

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 194**

51 Int. Cl.:

<b>B42D 15/00</b>	(2006.01)	<b>G01N</b>	(2008.01)
<b>B42D 25/00</b>	(2014.01)	<b>G01N 23/223</b>	(2006.01)
<b>B42D 25/405</b>	(2014.01)	<b>G01N 21/65</b>	(2006.01)
<b>B42D 25/29</b>	(2014.01)	<b>G07D 7/00</b>	(2006.01)
<b>B41M 3/14</b>	(2006.01)	<b>D21H 21/30</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/00</b>	(2006.01)	<b>G07D 7/1205</b>	(2006.01)
<b>G07D 7/06</b>	(2006.01)		
<b>C09K 11/68</b>	(2006.01)		
<b>C09K 11/77</b>	(2006.01)		
<b>D21H 21/40</b>	(2006.01)		

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2014 PCT/EP2014/001197**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180557**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2014 E 14724639 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2994315**

54 Título: **Procedimiento para marcar una sustancia característica, característica de seguridad, documento de valor y procedimiento para su comprobación**

30 Prioridad:  
**07.05.2013 DE 102013007811**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.07.2020**

73 Titular/es:  
**GIESECKE+DEVRIENT CURRENCY  
TECHNOLOGY GMBH (100.0%)  
Prinzregentenstrasse 159  
81677 München, DE**

72 Inventor/es:  
**STOCK, KAI, UWE y  
STARK, MARTIN**

74 Agente/Representante:  
**DURAN-CORRETJER, S.L.P**

**ES 2 776 194 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 marcar una sustancia característica, característica de seguridad, documento de valor y procedimiento para su comprobación.

La invención se refiere a un procedimiento para marcar una sustancia característica presente, en particular, en forma de polvo, con, como mínimo, un marcador. La invención se refiere además, a una característica de seguridad que presenta la sustancia característica marcada para proteger documentos de valor, a un documento de valor con una característica de seguridad de este tipo y a un procedimiento para comprobar el origen del documento de valor.

La protección de documentos de valor contra falsificaciones mediante características de seguridad ya se conoce desde hace mucho tiempo. Se conocen sustancias características que se basan, por ejemplo, en efectos magnéticos, térmicos, eléctricos y/u ópticos (por ejemplo, absorción y emisión), a través de los cuales se garantiza la detectabilidad específica.

De especial importancia son las sustancias características luminiscentes. En dichas sustancias se utilizan como componentes luminiscentes sustancias (que a continuación se denominan también como luminóforos), que son capaces de emitir luz con una distribución espectral característica tras la excitación (por ejemplo, mediante luz, calor o mediante un campo eléctrico). Preferentemente se crean a partir de redes huésped dopadas con metales de transición o metales de tierras raras como iones luminiscentes (a continuación, en lugar del término red huésped se utiliza también el término matriz). Para el dopaje ya se han discutido también combinaciones de metales de transición y/o metales de tierras raras, ver, por ejemplo, la Patente WO 99/38701. Los iones de metales de transición o iones de metales de tierras raras tienen la ventaja de que, tras la correspondiente excitación, muestran una o varias luminiscencias características que facilitan una detección segura y la delimitación en relación a otros espectros. La emisión de los luminóforos utilizados también se denomina luminiscencia y puede incluir fluorescencia y/o fosforescencia.

Las características de seguridad se integran y/o aplican, según diferentes formas de aplicación en y/o sobre documentos de valor. En particular, en el caso de sustancias características luminiscentes también se puede utilizar una combinación de luminóforos, cuyas emisiones se diferencian en cuanto a sus propiedades espectrales y/o temporales. Las bandas de emisión de los luminóforos utilizados representan una codificación espectral.

El documento EP 0927749 A1 describe partículas en forma de copos compuestos por, como mínimo, dos capas inorgánicas como componente de tintas de impresión y recubrimientos. El documento describe además, un documento de seguridad que presenta las anteriores partículas en forma de copos para proteger o identificar ("tagging").

El documento FR 2866460 A1 describe un procedimiento para asegurar un billete con un marcador, tal que el marcador es capaz de generar una longitud de onda de transmisión de luz en respuesta a otra radiación de excitación.

El objetivo de la invención consiste en perfeccionar el/los componente/s de la sustancia característica de forma que sea posible un seguimiento del lote, una identificación de la planta de producción o el fabricante. En particular, se desea lograr la asignación a un fabricante para, de este modo, garantizar una trazabilidad mejorada de los elementos de protección que contribuyen al documento de valor. Además, se desea hacer posible, en particular, el reconocimiento de componentes simulados.

Este objetivo se consigue mediante las combinaciones de características definidas en las reivindicaciones principales. Los modos de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Resumen de la invención

(Primer aspecto) Procedimiento para marcar una sustancia característica, en particular presente en forma de polvo, con como mínimo un marcador luminiscente, tal como está definido en la reivindicación 1.

Con la formulación "la detectabilidad e identificabilidad macroscópica de la sustancia característica no se ven afectadas por el marcador" se hace referencia, en particular, a que la magnitud de la señal de medición o la intensidad de la señal de medición en la que se basa el procedimiento respectivo para la comprobación de la autenticidad del documento de valor o para la detección o identificación macroscópica de la sustancia característica (por ejemplo, la intensidad de luminiscencia medida de una sustancia característica luminiscente) cambia debido a la presencia del marcado menos del 5%, preferentemente menos del 2% y de forma especialmente preferente menos del 1%.

(Segundo aspecto) Característica de seguridad para proteger documentos de valor, tal como se define en la reivindicación 9.

(Tercer aspecto) Documento de valor, tal como se define en la reivindicación 17.

El documento de valor puede presentar un sustrato de papel y/o plástico.

5 El sustrato puede ser, por ejemplo, un sustrato de papel, un sustrato de plástico o un sustrato de varias capas de papel/plástico como, por ejemplo, un sustrato plástico/papel/plástico o un sustrato papel/plástico/papel. Por un sustrato plástico/papel/plástico debe entenderse un sustrato con una capa central de papel, que está dotado por ambos lados de una capa de plástico o lámina (ver la Patente WO 2004/028825 A2). Un sustrato de papel/plástico/papel se conoce de la Patente WO 2006/066431 A1.

