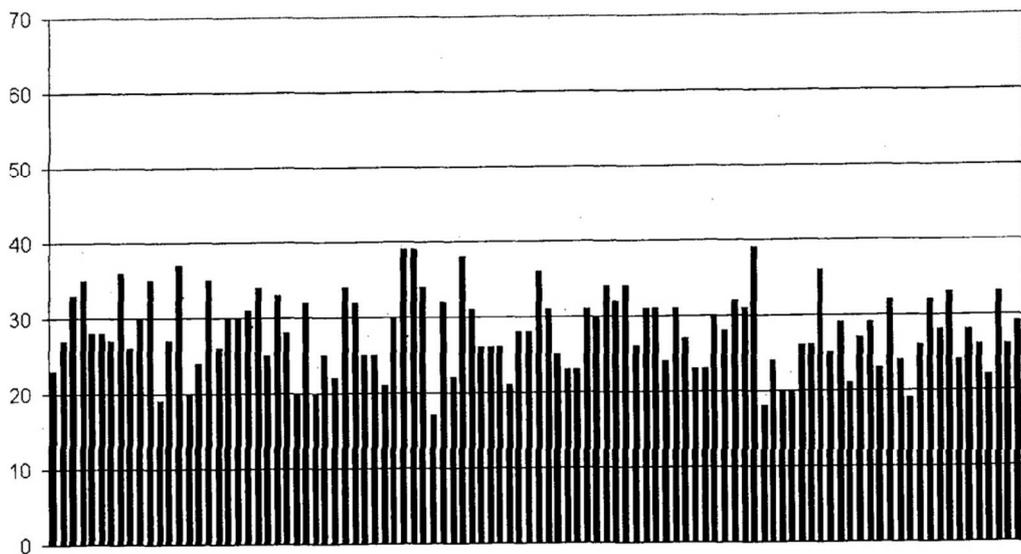


FIG 5

Distribución aleatoria, 2.800 partículas

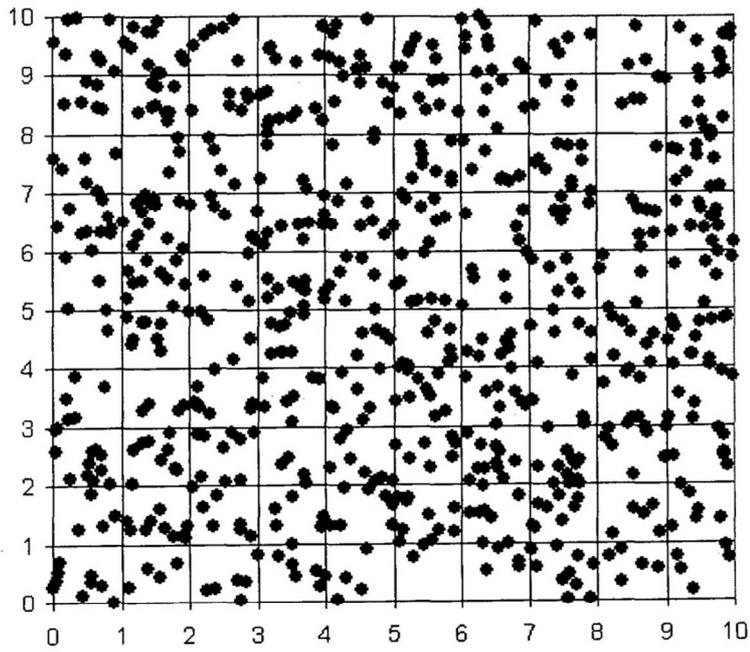


FIG 6

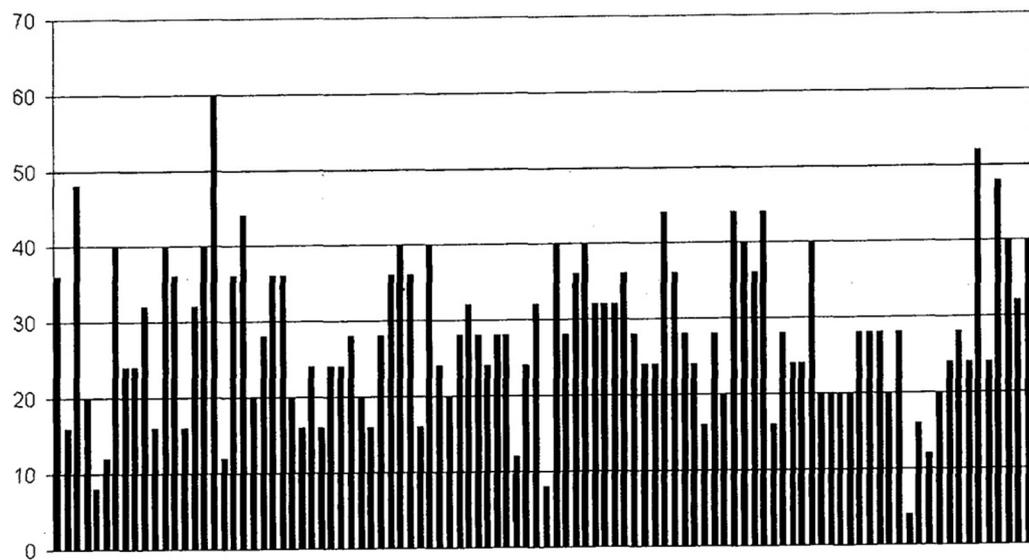


FIG 7

A1

