



(11) **EP 3 049 253 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.02.2018 Patentblatt 2018/08

(21) Anmeldenummer: **14777522.5**

(22) Anmeldetag: **29.09.2014**

(51) Int Cl.:
B42D 25/30 ^(2014.01) **B42D 25/29** ^(2014.01)
B42D 25/378 ^(2014.01) **G07D 7/12** ^(2016.01)
G07D 7/04 ^(2016.01) **G07D 7/06** ^(2006.01)
G07D 7/202 ^(2016.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/002643

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/043761 (02.04.2015 Gazette 2015/13)

(54) **WERTDOKUMENT UND VERFAHREN ZUR ÜBERPRÜFUNG DES VORLIEGENS DESSELBEN**
VALUE DOCUMENT AND METHOD FOR VERIFICATION OF THE PRESENCE THEREOF
DOCUMENT DE VALEUR ET PROCÉDÉ POUR EN VÉRIFIER L'EXISTENCE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **27.09.2013 DE 102013016134**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.2016 Patentblatt 2016/31

(73) Patentinhaber: **Giesecke+Devrient Currency
Technology GmbH
81677 München (DE)**

(72) Erfinder: **KECHT, Johann
81677 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A2- 1 826 730 WO-A2-2006/053685
DE-A1-102004 027 416 DE-A1-102005 019 980
DE-A1-102005 047 609 US-A- 4 863 783**

EP 3 049 253 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Wertdokument wie eine Banknote und ein Verfahren zum Überprüfen des Vorliegens desselben.

[0002] Die Echtheitssicherung von Wertdokumenten mittels lumineszierender Substanzen ist seit langem bekannt. Bevorzugt werden mit Seltenerdmetallen dotierte Wirtsgitter eingesetzt, wobei durch geeignete Abstimmung von Seltenerdmetall und Wirtsgitter die Absorptions- und Emissionsbereiche in einem breiten Bereich variiert werden können. Auch die Verwendung magnetischer und elektrisch leitfähiger Materialien zur Echtheitssicherung ist an sich bekannt. Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit und Lumineszenzemission sind durch im Handel verfügbare Messgeräte maschinell nachweisbar, Lumineszenz bei Emission im sichtbaren Bereich in ausreichender Intensität auch visuell.

[0003] Praktisch ebenso alt wie die Echtheitssicherung von Wertdokumenten ist die Problematik der Fälschung der Echtheitsmerkmale der Wertdokumente. Die Fälschungssicherheit kann beispielsweise dadurch erhöht werden, dass nicht nur ein Merkmalsstoff, sondern mehrere Merkmalsstoffe in Kombination verwendet werden, beispielsweise ein lumineszierender Stoff und ein magnetischer Stoff, oder ein lumineszierender Stoff und ein die Lumineszenzeigenschaften beeinflussender Stoff. Die DE 10 2005 047 609 A1 beschreibt Merkmalsstoffe zur Echtheitssicherung von Wertdokumenten, die einen Lumineszenzstoff und mindestens einen weiteren Stoff, der bevorzugt magnetisch oder elektrisch leitfähig ist, enthalten. Der Lumineszenzstoff liegt in Partikelform vor und wird von einer aus Nanopartikeln gebildeten Hülle umgeben. Die Eigenschaften des Merkmalsstoffes ergeben sich aus dem Zusammenwirken der Lumineszenzemissionseigenschaften des Lumineszenzstoffes und der Eigenschaften der Nanopartikel. Das Patentdokument EP 1 826 730 A2 offenbart ein Wertdokument mit lumineszierenden, partikulären Agglomeraten, die unterschiedliche Wellenlänge emittiert.

[0004] Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein mit Bezug auf die Fälschungssicherheit verbessertes Wertdokument sowie ein Verfahren zum Überprüfen des Vorliegens desselben bereitzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung**[0005]**