10 (Cuarto aspecto) Procedimiento para comprobar el origen del documento de valor, tal como se define en la reivindicación 18.

Descripción detallada de la invención

15 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.

20 La sustancia característica a marcar, presente en particular en forma de polvo y adecuada para la autenticación de documentos de valor, es una sustancia característica luminiscente.

25 Se conocen características de seguridad para documentos de valor con un componente luminiscente a base de luminóforos con propiedades específicas en su emisión y excitación, por ejemplo, de las Patentes WO 81/03507 A1, EP 0 966 504 B1, WO 2011/084663 A2, DE 198 04 021 A1 y DE 101 11116 A1. Una característica de seguridad de este tipo se puede añadir a la masa de papel en forma de un polvo durante la fabricación del sustrato de documento de valor basado en papel. Además, la característica de seguridad se puede añadir en forma de un polvo a una tinta de impresión, tal que la tinta de impresión es aplicada en un paso subsiguiente sobre el sustrato de documento de valor. También es posible aplicar la tinta de impresión sobre un elemento de lámina aplicado sobre el sustrato de documento de valor. En el caso del elemento de lámina se puede tratar, por ejemplo de un elemento de lámina en forma de tira o en forma de parche.

30 En lugar del término "sustancia característica", en algunos puntos de la descripción se elige simplemente el término "característica". La "sustancia característica luminiscente" se denomina también en la descripción como "componente luminiscente" o como "característica luminiscente".

35 La sustancia característica luminiscente a marcar se puede basar, en particular, en un sólido inorgánico que forma una matriz y está dopado con uno o varios metales de tierras raras o metales de transición.

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

45 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;

50 Perovskitas, incluyendo, entre otras, perovskita de itrio-aluminio, perovskita de lantano-galio; espinelas, incluyendo, entre otras, espinelas de zinc-aluminio, espinelas de magnesio-aluminio, espinelas de manganeso-hierro; u óxidos mixtos como, por ejemplo, ITO (óxido de indio-estaño);

55 oxihalogenuros y oxicalcogenuros, en particular, oxicloruros como, por ejemplo, oxicloruro de itrio, oxicloruro 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;

60 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, hidroxiapatita de calcio, fluorapatita de calcio, cloroapatita de calcio; o espodiositas, incluyendo, por ejemplo, espodiosita de calcio-flúor, espodiosita de calcio-cloro;

65 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.

Se prefiere que la sustancia característica luminiscente a marcar esté presente en forma de partículas luminiscentes que emiten en el espectro no visible, es decir, en el rango UV, NIR o IR (la abreviatura "UV" designa el término "ultravioleta", la abreviatura "NIR" designa el término "infrarrojo cercano", la abreviatura "IR" designa el término "infrarrojo"). 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  $\mu\text{m}$ , prefiriéndose especialmente como máximo un tamaño de grano de 20  $\mu\text{m}$ .

La presente invención se basa en la idea de proteger la sustancia característica luminiscente a marcar mediante un marcado forense propio, mediante el cual se pueden marcar, por ejemplo, diferentes lotes de producción, entregas, fabricantes o procesadores. El marcado puede estar compuesto por uno o varios marcadores o sustancias marcadoras luminiscentes con firma espectral diferenciable. Las sustancias marcadoras se añaden a la sustancia característica luminiscente a marcar en una cantidad tan pequeña que su detección no es posible mediante sensores habituales (en otras palabras, su detección macroscópica, en particular su detección mediante máquinas en el proceso de billetes) y las propiedades de la sustancia característica luminiscente a marcar no se ve afectada de forma relevante para la aplicación.

El porcentaje de marcador (es decir, de las partículas de marcador) se encuentra preferentemente en un rango del 0,1 al 10% en peso, de forma especialmente preferente en un rango del 1 al 5% en peso en relación con el peso total de la sustancia característica marcada.

Se prefiere que la densidad superficial nominal (es decir, la cantidad de partículas de marcador por unidad de superficie del documento de valor) de las partículas de marcador, cuyo tamaño es  $\geq 1 \mu\text{m}$ , en el documento de valor (por ejemplo, un billete) se encuentre en un rango de 10 a  $10^9$  partículas por centímetro cuadrado, prefiriéndose especialmente en un rango de 100 a  $10^5$  partículas por centímetro cuadrado. En función del método utilizado y de la configuración experimental, la cantidad de partículas de marcador detectable realmente en el documento de valor se puede desviar ligeramente (por ejemplo, en un factor 2) o también en gran medida (por ejemplo, en un factor 100) hacia abajo de la cantidad nominalmente contenida.

La detección del marcador en la etapa del uso de la sustancia característica marcada para proteger documentos de valor es posible únicamente mediante un procedimiento de análisis con resolución espacial, que sea adecuado para una resolución hasta la base de partículas individuales. De este modo se puede garantizar la diferenciableidad respecto a otras sustancias presentes en grandes cantidades en los materiales base de documentos de valor (por ejemplo, blanqueadores, aditivos, sustancias de relleno, sustancias del encolado). Por otro lado, de este modo se puede diferenciar el marcado forense de las impurezas.

Como marcador se utiliza una sustancia marcadora luminiscente, en particular un luminóforo, de forma que la detección del marcador puede tener lugar mediante la luminiscencia. Las técnicas de análisis que permiten un análisis de partículas individuales con resolución espacial son en este caso, en particular, la microscopia láser confocal o la microscopia multifotónica.

Además, se puede utilizar también una sustancia marcadora luminiscente con una fase o estructura cristalina específica o una composición química específica, de forma que sea posible una identificación, tanto en base a la luminiscencia de la sustancia marcadora, como también en base a la estructura y/o la composición química de la sustancia marcadora.