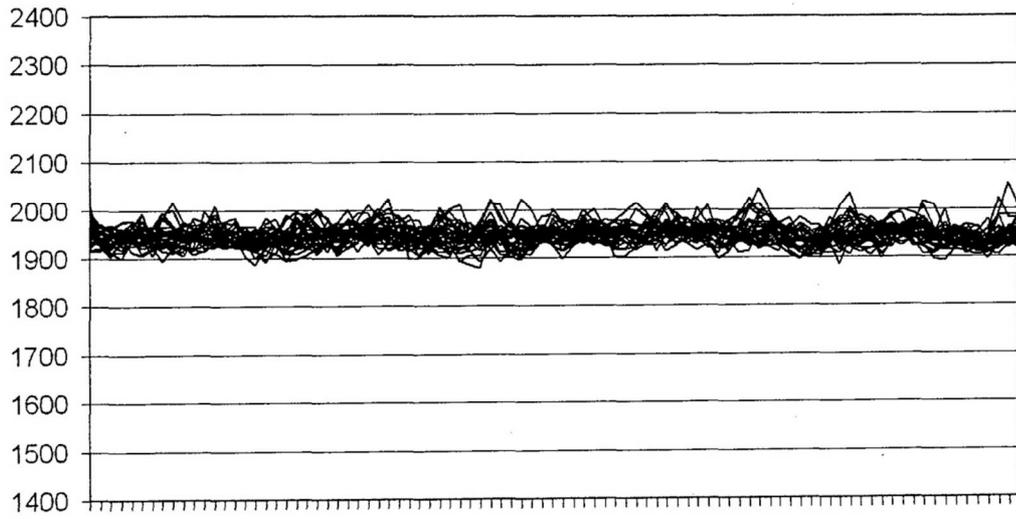


FIG 8

Diferencia absoluta (A1)

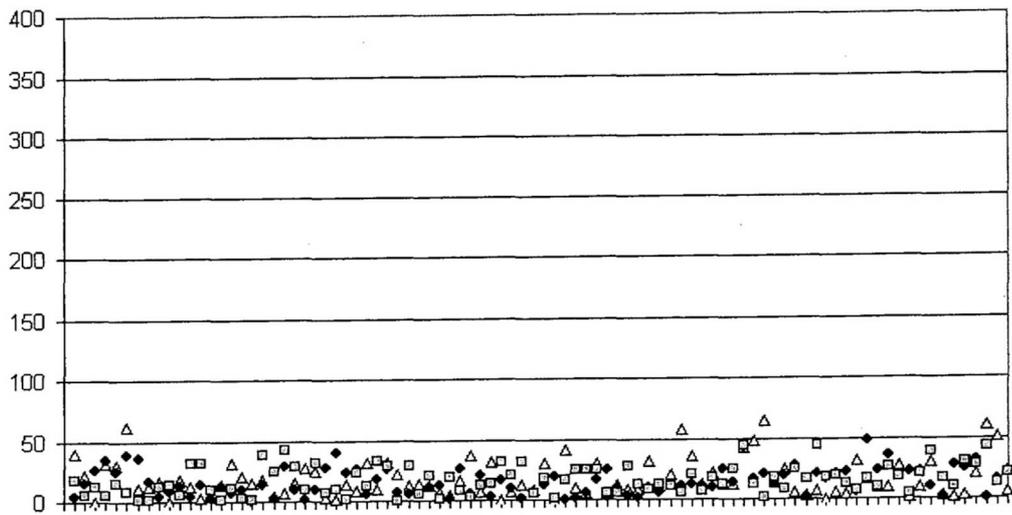


FIG 9

A2

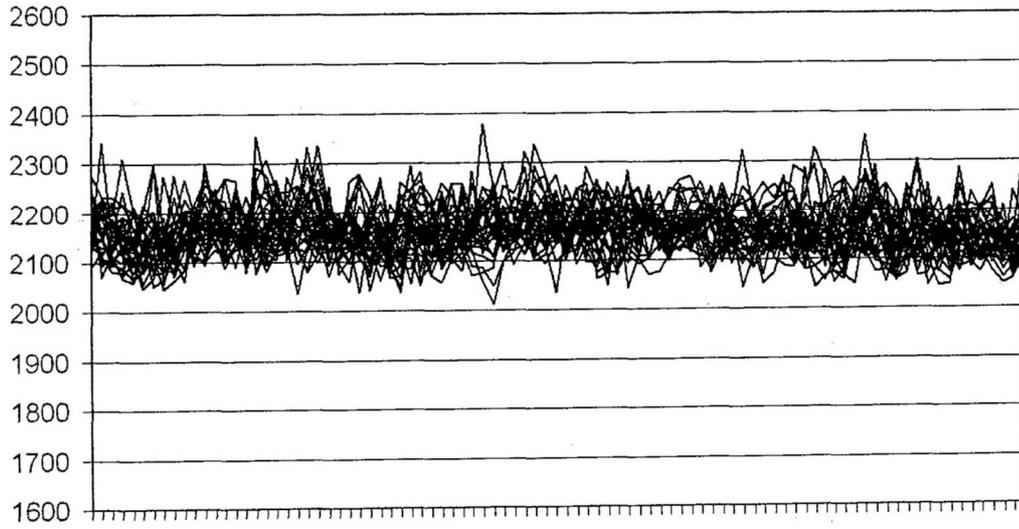


FIG 10

Diferencia absoluta (A2)