1. (Erster Aspekt der Erfindung) Wertdokument umfassend partikuläre Agglomerate, nach Anspruch 1.
2. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach Absatz 1, wobei die für die Nachweisbarkeit des ersten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete spektroskopische Methode und die für die Nachweisbarkeit des zweiten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete spektroskopische Methode identisch sind, wobei vorzugsweise die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Radiowellen-, Mikrowellen-, Terahertz- oder Infrarotstrahlung ist.
3. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach Absatz 2, wobei die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der ersten homogenen Phase mit der Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der zweiten homogenen Phase identisch ist.
4. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach Absatz 1, wobei die für die Nachweisbarkeit des ersten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete erste spektroskopische Methode und die für die Nachweisbarkeit des zweiten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete zweite spektroskopische Methode unterschiedlich sind, wobei vorzugsweise die anregende elektromagnetische Strahlung der ersten spektroskopischen Methode und die anregende elektromagnetische Strahlung der zweiten spektroskopischen Methode von den vier folgenden Strahlungsarten Radiowellen-, Mikrowellen-, Terahertz- und Infrarotstrahlung gewählt sind, mit der Maßgabe, dass die Art der anregenden elektromagnetischen Strahlung der ersten spektroskopischen Methode anders als die Art der anregenden elektromagnetischen Strahlung der zweiten spektroskopischen Methode ist.
5. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach Absatz 4, wobei die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der ersten homogenen Phase anders als die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der zweiten homogenen Phase ist.
6. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach einem der Absätze 1 bis 5, wobei die Agglomerate von der Gruppe bestehend aus Kern/Hülle-Teilchen, Partikelagglomeraten, verkapselten Partikelagglomeraten und von Nanopartikeln umhüllten Partikeln gewählt sind.
Eine bevorzugte Kombination stellen Partikelagglomerate mit einer ersten homogenen Phase, die mittels einer SER-Spektroskopie nachweisbar ist, und einer zweiten homogenen Phase, die mittels einer SER-Spektroskopie nachweisbar ist, dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Infrarotstrahlung ist.

lung ist.

Eine weitere bevorzugte Kombination stellen verkapselte Partikelagglomerate mit einer ersten homogenen Phase, die mittels einer SER-Spektroskopie nachweisbar ist, und einer zweiten homogenen Phase, die mittels einer SER-Spektroskopie nachweisbar ist, dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Infrarotstrahlung ist.

Eine weitere bevorzugte Kombination stellen Partikelagglomerate mit einer ersten homogenen Phase, die mittels einer SER-Spektroskopie nachweisbar ist, und einer zweiten homogenen Phase, die mittels einer SEIRA-Spektroskopie nachweisbar ist, dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Infrarotstrahlung ist.

Weitere bevorzugte Kombinationen sind Partikelagglomerate mit einer ersten homogenen Phase, die mittels einer SER-Spektroskopie nachweisbar ist, und einer zweiten homogenen Phase, die mittels Kernspinresonanzspektroskopie oder mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie oder mittels Kernquadrupolresonanzspektroskopie nachweisbar ist. Insbesondere ist im Falle der SER-Spektroskopie die anregende Strahlung Infrarotstrahlung, im Falle der Kernspinresonanzspektroskopie oder Kernquadrupolresonanzspektroskopie die anregende Strahlung im Radiowellenlängenbereich, im Falle der Elektronenspinresonanzspektroskopie die anregende Strahlung im Radiobis Mikrowellenlängenbereich.

7. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach einem der Absätze 1 bis 6, wobei die partikulären Agglomerate eine Korngröße D99 in einem Bereich von 1 Mikrometer bis 100 Mikrometer, bevorzugt 5 Mikrometer bis 30 Mikrometer, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 Mikrometer bis 20 Mikrometer, aufweisen.

8. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach einem der Absätze 1 bis 7, wobei zusätzlich zu den partikulären Agglomeraten eine nicht-korrelierende Korrekturkomponente in einheitlicher Konzentration in das Wertdokument ein- oder aufgebracht ist, die bei einer bestimmten Emissionswellenlänge luminesziert oder separat mit einer der spektroskopischen Methoden nachweisbar ist.

9. (Zweiter Aspekt der Erfindung) Verfahren nach Anspruch 9 zur Überprüfung des Vorliegens bzw. der Echtheit eines Wertdokuments nach einem der Absätze 1 bis 8.

13. (Bevorzugte Ausgestaltung) Verfahren nach Absatz 9 wobei die Messwerte für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührenden, der jeweiligen spektroskopischen Methode zugrunde liegenden ersten Messsignal-Intensitäten und zweiten Messsignal-Intensitäten in einem Zwischenschritt in korrigierte Messwerte umgerechnet werden. Insbesondere werden dazu weitere Messwerte einer in einheitlicher Konzentration in das Wertdokument eingebrachten, nicht-korrelierenden Korrekturkomponente, die bei einer bestimmten Emissionswellenlänge luminesziert oder separat mit einer der spektroskopischen Methoden nachweisbar ist, verwendet.

14. (Bevorzugte Ausgestaltung) Verfahren nach Absatz 9 wobei nur diejenigen Messwerte für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührenden, der jeweiligen spektroskopischen Methode zugrunde liegenden ersten Messsignal-Intensitäten und zweiten Messsignal-Intensitäten für die Echtheitsbestimmung herangezogen werden, die jeweils innerhalb eines bestimmten Wertebereiches, insbesondere oberhalb eines bestimmten Schwellenwerts liegen.