A continuación se describe algo más detalladamente el caso del marcado de una sustancia característica luminiscente mediante un marcador luminiscente. La detección del marcador luminiscente tiene lugar preferentemente mediante espectroscopia láser confocal.

Puesto que típicamente se parte de concentraciones muy bajas del marcador luminiscente en un sustrato de documento de valor también luminiscente (como mínimo, parcialmente), la detección de las partículas de marcador y su asignación inequívoca son la clave de la detección. La detección puede tener lugar en base a la aparición local (a continuación denominada "localización") de la señal y/o en base al uso de una o varias propiedades del marcador luminiscente, es decir, de las bandas de emisión, de las bandas de excitación y de la vida útil de la luminiscencia:

Localización: Puesto que el marcador está presente en forma de partículas (con un tamaño de grano (D99) preferente en un rango de 1 a 30  $\mu\text{m}$ ), la luminiscencia aparece concentrada localmente. Si se consigue una resolución de las partículas mediante detección microscópica con resolución espacial, se obtiene una señal clara para la identificación. En la aplicación, por ejemplo un documento de valor con un sustrato de papel, en el que está contenida la sustancia característica luminiscente marcada, las partículas de marcador son raras, es decir, están bien ocultas, y no afectan la sustancia característica luminiscente marcada en el caso de una detección macroscópica basada en medición de la luminiscencia. En este contexto es especialmente adecuada la detección del marcador mediante microscopia láser confocal o microscopia multifotónica, que presentan ambas una resolución espacial muy elevada y al mismo tiempo una resolución espectral.

Bandas de emisión: La forma de las bandas de emisión permite reconocer e identificar el marcador. Preferentemente, estas bandas destacan en comparación con la luminiscencia del fondo del sustrato de documento de valor y de los blanqueadores integrados o aplicados. Si las bandas de emisión son estrechas y claramente estructuradas en comparación con las otras luminiscencias que aparecen en el sustrato de documento de valor, entonces se facilita claramente el reconocimiento. Estas propiedades se pueden aprovechar para garantizar un proceso automatizado para detectar las partículas mediante una huella espectral. Por ejemplo, en el caso de la

microscopia láser confocal, el espectro de cada punto de imagen explorado se puede comparar con el espectro registrado del marcador. Si el marcador se eligió inteligentemente, el procedimiento proporciona de forma fiable la ubicación de la partícula y suprime el fondo y la luminiscencia extraña.

5 Bandas de excitación: También las bandas de excitación pueden estar presentes de forma estructurada. En este caso es de interés elegir el marcador de forma que las bandas de excitación se superpongan lo mejor posible con como mínimo una de las líneas láser de excitación disponibles. Si el marcador presenta varias bandas de excitación, para la excitación se elige preferentemente una banda, en la que el fondo y/o el blanqueador en el documento de valor no se excitan o solo se excitan ligeramente. Esto facilita la detección de las partículas de marcador en el caso de una base luminiscente.

10 Vida útil de la luminiscencia: Como parámetro adicional se puede utilizar la vida útil de la luminiscencia. Si se eligen, por ejemplo, marcadores fosforescentes (en particular con una vida útil > 10  $\mu$ s), la base se puede reducir también mediante un retraso de la detección en comparación con la excitación.

15 Las propiedades espectrales (es decir, las bandas de emisión y/o las bandas de excitación) del marcador luminiscente y de la sustancia característica luminiscente a marcar con el mismo no se superponen o se superponen lo menos posible. Esto se puede conseguir, por ejemplo, si el marcador emite en un rango espectral en el que la sustancia característica luminiscente marcada es invisible. Si las bandas de excitación tampoco presentan una superposición utilizable, entonces el marcador y la sustancia característica luminiscente marcada se pueden detectar por separado.

La invención se describe a continuación en relación con las figuras 1 a 5 mediante ejemplos de realización.

25 En las figuras muestran

la figura 1, la distribución aleatoria de tres partículas marcadoras que pertenecen todas a un único tipo de marcador, dentro de una sección de un sustrato de documento de valor, según un primer ejemplo de realización,

30 la figura 2, los espectros de emisión correspondientes a cada una de las tres partículas marcadoras mostradas en la figura 1, medidos mediante microscopia láser confocal,

la figura 3, la distribución aleatoria de tres partículas marcadoras que pertenecen respectivamente a otro tipo de marcador, dentro de una sección de un sustrato de documento de valor, según un segundo ejemplo de realización,

35 la figura 4, los espectros de emisión correspondientes a cada una de las tres partículas marcadoras mostradas en la figura 3, medidos mediante microscopia láser confocal,

40 la figura 5, los espectros XRD medidos mediante difracción de rayos X ( $\mu$ XRD) con resolución espacial en un documento de valor, según un tercer ejemplo de realización no conforme con la invención, de partículas de sustancia de relleno ( $\text{TiO}_2$ ), partículas características ( $\text{ZrO}_2$ ) y partículas marcadoras ( $\text{MoS}_2$ ).

<Ejemplo de realización 1>

45 Una sustancia característica luminiscente basada en pigmentos luminiscentes dopados con tierras raras se mezcló con un marcador específico, de forma que el porcentaje del marcador fue inferior al 5% en peso respecto al peso total de la sustancia característica luminiscente marcada. La sustancia característica responsable para la detección de la autenticidad emite en el rango espectral no visible, con una separación considerable del marcador. Como marcador se utilizaron pigmentos luminiscentes dopados con europio a base de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :Eu (la composición  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :Eu se abrevia a continuación con "YSA"). La sustancia característica y el marcador presentan propiedades espectrales disyuntas, es decir, que no se superponen. El tamaño de grano (D99) del marcador fue de 20  $\mu$ m. Partiendo de una masa de papel, en la que había sido integrada la sustancia característica marcada, se fabricó una hoja de papel en un formador de hojas. En un paso de trabajo independiente se valoró el documento como auténtico mediante la luminiscencia no visible de la sustancia característica. Una muestra del papel con unas dimensiones de 3cm x 3cm se analizó a continuación en una zona determinada mediante microscopia láser confocal (Plan-Apochromat 20x/0,8 M27; campo visual 0,75mm x 0,75 mm; longitud de onda de excitación: 458 nm; potencia máxima 17%).