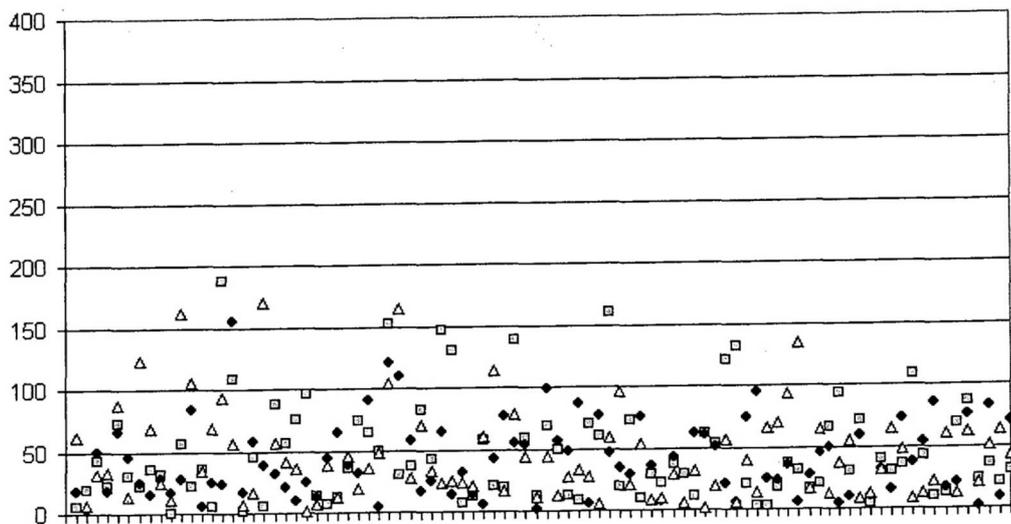


FIG 11

A3

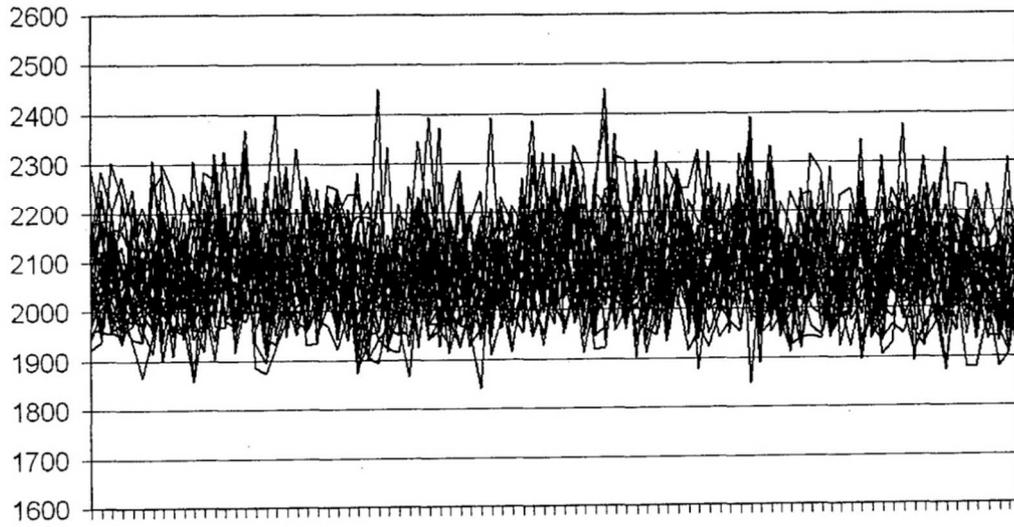


FIG 12

Diferencia absoluta (A3)