[0006] Gemäß einer Ausführungsform werden auch die Messwerte von Orten in unmittelbarer Nachbarschaft der Messwerte unterhalb des bestimmten Schwellenwerts nicht für die Echtheitsbestimmung herangezogen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0007] Wertdokumente im Rahmen der Erfindung sind Gegenstände wie Banknoten, Schecks, Aktien, Wertmarken, Ausweise, Pässe, Kreditkarten, Urkunden und andere Dokumente, Etiketten, Siegel, und zu sichernde Gegenstände wie beispielsweise CDs, Verpackungen und ähnliches. Das bevorzugte Anwendungsgebiet sind Banknoten, die insbesondere auf einem Papiersubstrat beruhen.

[0008] Lumineszierende Stoffe werden standardmäßig zur Absicherung von Banknoten eingesetzt. Im Falle eines lumineszierenden Echtheitsmerkmals bzw. Sicherheitsmerkmals, das z.B. an verschiedenen Stellen im Papier einer Banknote eingebracht ist, unterliegen die Lumineszenzsignale des Merkmals an den verschiedenen Stellen natürlicherweise gewissen Schwankungen.

[0009] Neben Echtheitsmerkmalen auf Basis lumineszierender Stoffe existieren weitere, auf nicht-lumineszierenden Stoffen basierende Echtheitsmerkmale, die mittels spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden können. Spektroskopiearten lassen sich z.B. nach der Anregungsenergie der elektromagnetischen Strahlung unterteilen. So beruht

die Kernresonanzspektroskopie (NMR) auf einer anregenden elektromagnetischen Strahlung mit einer Wellenlänge in einem Bereich von 1 m bis 100 m, d.h. Radiowellen. Die Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) beruht auf einer anregenden elektromagnetischen Strahlung mit einer Wellenlänge in einem Bereich von 1 cm bis 1 m. Die Mikrowellenspektroskopie beruht auf einer anregenden elektromagnetischen Strahlung mit einer Wellenlänge in einem Bereich von 1 mm bis 10 cm. Die Submillimeterwellenspektroskopie beruht auf einer anregenden elektromagnetischen Strahlung mit einer Wellenlänge in einem Bereich von 100 μm bis 1 mm (auch unter dem Namen Terahertzstrahlung bekannt). Die Schwingungsspektroskopie, insbesondere die Ramanspektroskopie, weiter im Besonderen die SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie oder die SERR(Surface Enhanced Resonant Raman)-Spektroskopie, beruht insbesondere auf einer anregenden elektromagnetischen Strahlung mit einer Wellenlänge in einem Bereich von 200 nm bis 3 μm , bevorzugt in einem Bereich von 780 nm bis 3 μm , d.h. nahe Infrarotstrahlung. Die Infrarotspektroskopie, insbesondere SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption), beruht auf einer anregenden Wellenlänge im Bereich von 800 nm bis 1 mm, bevorzugt 3 μm bis 1 mm, d.h. mittlere und ferne Infrarotstrahlung.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass eine gezielte Erzeugung von gemischten, partikulären Agglomeraten aus einem ersten nicht-lumineszierenden Stoff einerseits und einem zweiten nicht-lumineszierenden Stoff andererseits, die jeweils spektroskopisch nachweisbar sind, die Wirkung einer statistischen Korrelation der Intensitätsschwankungen der Messsignalintensitäten beider Stoffe zur Folge hat. Auf diese Weise ist es möglich, die erfindungsgemäßen Proben durch Auswerten der agglomeratbedingten Signalkorrelation von nicht-korrelierenden Echtheitsmerkmalen zu unterscheiden. Nicht-korrelierende Echtheitsmerkmale sind insbesondere die Gemische zweier verschiedener nicht-lumineszierender, spektroskopisch nachweisbarer Stoffe, die jeweils unbehandelt und pulverförmig sind.

[0011] Mit anderen Worten, es ist das grundlegende Prinzip der vorliegenden Erfindung, dass zwei oder mehr Stoffe mit unterschiedlichen messbaren Eigenschaften in einem einzelnen Partikel vereint werden. Hierdurch werden die relativen Intensitäten der Messsignale miteinander gekoppelt, sodass auf solchen Partikeln basierende Sicherheitsmerkmale z.B. von einer einfachen Mischung der Einzelpartikel der zwei oder mehr Stoffe unterschieden werden können.

[0012] Die Nutzung des obigen Effekts führt zu einer Erhöhung der Fälschungssicherheit, weil nicht-korrelierende Merkmalssignale als "unecht" erkannt werden können. Darüber hinaus lässt sich die Anzahl der möglichen Codierungen erhöhen. So können aus einer Codierung, die zwei einzelne nicht-lumineszierende Merkmalsstoffe A und B und einen lumineszierenden oder nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff C enthält, mittels einer gezielten partikulären Agglomeration von jeweils zwei bzw. drei der Merkmalsstoffe zusätzlich die vier unterscheidbaren Varianten (A+B),C / A,(B+C) / (A+C),B / (A+B+C) generiert werden, wobei die Signale der Stoffe innerhalb einer Klammer jeweils miteinander korrelieren.