50 La figura 1 muestra la zona de papel analizada espectroscópicamente con unas dimensiones de 0,75mm x 0,75mm. Los números de referencia 1, 2 y 3 designan tres partículas marcadoras del marcador YSA. En el punto con el número de referencia 4 se registró la luminiscencia de fondo.

55 Los espectros de emisión correspondientes respectivamente a las partículas marcadoras 1, 2 y 3 y el fondo 4 se muestran en la figura 2. Las partículas marcadoras de YSA individuales se identifican claramente de forma espectral en comparación con la estructura de papel (es decir, el fondo 4). Además, la intensidad de la partícula individual es lo suficientemente fuerte como para una resolución de espectros.

65

## &lt;Ejemplo de realización 2&gt;

Este ejemplo de realización ilustra la posibilidad de identificar un marcador específico a partir de una mezcla de marcadores diferentes. Para ello se integraron en un papel tres tipos de marcadores diferentes con una concentración de respectivamente 0,25% en peso y adicionalmente partículas de sustancia de relleno ( $\text{BaSO}_4$ ). Las condiciones del estudio fueron idénticas con las condiciones anteriormente descritas en el ejemplo de realización 1.

La figura 3 muestra la zona de papel analizada espectroscópicamente con unas dimensiones de 0,75mm x 0,75mm. Los números de referencia 5, 7 y 8 designan tres partículas marcadoras que pertenecen respectivamente a un tipo de marcador diferente. El número de referencia 6 designa una partícula de sustancia de relleno  $\text{BaSO}_4$  del papel.

Los espectros de emisión correspondientes respectivamente a las partículas marcadoras 5, 7 y 8 y la partícula de sustancia de relleno 6 se muestran en la figura 4. En la figura se observa que las partículas se pueden diferenciar mediante microscopia láser confocal y asignarse inequívocamente mediante la forma de los espectros.

## &lt;Ejemplo de realización 3 (no conforme con la invención)&gt;

Este ejemplo de realización muestra una realización no conforme con la invención con la ayuda de partículas marcadoras no luminiscentes.

Las estructuras de análisis  $\mu\text{XRD}$  con una resolución en un rango de varios micrómetros o varios cientos de nanómetros, lo que es suficiente para una detección de partículas individuales, se conocen en el estado de la técnica.

El marcado de una sustancia característica luminiscente con la ayuda de un patrón XRD se puede realizar mezclando una sustancia marcadora que se diferencia claramente en todo el patrón XRD, o incluso únicamente en una línea prominente, de la sustancia característica. Puesto que dentro del sustrato de documento de valor se pueden encontrar aditivos o sustancias de relleno distribuidos finalmente, es ventajoso que la sustancia marcadora se diferencie claramente, como mínimo, en una línea prominente del patrón XRD, de los aditivos o sustancias de relleno.

En el ejemplo de realización se marcó una sustancia característica luminiscente basada en  $\text{ZrO}_2$  con la ayuda de partículas de  $\text{MoS}_2$  como sustancia marcadora y se integró en un papel. En la masa de papel se encontraba  $\text{TiO}_2$  finamente distribuido en forma cristalina (forma de anatasa o rutilo). En la figura 5 se muestran los patrones XRD de las diferentes sustancias.

Las dos modificaciones de  $\text{TiO}_2$  presentes en el papel representan un fondo que no se puede eliminar por completo, incluso en caso de elevada resolución espacial. Tanto la sustancia característica  $\text{ZrO}_2$  como también la sustancia marcadora  $\text{MoS}_2$  presentan una firma XRD claramente diferenciable del fondo.

Mediante registro con elevada resolución espacial se puede registrar la firma XRD de la sustancia marcadora sin perturbación por parte de la sustancia característica  $\text{ZrO}_2$ , no obstante, con un fondo débil del  $\text{TiO}_2$ . En el presente caso, la detección del marcador y, por tanto, de la autenticidad de la sustancia característica, podría realizarse también mediante tan solo la detección de la línea principal a aprox.  $14^\circ$ .

## &lt;Ejemplo de realización 4 (no conforme con la invención)&gt;

Este ejemplo de realización muestra una realización no conforme con la invención con la ayuda de partículas marcadoras no luminiscentes, mediante el uso de la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX) o el análisis de fluorescencia de rayos X con resolución espacial ( $\mu\text{XRF}$ ).

El marcador contiene específicamente elementos químicos que en la aplicación final (es decir, en el documento de valor) habitualmente y en particular, no aparecen juntos. Esta sustancia marcadora se mezcla con la sustancia característica luminiscente. Mediante fluorescencia de rayos X se determina la composición química en la partícula individual en la aplicación final. Como resultado positivo es válida la colocalización de los elementos marcadores, es decir, la detección conjunta de los elementos del marcador en el mismo lugar.

En el caso de la fluorescencia de rayos X se ionizan átomos mediante una radiación de excitación (radiación de rayos X o rayos de electrones). El punto defectuoso es ocupado por un electrón que proviene de un nivel superior. Durante este proceso se genera una radiación de rayos X característica para el elemento químico, que se detecta con resolución energética.

Como técnica de análisis específica del elemento se puede utilizar la fluorescencia de rayos X, incluso hasta la detección de partículas individuales. Técnicamente se ponen en práctica principalmente dos procedimientos. En el primer procedimiento se activa una fluorescencia de rayos X mediante radiación de rayos X (XRF, resolución en el rango de los  $\mu\text{m}$ ), en el segundo procedimiento, mediante radiación de electrones en el microscopio electrónico de

barrido (EDX, resolución en el rango submicrométrico). En ambas tecnologías se pretende lograr un análisis elemental con resolución espacial en base al espectro de fluorescencia de rayos X de los elementos en el rango de medición. A continuación se describe a modo de ejemplo una aplicación de marcador mediante XRF con resolución espacial: La sustancia marcadora es un compuesto químico (por ejemplo, óxidos elementales) de elementos adecuados, que puede estar presente también en forma de una mezcla de diferentes estequiometrías. Para lograr una función marcadora, se utilizan combinaciones de elementos que no aparezcan en el documento de valor (en particular, en el sustrato) ni en la sustancia característica de ningún modo o a lo sumo como traza en forma de una impureza química. Los elementos que están presentes típicamente en un documento de valor pueden estar contenidos en la sustancia marcadora pero no cargan la información que se utiliza para valorar el marcador.