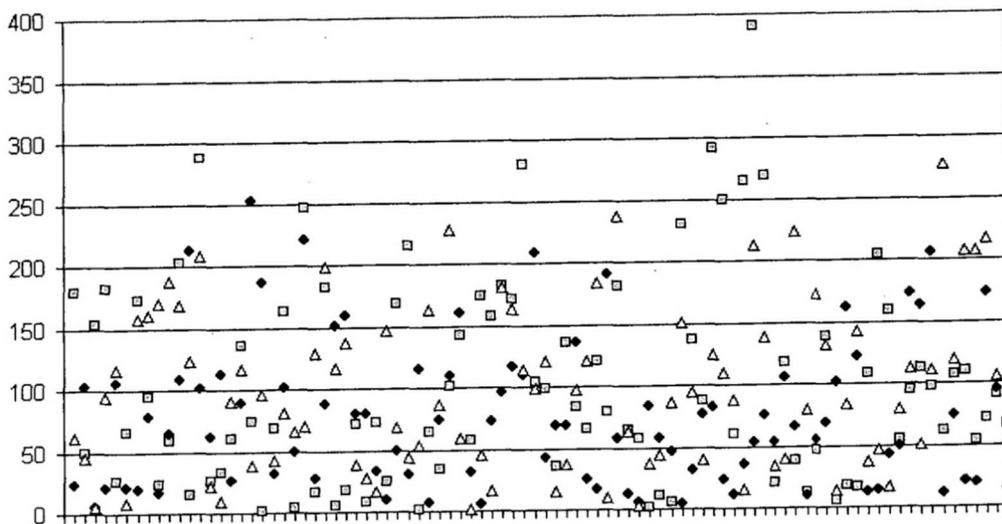


FIG 13

Distribución aleatoria, 2.800 partículas pequeñas
+ 14 partículas grandes

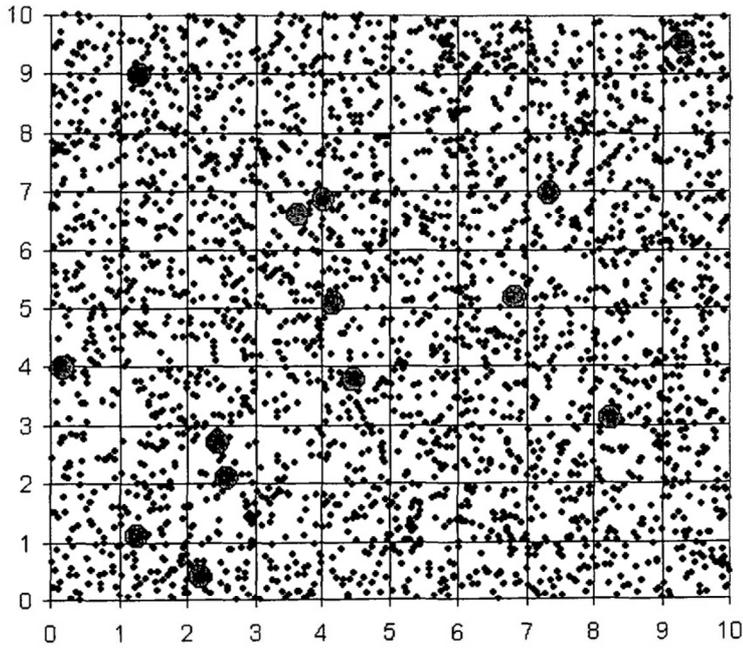


FIG 14

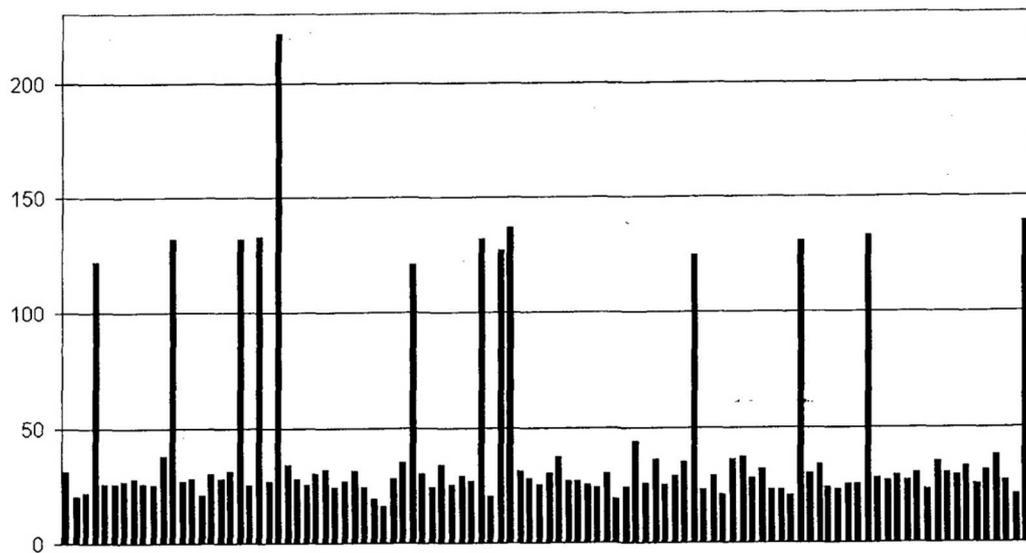


FIG 15

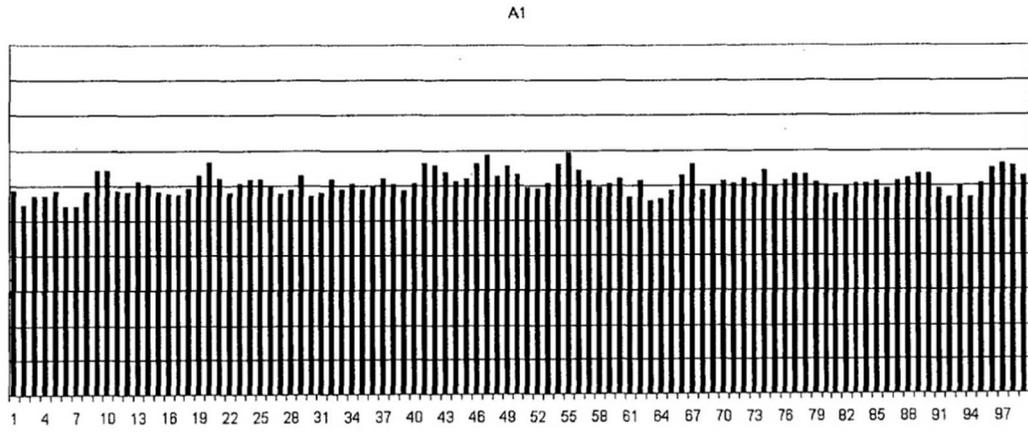


FIG 16