[0013] Die erfindungsgemäßen partikulären Agglomerate beinhalten jeweils mindestens zwei unterschiedliche feste homogene Phasen, wobei die erste feste homogene Phase auf einem ersten nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoff (hierin auch als "erster nicht-lumineszierender Merkmalsstoff" bezeichnet) beruht und die zweite feste homogene Phase auf einem zweiten nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoff (hierin auch als "zweiter nicht-lumineszierender Merkmalsstoff" bezeichnet) beruht. Die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode kann insbesondere eine Wellenlänge in einem Bereich von 200 nm bis 100 μm , bevorzugt 780 nm bis 100 μm aufweisen.

[0014] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die partikulären Agglomerate nicht flächig oder plättchenartig, sondern dreidimensional ausgedehnt ausgebildet, insbesondere kugelförmig oder kugelähnlich (z.B. elliptisch) oder fraktal. Dadurch wird eine direkte Analyse der unterschiedlichen festen homogenen Phasen mit einfachen Methoden wie z.B. mittels Lichtmikroskopie erschwert.

[0015] Insbesondere ist mit der Bezeichnung "nicht-lumineszierender Merkmalsstoff" gemeint, dass es sich bei dem spektroskopisch nachweisbaren Merkmalsstoff nicht um ein Lumineszenzpigment handelt, wie es im Stand der Technik typischerweise zur Absicherung von Banknoten und anderen Wertdokumenten eingesetzt wird.

[0016] Die Haftung der beiden, in Form von festen homogenen Phasen vorliegenden Stoffe muss ausreichend stark sein, dass sich bei Lagerung und Verarbeitung keine Trennung der beiden Stoffe ereignet, zumindest nicht in einem für die Herstellung von Sicherheitsmerkmalen störenden Ausmaß.

[0017] Bei den erfindungsgemäßen partikulären Agglomeraten kann es sich insbesondere um Kern/Hülle-Teilchen, Partikelagglomerate, verkapselte Partikelagglomerate oder von Nanopartikeln umhüllte Partikel handeln. Partikelagglomerate und verkapselte Partikelagglomerate werden besonders bevorzugt. Die Hülle bzw. Kapsel kann auf einem anorganischen oder organischen Material beruhen (z.B. anorganisches Oxid oder organisches Polymer). Eine Hülle aus anorganischen Oxiden, z.B. SiO_2 , wird bevorzugt.

[0018] Die Agglomerate werden vorzugsweise durch ein spezielles Verfahren hergestellt, in dem die unterschiedlichen Sicherheitsmerkmale (d.h. die unterschiedlichen nicht-lumineszierenden Stoffe) in einer salzhaltigen wässrigen Lösung bei geringen Scherkräften durchgemischt werden und anschließend eine wässrige Silicatlösung zudosiert wird. Die Silicatlösung wird dabei durch eine ebenfalls zudosierte bzw. bereits in der wässrigen Salzlösung enthaltene Säurequelle neutralisiert und verbindet durch das entstehende SiO_2 die Einzelpartikel der Sicherheitsmerkmale zu festen Agglomeraten.

raten.

[0019] Darüber hinaus können mehr als zwei Arten von Sicherheitsmerkmalen in einem Agglomerat vereint werden. Ebenso kann ein Agglomerat Einzelpartikel aus zwei oder mehr Sicherheitsmerkmalen (lumineszierend oder nichtlumineszierend) beinhalten und zusätzlich Einzelpartikel aus einem oder mehreren inaktiven Materialien, die selbst keine Sicherheitsmerkmale sind.

[0020] Der nicht-lumineszierende, mittels einer bestimmten spektroskopischen Methode nachweisbare Stoff der ersten und der zweiten festen homogenen Phase des partikulären Agglomerats ist bevorzugt ein mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Kernquadrupolresonanzspektroskopie (NQR), Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR), SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie oder SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff. Unter der Abkürzung SER ist die oberflächenverstärkte Raman-Streuung zu verstehen. Unter der Abkürzung SEIRA ist die oberflächenverstärkte Infrarotabsorption zu verstehen.

[0021] Der nicht-lumineszierende, mittels NMR-Spektroskopie nachweisbare Stoff wird nachstehend auch als "NMR-aktiver Stoff" oder "NMR-Tag" bezeichnet. Der nicht-lumineszierende, mittels ESR-Spektroskopie nachweisbare Stoff wird nachstehend auch als "ESR-aktiver Stoff" oder "ESR-Tag" bezeichnet. Der nicht-lumineszierende, mittels NQR-Spektroskopie nachweisbare Stoff wird nachstehend auch als "NQR-aktiver Stoff" oder "NQR-Tag" bezeichnet. Der nicht-lumineszierende, mittels SER-Spektroskopie nachweisbare Stoff wird nachstehend auch als "SERS-aktiver Stoff" oder "SERS-Tag" bezeichnet.