Elementos típicos que están presentes en un documento de valor y de los cuales se debe distinguir un sistema marcador son:

C, H, O (presentes en fibras de papel orgánicas), Ca (presente en CaCO<sub>3</sub>, pigmentos blancos), Ba, Ti, S (presentes en las sustancias de relleno TiO<sub>2</sub> y BaSO<sub>4</sub>), Al, Si (presentes en caolinitas, sustancias de relleno).

Los elementos adecuados se seleccionan del grupo siguiente:

P, Cu, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Ta, W, Au, Bi.

Se prefieren especialmente los elementos del grupo siguiente:

Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Br, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn.

Para hacer posible una detección fiable, preferentemente se combinan como mínimo dos elementos para formar una sustancia que pueda integrarse de forma estable y cuyas bandas de fluorescencia de rayos X se encuentren claramente separadas y/o estrechamente contiguas en el rango espectral observado. Las bandas superpuestas son posibles, pero no preferentes.

La siguiente tabla 1 resume la ubicación espectral de las bandas de fluorescencia de rayos X K $\alpha$ , K $\beta$ , L $\alpha$ , L $\beta$ , L $\gamma$  (expresadas en su energía característica en keV) de los elementos mencionados. Los elementos especialmente adecuados se destacan mediante el símbolo “\*” detrás del símbolo del elemento en la columna 2.

Tabla 1

Número atómico	Símbolo	Elemento	K $\alpha$ (keV)	K $\beta$ (keV)	L $\alpha$ (keV)	L $\beta$ (keV)	L $\gamma$ (keV)
1	H	Hidrógeno	--	--	--	--	--
6	C	Carbono	0,282	-	-	-	-
7	N	Nitrógeno	0,392	-	-	-	-
8	O	Oxígeno	0,526	-	-	-	-
13	Al	Aluminio	1,49	1,55	-	-	-
14	Si	Silicio	1,74	1,83	-	-	-
15	P	Fósforo	2,02	2,14	-	-	-
16	S	Azufre	2,31	2,46	-	-	-
20	Ca	Calcio	3,69	4,01	0,34	-	-
22	Ti	Titanio	4,51	4,93	0,45	0,46	
25	Mn *	Manganeso	5,90	6,49	0,64	0,65	
26	Fe *	Hierro	6,40	7,06	0,70	0,72	
29	Cu *	Cobre	8,04	8,90	0,93	0,95	
30	Zn *	Zinc	8,63	9,57	1,01	1,03	
31	Ga *	Galio	9,24	10,26	1,10	1,12	
32	G *	Germanio	9,88	10,98	1,19	1,21	
35	Br *	Bromo	11,91	13,30	1,48	1,53	
38	Sr *	Estroncio	14,15	15,85	1,81	1,87	
39	Y *	Itrio	14,95	16,74	1,92	2,00	
40	Zr *	Circonio	15,77	17,68	2,04	2,12	2,30
41	Nb *	Niobio	16,61	18,64	2,17	2,26	2,46
42	Mo *	Molibdeno	17,48	19,63	2,29	2,40	2,62
47	Ag *	Plata	22,16	24,96	2,98	3,16	3,52
49	In *	Indio	24,21	27,30	3,29	3,49	3,92
50	Sn *	Estaño	25,27	28,5	3,44	3,66	4,13
56	Ba	Bario	32,19	36,4	4,47	4,83	5,53
72	Hf	Hafnio	55,76	63,21	7,89	9,02	10,5
73	Ta	Tantalio	57,52	65,21	8,14	9,34	10,9
74	W	Tungsteno	59,31	67,23	8,39	9,67	11,3
79	Au	Oro	68,79	77,97	9,70	11,4413,4	
83	Bi	Bismuto	77,10	87,34	10,8413		

Ejemplo 1: Papel cargado con TiO<sub>2</sub>, SrSnO<sub>3</sub> como marcador, medición mediante XRF

5 Durante la fabricación del papel se integra la sustancia característica que incluye un 2% en peso de sustancia marcadora. La concentración nominal de la sustancia característica en el papel durante la fabricación del papel es del 0,5% en peso.

10 Como sustancia marcadora se eligió SrSnO<sub>3</sub>, como sustancia de relleno TiO<sub>2</sub>. Para una energía de excitación de 45 keV en el rango de energía de emisión de 10 keV a 40 keV, la técnica de análisis XRF proporciona claramente las señales de los elementos Sr y Sn (véase tabla 2).

Tabla 2

Elemento	Línea	Energía (keV)	Señal (conteo)	Comentario
Estroncio (Sr)	K $\alpha$	14,15	3518	
	K $\beta$	15,85	530	
Estaño (Sn)	K $\alpha$	25,27	1320	
	K $\beta$	28,5	231	
Titanio (Ti)	K $\alpha$	4,51	--	fuera del rango de medición
	K $\beta$	4,93	--	
Fondo (por ejemplo, fibras de papel, sustancias de relleno desconocidas)		Anchura, máximo para 20,61	124	Valor máximo del fondo

15 En el ejemplo 1, las líneas del marcador se separan considerablemente: mientras el elemento Sr emite fluorescencia de rayos X principalmente entre 14 y 16 keV, el elemento Sn muestra su emisión máxima en un rango de energía considerablemente superior (25 a 29 keV).