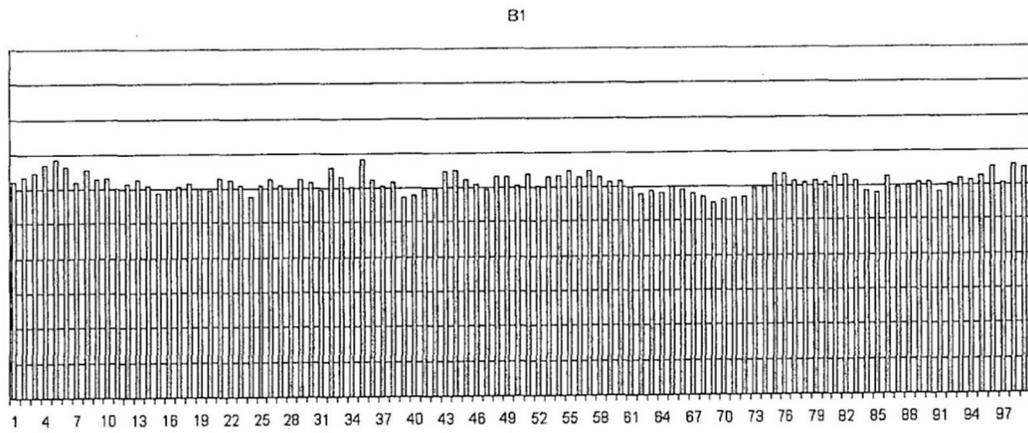


FIG 17

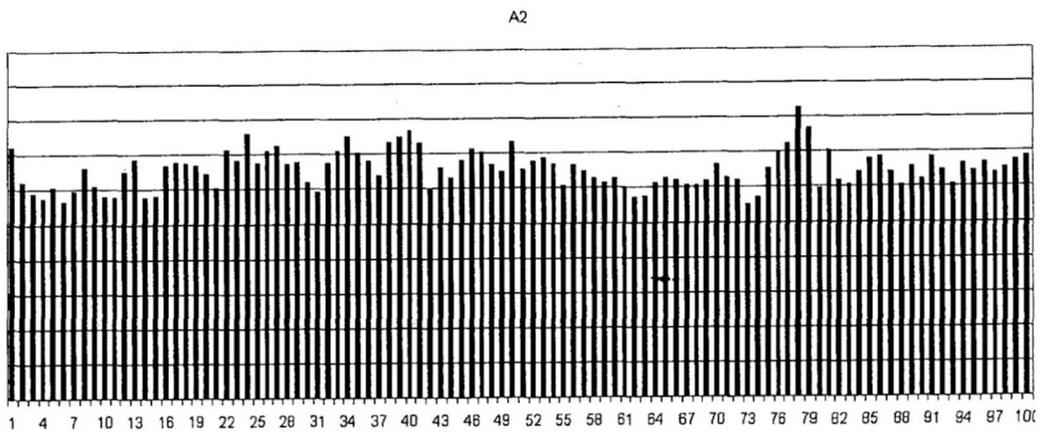


FIG 18

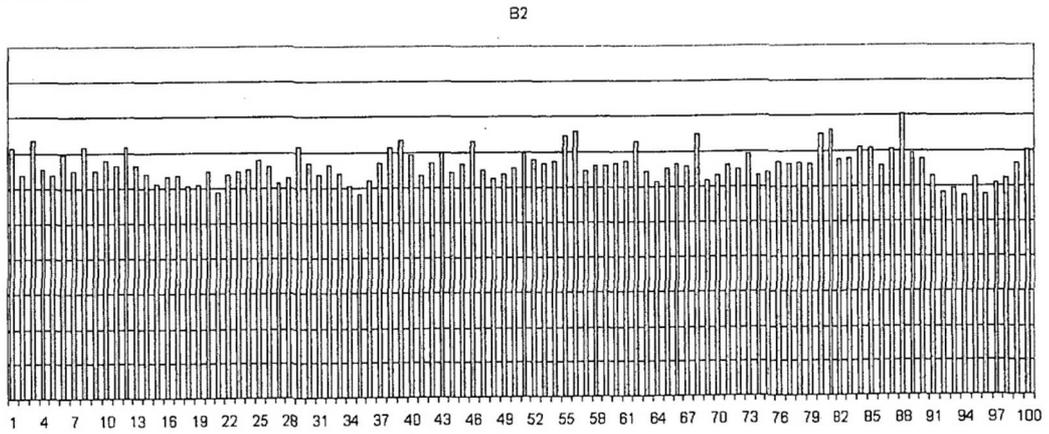


FIG 19

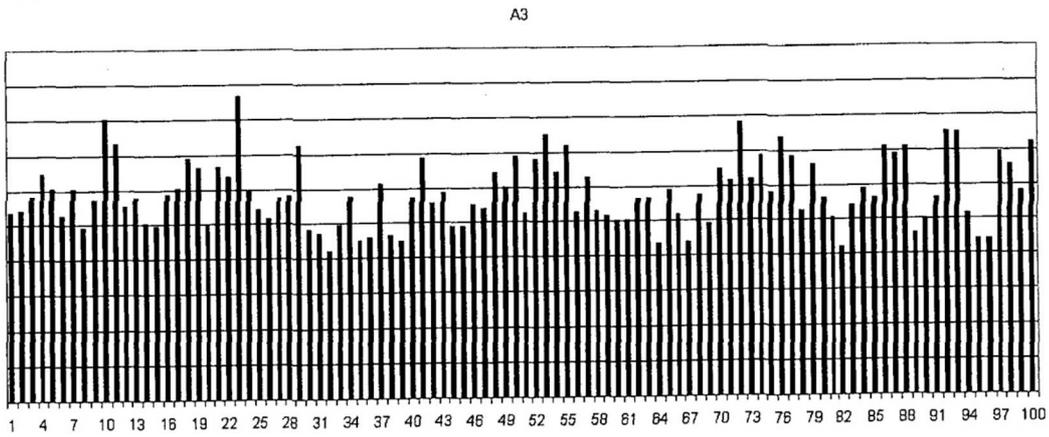


FIG 20

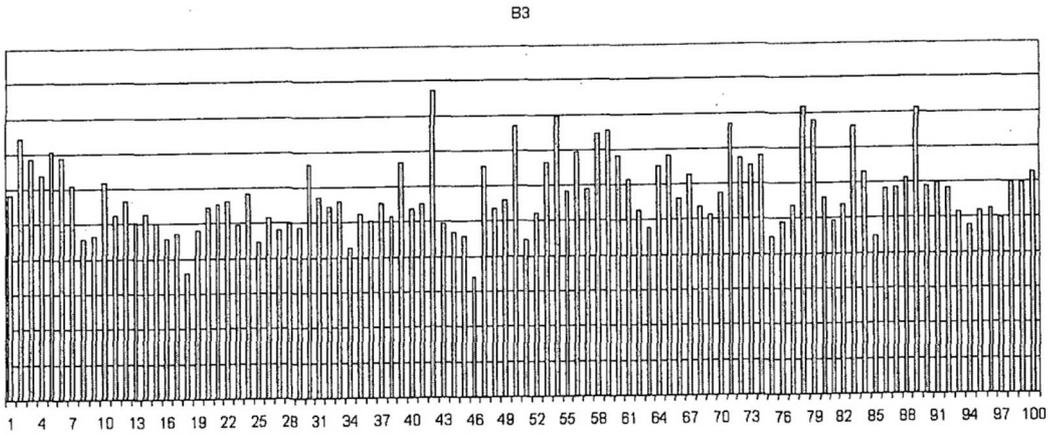


FIG 21