[0022] Der nicht-lumineszierende Stoff der ersten festen homogenen Phase und der nicht-lumineszierende Stoff der zweiten festen homogenen Phase können insbesondere von den fünf folgenden Stoff-Arten, nämlich ein mittels Kernspinresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels Kernquadrupolresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff und ein mittels SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff, gewählt sein, mit der Maßgabe, dass die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der ersten festen homogenen Phase mit der Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der zweiten festen homogenen Phase identisch ist. Die beiden nicht-lumineszierenden Stoffe (z.B. NMR-Stoff 1 und NMR-Stoff 2) müssen sich hinsichtlich der Signallage des Messsignals unterscheiden.

[0023] Gemäß einer Alternative sind der nicht-lumineszierende Stoff der ersten festen homogenen Phase und der nicht-lumineszierende Stoff der zweiten festen homogenen Phase von den fünf folgenden Stoff-Arten, nämlich ein mittels Kernspinresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels Kernquadrupolresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff und ein mittels SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff, gewählt, mit der Maßgabe, dass die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der ersten festen homogenen Phase anders als die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der zweiten festen homogenen Phase ist (z.B. ein NMR-Stoff und ein SERS-Stoff).

[0024] Das partikuläre Agglomerat kann z.B. so beschaffen sein, dass man NMR-Tags und SERS-Tags miteinander in Form eines Partikelagglomerats vereinigt. Würde eine einfache Mischung aus NMR-Tags und SERS-Tags in das (Papier-)Substrat eines Wertdokuments eingeführt werden, könnten sich beide Partikelarten zufällig im Substrat verteilen. Bei einer solchen, zufälligen Verteilung existiert kein Zusammenhang zwischen den gemessenen NMR-Signalen und den gemessenen SERS-Signalen. Wird hingegen ein Agglomerat aus beiden Partikelarten in das Substrat eines Wertdokuments eingeführt, korrelieren die beiden Signale miteinander. Stellen mit relativ hohen NMR-Signalen zeigen ebenfalls erhöhte SERS-Signale, Stellen mit relativ niedrigen NMR-Signalen zeigen ebenfalls verringerte SERS-Signale.

[0025] Durch die Vereinigung der beiden Stoffe innerhalb eines einzelnen Partikels soll eine Entmischung der beiden Stoffe verhindert werden. Beispielsweise kann bei einer einfachen Mischung von stark unterschiedlichen Partikeln, wie etwa NMR-Tags der Größe 5 bis 10 μm und SERS-Tags der Größe 100 nm, ein unterschiedliches Einbauverhalten z.B. in ein Papiersubstrat stattfinden. Hierzu zählen die Anreicherung an unterschiedlichen Stellen (z.B. an der Papierfaseroberfläche oder in Faserzwischenräumen durch unterschiedliche Oberflächenladung der Partikel), ein unterschiedliches Dispersionsverhalten (z.B. Verklumpung der SERS-Tags in Wasser), unterschiedliche Retentionseigenschaften (z.B. unterschiedlich starkes Rückhaltevermögen im Papiervlies einer Papiermaschine) oder eine mechanische Entmischung (z.B. eine Größentrennung durch Schüttelbewegungen beim Transport eines Behälters mit pulverförmigen Merkmalsstoffen). All diese Faktoren können dazu führen, dass bei Überprüfung einer Stelle des Wertdokuments die beiden Stoffarten in stark unterschiedlicher Menge vorhanden sind und hinsichtlich der Ermöglichung einer Echtheitsprüfung nur eine der beiden Stoffklassen in ausreichender Menge vorgefunden werden kann. Dies ist insbesondere dann nachteilhaft, wenn ein bestimmtes Verhältnis der beiden unterschiedlichen Signale zueinander als Echtheitskriterium vorausgesetzt wird. Durch Vereinigung der beiden Stoffarten in einem einzigen Partikel wird hingegen ein gleichartiger Einbau in das Substrat gewährleistet.

[0026] Die Auswertung der Koloalität beider Signaltypen, d.h. das gleichzeitige Auftreten beider Signaltypen an einem Ort in entsprechendem Ausmaß, kann dabei theoretisch auf unterschiedliche Arten erfolgen. Bei schnell messbaren, maschinenlesbaren Merkmalen ist eine mathematische Korrelation der schwankenden Merkmalsintensitäten an einer

Vielzahl von kleinflächigen Messstellen möglich. Bei Messung durch ein Handgerät kann z.B. ein festes Intensitätsverhältnis der beiden Signale an einer größeren Messfläche festgestellt werden. Bei Messung z.B. mittels eines Mikroskopaufbaus kann ein forensischer Nachweis dadurch erfolgen, dass ein einzelnes, gefundenes Partikel die Eigenschaften beider Einzelstoffe zeigt (z.B. NMR-Signal und SERS-Signal). Mit "Mikroskopaufbau" ist dabei gemeint, dass das zur

5 Untersuchung verwendete Messgerät, z.B. durch eine hohe räumliche Auflösung im Messfeld, in der Lage ist, einzelne oder nur wenige Partikel hinsichtlich der zu messenden Eigenschaft zu überprüfen.