20 Ejemplo 2: Papel con impresión cargado con BaSO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, tal que la impresión contiene CaCO<sub>3</sub>, una sustancia característica de composición desconocida y un marcador; en el sustrato de papel está presente una segunda sustancia característica cualquiera, tal que se utiliza CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como marcador de un primer lote y SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como marcador de un segundo lote; la medición tuvo lugar mediante aplicación de XRF con resolución espacial.

25 Durante la fabricación del papel se mezcla la característica de seguridad de dos lotes, tal que están contenidos un 5% en peso de la sustancia marcadora CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivamente. La concentración nominal de la característica mezclada en el papel durante la fabricación del papel es del 0,1% en peso. Adicionalmente se sabe que también en la tinta de impresión se ha integrado una característica con marcador. Para el análisis se plantea la cuestión de si el lote mezclado ya se ha utilizado en la presente muestra de ensayo.

30 La autenticidad del documento de valor se demuestra inequívocamente a través de los elementos de seguridad. Las propiedades de la impresión se pueden ignorar en este cuestionamiento. Una zona no impresa del documento de valor se analiza en diez puntos en busca de partículas. Se encuentran siete partículas relevantes y se determina su composición elemental. Adicionalmente se encuentran partículas de sustancias de relleno BaSO<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>. Para tres partículas se detecta la colocalización de Cu y Ga, para tres otras la colocalización de Sr y Ga. Otra partícula contiene Sr y Mo como elementos.

35 A partir del resultado se puede deducir que ya se ha utilizado una mezcla de los lotes conocidos (marcados con SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CuGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Puesto que el elemento Mo no es típico en la aplicación de billetes, este elemento podría asignarse a otro marcador, por ejemplo, SrMoO<sub>4</sub>.

40 Las líneas de los elementos mencionados que aparecen en el rango de energía entre 4 keV y 20 keV se destacan en la tabla 3 siguiente mediante el símbolo "\*" detrás del valor numérico.

Tabla 3

Elemento	K $\alpha$ (keV)	K $\beta$ (keV)	L $\alpha$ (keV)	L $\beta$ (keV)	L $\gamma$ (keV)
Estroncio Sr	14,15*	15,85*	1,81	1,87	
Cobre Cu	8,04*	8,90*	0,93	0,95	
Galio Ga	9,24*	10,26*	1,10	1,12	
Molibdeno Mo	17,48*	19,63*	2,29	2,40	2,62
Calcio Ca	3,69*	4,01*	0,34	-	-
Titanio Ti	4,51*	4,93*	0,45	0,46	
Bario Ba	32,19	36,4	4,47*	4,83*	5,53*



Ejemplo 3: Papel cargado con  $TiO_2$ , con una mezcla de  $Bi_2W_2O_9$ ,  $Bi_2W_3O_{12}$  y  $BiW_2O_6$  como marcadores; medición mediante XRF

5 Durante la fabricación del papel se integra la característica de seguridad que incluye un 2% en peso de sustancia marcadora. La concentración nominal de la característica en el papel durante la fabricación del papel es del 1% en peso.

10 Como sustancia marcadora sirve una mezcla de  $Bi_2W_2O_9$ ,  $Bi_2W_3O_{12}$  y  $BiW_2O_6$ , como sustancia de relleno sirve  $TiO_2$ . La mezcla marcadora contiene partículas con diferentes relaciones de mezcla Bi/W. Dichas mezclas de estequiometrías diferentes se pueden generar también, por ejemplo, en una fabricación menos definida de los compuestos mencionados. Para una energía de excitación de 45 keV en el rango de energía de emisión hasta 12 keV, la técnica de análisis XRF proporciona información suficiente para separar las sustancias de relleno del marcador, aunque las bandas de fluorescencia de rayos X del marcados se encuentren cercanas entre sí.

15 Las líneas de los elementos mencionados que aparecen en el rango de energía entre 6 keV y 20 keV están destacadas.

Tabla 4

Elemento	$K\alpha$ (keV)	$K\beta$ (keV)	$L\alpha$ (keV)	$L\beta$ (keV)	$L\gamma$ (keV)
Wolframio W	59,31	67,23	8,39*	9,67*	11,3*
Bismuto Bi	77,10	87,34	10,8413*	13,02*	15,24*
Titanio Ti	4,51	4,93	0,45	0,46	

20

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para marcar una sustancia característica luminiscente presente, en particular, en forma de polvo, con, como mínimo, un marcador (1, 2, 3) luminiscente, tal que la sustancia característica luminiscente es adecuada para la autenticación de documentos de valor, que comprende el paso de la mezcla de la sustancia característica luminiscente con una pequeña cantidad del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente presente en forma de partículas, de forma que la detectabilidad e identificabilidad macroscópica de la sustancia característica luminiscente no se ve afectada por el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente solo se puede detectar en un documento de valor que presenta una característica de seguridad que contiene la sustancia característica luminiscente marcada mediante un procedimiento de análisis con resolución espacial que es adecuado para una resolución hasta el nivel de partículas individuales, tal que las propiedades espectrales, es decir, las bandas de emisión y/o bandas de excitación del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y de la sustancia característica luminiscente marcada con el mismo no se superponen o lo hacen lo menos posible, de forma que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y la sustancia característica luminiscente se pueden detectar por separado y tal que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente se puede reconocer e identificarse en base a la forma de las bandas de emisión.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, tal que el porcentaje de marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) se encuentra en un rango del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 1 al 5% en peso, en relación con el peso total de la sustancia característica marcada.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, tal que la emisión del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente aparece en un rango de longitudes de onda espectrales diferente en comparación con la emisión de la sustancia característica luminiscente marcada.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, tal que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente se excita en un rango de longitudes de onda espectrales diferente al de la sustancia característica luminiscente marcada.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, tal que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y la sustancia característica luminiscente marcada presentan respectivamente una vida útil de la luminiscencia diferente.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, tal que el tamaño de grano (D99) del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) se encuentra en un rango de 1 a 30  $\mu\text{m}$ .
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, tal que el procedimiento de análisis con resolución espacial es una microscopia láser confocal o una microscopia multifotónica.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, tal que el procedimiento de análisis con resolución espacial se elige del grupo compuesto por difracción de rayos X con resolución espacial, efecto Raman con resolución espacial, espectroscopia de rayos X por energía dispersiva y análisis de fluorescencia de rayos X con resolución espacial.
9. Característica de seguridad para proteger documentos de valor, que comprende una sustancia característica luminiscente marcada, que se obtiene mezclando la sustancia característica luminiscente presente, en particular, en forma de polvo, adecuada para la autenticación de documentos de valor, con una cantidad pequeña de un marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente presente en forma de partículas, de forma que la detectabilidad e identificabilidad macroscópicas de la sustancia característica luminiscente no se ve afectada por el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente solo se puede detectar en un documento de valor que presenta una característica de seguridad mediante un procedimiento de análisis con resolución espacial que es adecuado para una resolución hasta el nivel de partículas, y tal que las propiedades espectrales, es decir, las bandas de emisión y/o bandas de excitación del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y de la sustancia característica luminiscente marcada con el mismo no se superponen o lo hacen lo menos posible, de forma que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y la sustancia característica luminiscente se pueden detectar por separado y tal que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente se puede reconocer e identificar en base a la forma de las bandas de emisión.
10. Característica de seguridad, según la reivindicación 9, tal que el porcentaje del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) se encuentra en un rango del 0,1 al 10% en peso, preferentemente del 1 al 5% en peso en relación con el peso total de la sustancia característica marcada.
11. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, tal que la emisión del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente aparece en otro rango de longitud de onda espectral en comparación con la emisión de la sustancia característica luminiscente marcada.

12. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, tal que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente se excita en un rango de longitudes de onda espectrales diferente que la sustancia característica luminiscente marcada.
- 5 13. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, tal que el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) luminiscente y la sustancia característica luminiscente marcada presentan respectivamente una vida útil de la luminiscencia diferente.
- 10 14. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, tal que el tamaño de grano (D99) del marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) se encuentra en un rango de 1 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 15 15. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, tal que el procedimiento de análisis con resolución espacial es una microscopía láser confocal o una microscopía multifotónica.
- 15 16. Característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, tal que el procedimiento de análisis con resolución espacial se elige del grupo compuesto por difracción de rayos X con resolución espacial, efecto Raman con resolución espacial, espectroscopia de rayos X por energía dispersiva y análisis de fluorescencia de rayos X con resolución espacial.
- 20 17. Documento de valor, en particular un billete, con una característica de seguridad, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16.
- 25 18. Procedimiento para comprobar el origen del documento de valor, según la reivindicación 17, que comprende el paso de detectar el marcador (1, 2, 3, 5, 7, 8) mediante un procedimiento de análisis con resolución espacial, que es adecuado para una resolución hasta el nivel de partículas individuales.

FIG 1

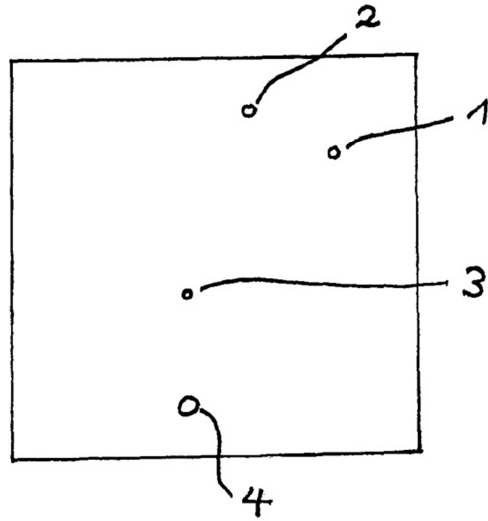


FIG 2

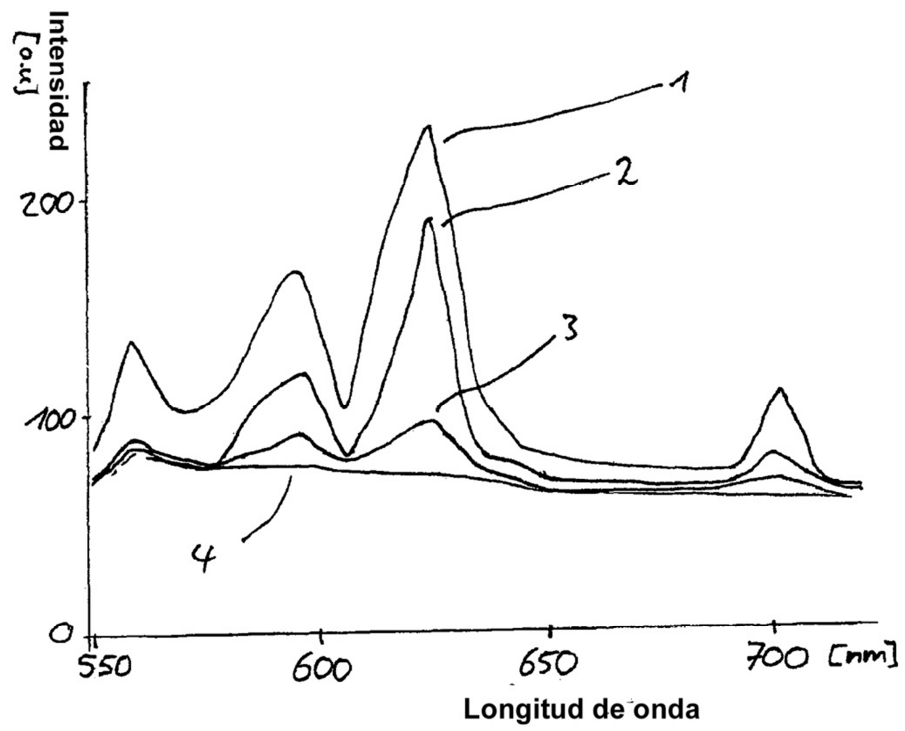


FIG 3

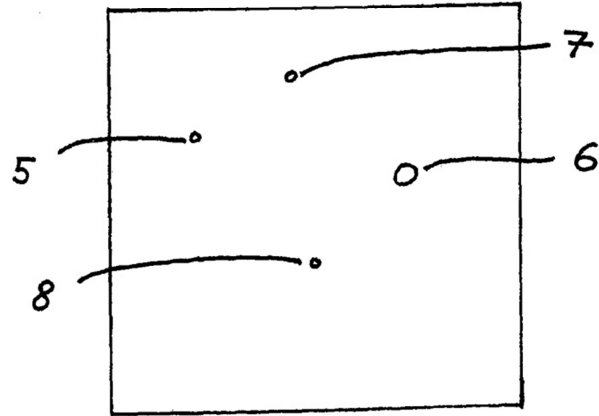
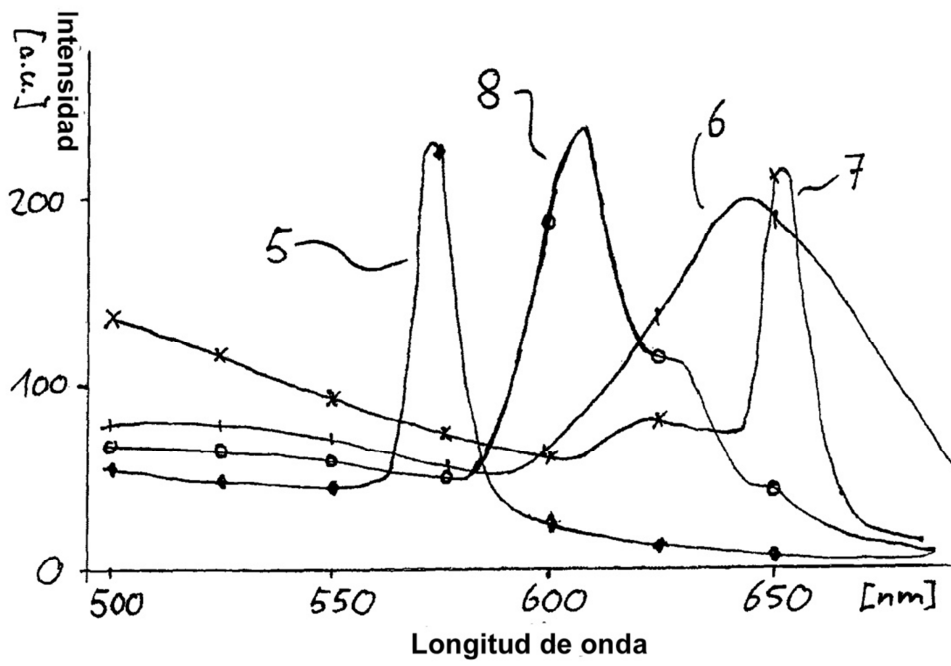
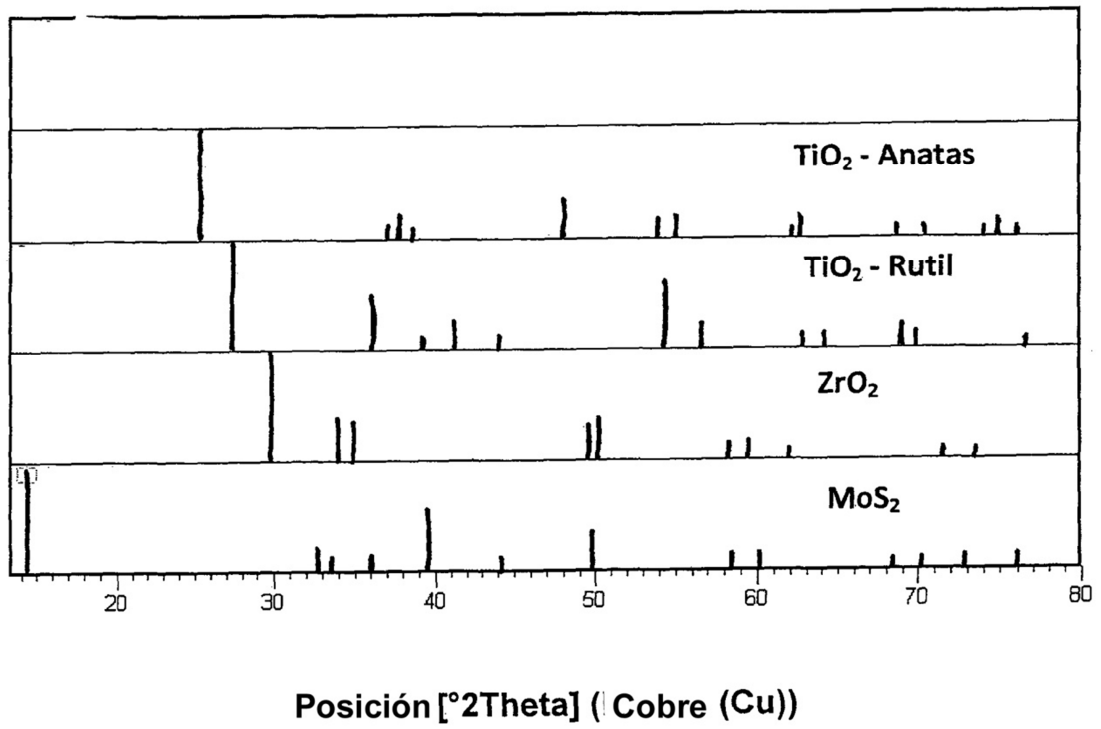


FIG 4



**FIG 5**

Lista de reflexiones



**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**

- WO 9938701 A
  - EP 0927749 A1
  - FR 2866460 A1
  - WO 2004028825 A2
  - WO 2006066431 A1
  - WO 8103507 A1
  - EP 0966504 B1
  - WO 2011084663 A2
  - DE 19804021 A1
  - DE 10111116 A1
- 10