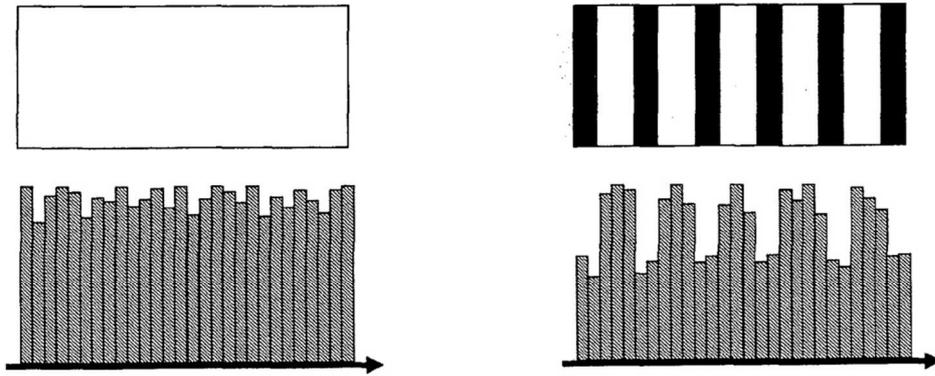


FIG 22

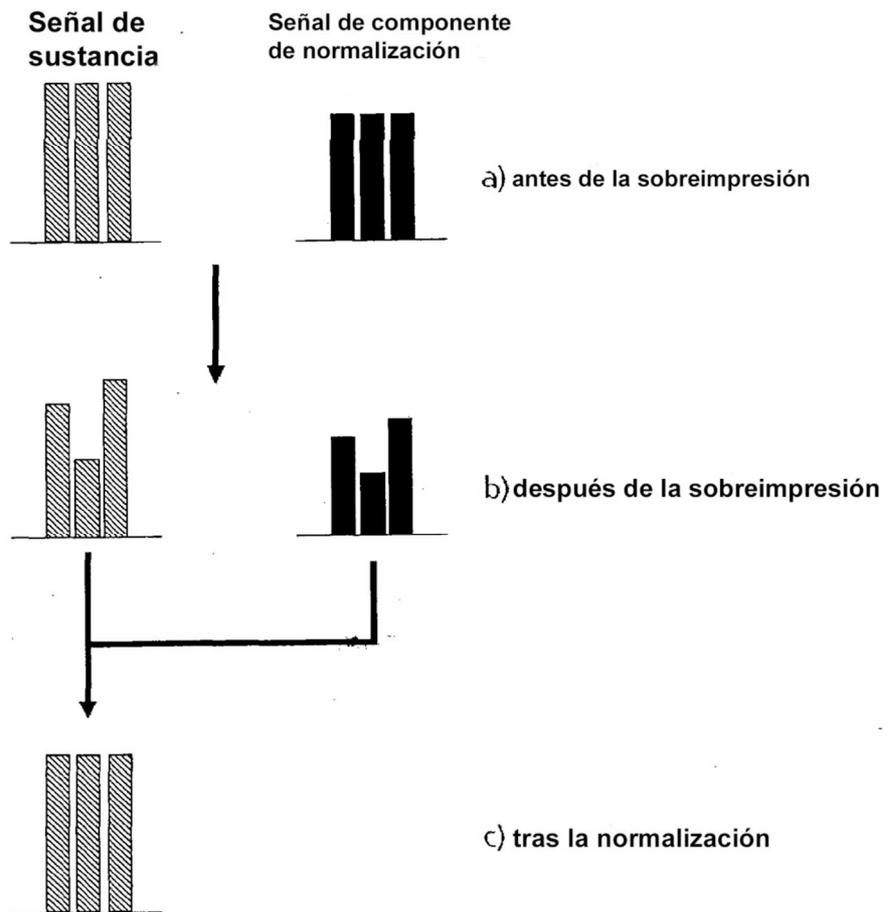


FIG 23

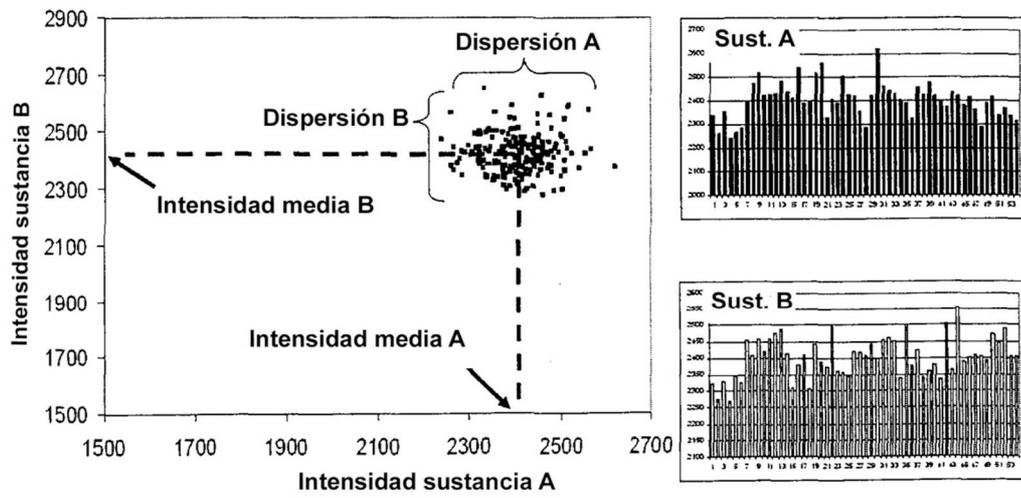


FIG 24

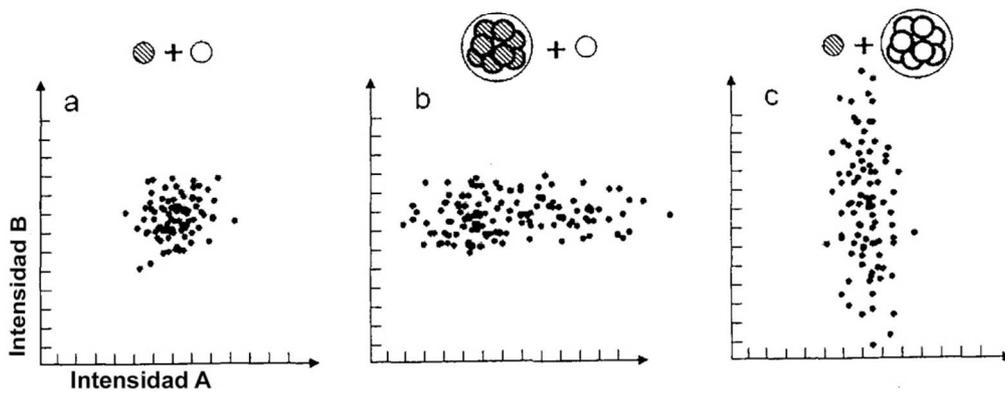


FIG 25

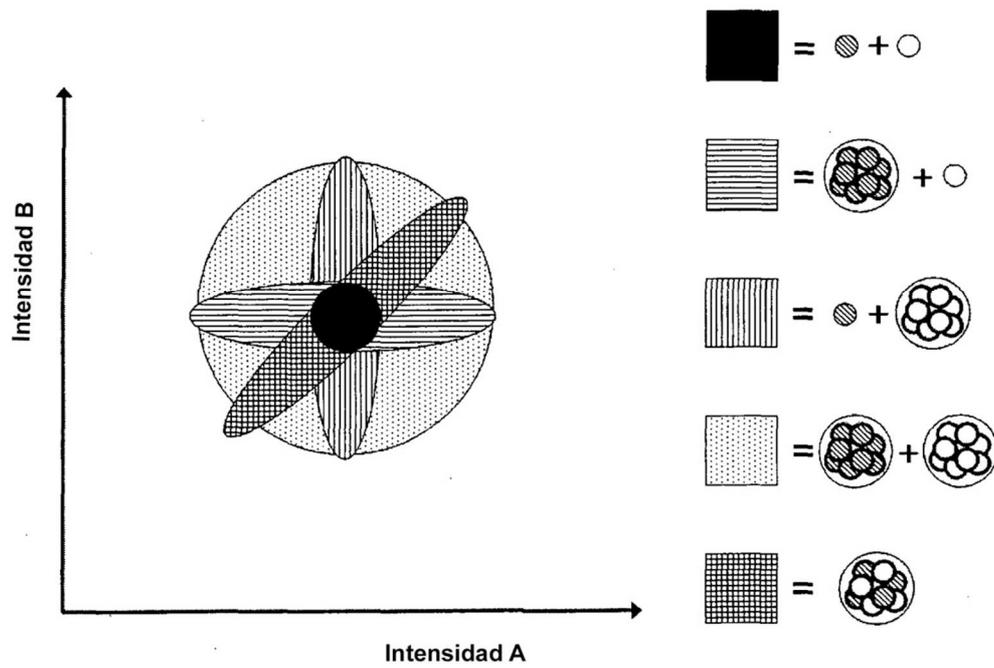


FIG 26

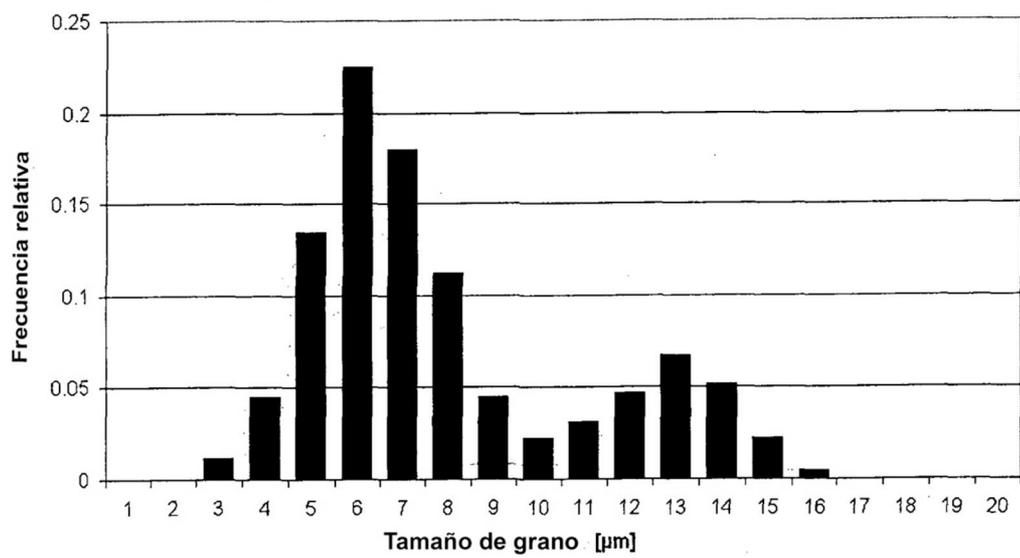