[0027] Die Anwendung ESR-aktiver Substanzen als Sicherheitsmerkmal u.a. für Banknoten ist im Stand der Technik bekannt (siehe z.B. US 4,376,264 A, US 5,149,946 A und DE 195 18 086 A).

10 **[0028]** Die EP 0 775 324 B1 beschreibt die Anwendung von Substanzen als Sicherheitsmerkmal, die ohne zusätzlich angelegte elektrische oder magnetische Felder ("Nullfeld") über Resonanz im Hochfrequenzbereich angeregt werden. Darunter fallen insbesondere NQR-aktive Substanzen.

[0029] Partikuläre Sicherheitsmerkmale auf Basis von Mikrowellenabsorbieren werden z.B. in der EP 2 505 619 A1 beschrieben.

15 **[0030]** Die Nutzung spezieller Partikel als Sicherheitsmerkmal zur Detektion mittels Ramanspektroskopie, insbesondere mittels SERS, ist u.a. aus den Schriften WO 2008/028476 A2, US 2013/0009119 A1, US 2012/0156491 A1, US 2011/0228264 A1, US 2007/0165209 A1, WO 2010/135351 A1, US 5,853,464 A, WO 02/085543 A1 und US 5,324,567 A bekannt.

[0031] Das Verkapseln bzw. Umhüllen von Lumineszenzstoffen in einer Polymer- oder Silicathülle oder dergleichen ist z.B. aus der WO 2011/066948 A1, der US 2003/0132538 A1 und der WO 2005/113705 A1 bekannt.

20 **[0032]** Wie oben erwähnt, können gemäß einer bevorzugten Ausführungsform aus einer Codierung, die zwei einzelne nicht-lumineszierende Merkmalsstoffe A und B und einen lumineszierenden Merkmalsstoff C enthält, mittels einer gezielten partikulären Agglomeration von jeweils zwei bzw. drei der Merkmalsstoffe zusätzlich die vier unterscheidbaren Varianten (A+B), C / A, (B+C) / (A+C), B / (A+B+C) generiert werden, wobei die Signale der Stoffe innerhalb einer Klammer jeweils miteinander korrelieren. Der lumineszierende Stoff kann insbesondere durch Strahlung im infraroten und/oder

25 sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich zur Lumineszenzemission, bevorzugt Phosphoreszenzemission, angeregt werden. Der lumineszierende Stoff kann ein im sichtbaren oder im nicht-sichtbaren Spektralbereich (z.B. im UV- oder NIR-Bereich) emittierender Stoff sein. Lumineszierende Stoffe, die im NIR-Bereich emittieren, werden bevorzugt (die Abkürzung NIR steht für nahes Infrarot). Der lumineszierende Stoff kann z.B. auf einem eine Matrix bildenden anorganischen Festkörper basieren, der mit einem oder mehreren Seltenerdmetallen oder Übergangsmetallen dotiert ist. Der lumineszierende Stoff wird nachstehend auch als "Luminophorpartikel" bezeichnet. Geeignete anorganische Festkörper,

30 die zur Bildung einer Matrix geeignet sind, sind beispielsweise:

Oxide, insbesondere 3- und 4-wertige Oxide wie z. B. Titanoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Boroxid, Yttriumoxid, Ceroxid, Zirconoxid, Bismutoxid, sowie komplexere Oxide wie z. B. Granate, darunter u. A. z.B. Yttrium-Eisen-Granate, Yttrium-Aluminium-Granate, Gadolinium-Gallium-Granate; Perowskite, darunter u.A. Yttrium-Aluminium-Perowskit, Lanthan-Gallium-Perowskit; Spinelle, darunter u. A. Zink-Aluminium-Spinelle, Magnesium-Aluminium-Spinelle, Mangan-Eisen-Spinelle; oder Mischoxide wie z.B. ITO (Indiumzinnoxid);

35 Oxyhalogenide und Oxychalkogenide, insbesondere Oxychloride wie z. B. Yttriumoxychlorid, Lanthanoxychlorid; sowie Oxysulfide, wie z.B. Yttriumoxysulfid, Gadoliniumoxysulfid;

40 Sulfide und andere Chalkogenide, z.B. Zinksulfid, Cadmiumsulfid, Zinkselenid, Cadmiumselenid; Sulfate, insbesondere Bariumsulfat und Strontiumsulfat;

Phosphate, insbesondere Bariumphosphat, Strontiumphosphat, Calciumphosphat, Yttriumphosphat, Lanthanphosphat, sowie komplexere phosphatbasierte Verbindungen wie z.B. Apatite, darunter u. A. Calciumhydroxylapatite, Calciumfluorapatite, Calciumchlorapatite; oder Spodiosite, darunter z.B. Calcium-Fluoro-Spodiosite, Calcium-Chloro-Spodiosite;

45 Silicate und Aluminosilicate, insbesondere Zeolithe wie z.B. Zeolith A, Zeolith Y; zeolithverwandte Verbindungen wie z.B. Sodalithe; Feldspate wie z.B. Alkalifeldspate, Plagioklase;

weitere anorganische Verbindungsklassen wie z.B. Vanadate, Germanate, Arsenate, Niobate, Tantalate.

50 **[0033]** Das der Erfindung zugrunde liegende Prinzip wird nachstehend im Detail in Verbindung mit den Figuren 1 bis 4 beschrieben:

Bei der Absicherung von Banknoten mit Sicherheitsmerkmalen auf Basis von lumineszierenden Stoffen (wie die oben erwähnten, mit Seltenerdmetallen oder Übergangsmetallen dotierten anorganische Matrizen) oder auf Basis

55 von nicht-lumineszierenden Stoffen genügt häufig die Einbringung einer relativ geringen Menge des Merkmals. Die Massenanteile können insbesondere im Promille-Bereich liegen. Bei der Einbringung eines solchen Merkmals in das Papier einer Banknote in stark verdünnter Form ist die räumliche Verteilung der Pigmentpartikel unter normalen Umständen jedoch nicht perfekt homogen. Bei rein zufälliger Verteilung der Pigmentpartikel in der Blattmasse

existieren naturbedingt Bereiche mit höheren und niedrigeren Partikelkonzentrationen. Dies kann sich bei der Messung z.B. der Lumineszenzintensität oder der auf einer bestimmten spektroskopischen Methode beruhenden Messsignal-Intensität an verschiedenen Stellen des Banknotensubstrats durch Intensitätsschwankungen bemerkbar machen.

5

[0034] Es ist im Stand der Technik bekannt, zur Erhöhung der Sicherheit Codierungen aus zwei oder mehr Lumineszenzstoffen als Sicherheitsmerkmal einzusetzen. Intensitätsschwankungen, die auf der zufälligen Verteilung der Pigmentpartikel innerhalb der Blattmasse beruhen, sind dabei unabhängig voneinander. Es besteht somit kein Zusammenhang zwischen den zufälligen, ortsabhängigen Intensitätsschwankungen zweier verschiedener Merkmalsstoffe. Dabei ist zu beachten, dass dies nicht für Inhomogenitäten des Papiers selbst gilt, z.B. bei lokal unterschiedlichen Papierdicken. In diesem Fall würden sich Schwankungen der Lumineszenzintensität, z.B. niedrige Werte an dünneren Papierstellen, auf beide Merkmalsstoffe in gleichem Ausmaß auswirken. Durch eine geeignete Wahl der Sicherheitsmerkmale und eine möglichst niedrige Konzentration im Substrat können substratbedingte Schwankungen gegenüber den durch die zufällige Partikelverteilung bedingten Schwankungen oft vernachlässigt werden (oder durch geeignete Auswerteverfahren eliminiert werden). Ein analoges Verhalten ergibt sich beim gleichzeitigen Einsatz verschiedener nicht-lumineszierender Merkmalsstoffe im Papiersubstrat.

10

15

[0035] Ein anderes Bild ergibt sich hingegen bei der Kombination zweier verschiedener Merkmalsstoffe, z.B. einem ersten nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff und einem zweiten nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff, zu einem partikulären Agglomerat (siehe Figur 1). Beispielsweise würde ein partikuläres Agglomerat, das durch Agglomerieren einer Mischung der Merkmalsstoffe "A" und "B" erhalten wurde, beide Merkmalsstofftypen in sich vereinen.

20

[0036] Bei der Einbringung einer Mehrzahl von in der Figur 1 gezeigten partikulären Agglomeraten in Papier und einer zufälligen Verteilung in der Papiermasse würde unabhängig vom Substrat ein Zusammenhang zwischen den räumlichen Verteilungen der Merkmalsstoffe "A" und "B" entstehen (siehe Figur 2).

25

[0037] In der Figur 2 werden die Messsignalintensitäten der Merkmalsstoffe "A" und "B" an vier Stellen eines Papiersubstrats schematisch verglichen, wobei die dicht gepunkteten Flächen hohe Signalintensitäten und die weniger dicht gepunkteten Flächen weniger hohe Signalintensitäten symbolisieren.

Figur 2 Links:

30

[0038] Merkmalsstoffe "A" und "B", die jeweils eine niedrige Messsignalintensität aufweisen, werden in hoher Menge eingesetzt. Dies führt zu geringen Schwankungen der Messsignalintensität in den einzelnen Bereichen. "Signal A" und "Signal B" sind immer ähnlich stark.