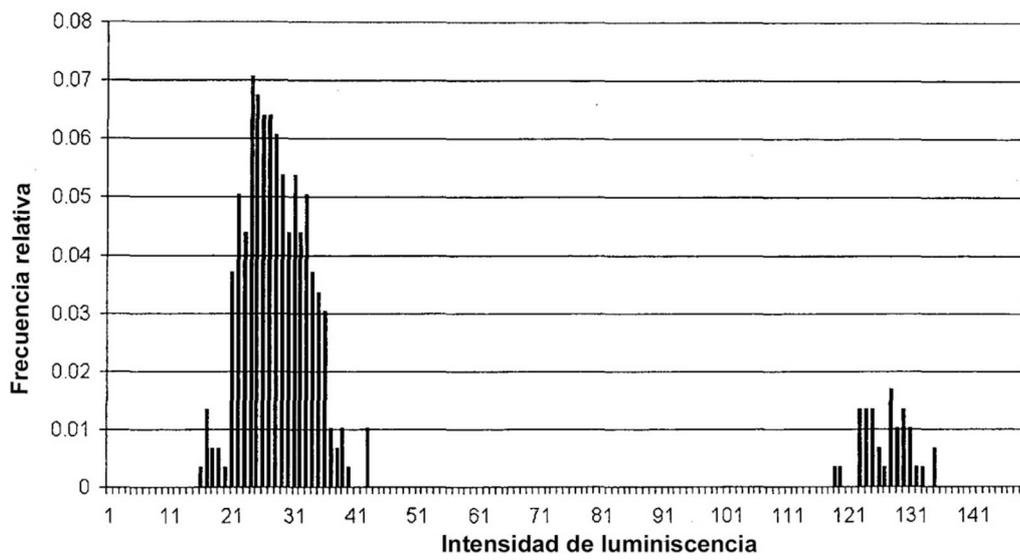


FIG 27



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- 10 • WO 2005036481 A1 • DE 102005033598 A1

Literatura no patente citada en la descripción

- 15 • Meßgenauigkeit. **E. HERING; R. MARTIN; M. STÖHRER.** Physik für Ingenieure. VDI-Verlag GmbH, 1989
- Beschreibende Statistik, Datenerhebung. **K. ULSHÖFER; H. HORNSCHUH.** Mathematische Formelsammlung. Verlag Konrad Wittwer, 1984
- Die freie Enzyklopädie. 21. September 2012
- **H. NIEMANN.** Klassifikation von Mustern. Springer-Verlag, 1983, 159-261