Figur 2 Mitte:

35

[0039] Merkmalsstoffe "A" und "B", die jeweils eine hohe Messsignalintensität aufweisen (dies kann z.B. erzielt werden, indem die Partikelgröße auf größere Partikel eingestellt wird, oder indem Reinstoff-Agglomerate verwendet werden), werden in niedriger Menge eingesetzt. Dies führt dazu, dass einige Bereiche ein hohes "Signal A" ergeben und einige Bereiche ein hohes "Signal B" aufweisen. Zwischen den beiden Signalen besteht kein Zusammenhang, d.h. keine statistische Korrelation. Unter dem Begriff "Reinstoff-Agglomerat" wird ein Agglomerat verstanden, das lediglich Partikel einer einzigen Partikelsorte aufweist.

40

Figur 2 Rechts:

45

[0040] Partikuläre Agglomerate, die aus Partikeln "A" und Partikeln "B" erhältlich sind, werden eingesetzt. Die Ausgangsstoffe A und B können jeweils eine hohe oder eine niedrige Intensität aufweisen. Es resultieren Bereiche mit erhöhtem "Signal A" und zugleich erhöhtem "Signal B" und Bereiche mit niedrigem "Signal A" und zugleich niedrigem "Signal B". Mit anderen Worten, zwischen den beiden Signalen besteht eine statistische Korrelation.

50

[0041] Der in Figur 2 Rechts gezeigte Zusammenhang zwischen "Signal A" und "Signal B" ist nicht notwendigerweise direkt proportional. Die partikulären Agglomerate bestehen idealerweise, aber nicht notwendigerweise, aus 50% Partikeln A und 50% Partikeln B. Es ist möglich, dass eine Herstellungsmethode zu partikulären Agglomeraten mit einer statistischen inneren Verteilung der Merkmalsstoffe A und B führt. Beispielsweise können Agglomerat-Zusammensetzungen entstehen, die im Mittel aus zehn Merkmalsstoffpartikeln bestehen und Agglomerate mit einer Zusammensetzung "5A+5B", aber auch "3A+7B" und "7A+3B" etc. beinhalten. So ist es z.B. möglich, dass an einer Messposition des Papiersubstrats, an der eine hohe lokale Konzentration von Agglomeraten vorliegt, ein besonders starkes Signal des Stoffs "A" gemessen wird, das Signal des Stoffs "B" jedoch nicht signifikant erhöht ist. Dies ist jedoch statistisch gesehen unwahrscheinlich. Bei einer lokalen Häufung bzw. Verarmung der Agglomerate ist es wahrscheinlich, zu einem gewissen Grad eine Häufung bzw. Verarmung der Signale von "A" und "B" anzutreffen. Die Signale korrelieren somit miteinander.

55

Zur weiteren Erklärung dieser Korrelation folgt das Anwendungsbeispiel 1:

Anwendungsbeispiel 1:

5 **[0042]** Es wurden Mischagglomerate aus einem nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff "A" und einem nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff "B" hergestellt. Zum Vergleich wurden die Agglomerate "nur A" und die Agglomerate "nur B" hergestellt. Anschließend wurde in einem Blattbildner ein Papierblatt mit 2 Gew.-%o der Mischagglomerate aus "A" und "B" präpariert. Des Weiteren wurde ein Papierblatt mit einer Mischung von 1 Gew.-%o "nur A" und 1 Gew.-%o "nur B" präpariert. Die spektroskopische Untersuchung ergibt, dass in beiden Blättern jeweils die Signale von Stoff "A" und Stoff
10 "B" bei der gleichen Wellenlänge und mit vergleichbarer Intensität erkennbar sind. Ein üblicher Sensor würde somit keinen Unterschied zwischen den beiden Blättern feststellen und beide als "identisch" bzw. "echt" anerkennen. Beachtet man jedoch zusätzlich die Korrelation der beiden Signale von "A" und "B" untereinander, lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den Blättern erkennen. Hierzu wurden die Blätter an einer Vorrichtung vermessen, die automatisch an mehreren Messpositionen gleichzeitig die Signalstärke der beiden Merkmale A und B prüft. Zur Erhöhung der Anzahl
15 an Datenpunkten wurden mehrere Stellen des Blattes vermessen und ausgewertet. Im Falle des Blattes mit den beiden "reinen" Stoffen fluktuieren die Signale von "A" und "B" unabhängig voneinander (siehe Figur 3). Trägt man die Intensitäten von "A" und "B" graphisch gegeneinander auf, entsteht daher ein runder Punkthaufen. Im Falle des Blattes mit den Mischagglomeraten ist eine Abhängigkeit der Signalfluktuationen erkennbar (siehe Figur 4). Trägt man die Intensitäten von "A" und "B" graphisch gegeneinander auf, erkennt man eine entlang den Achsendiagonalen gestreckte Punktverteilung. Die Punktverteilung zeigt eine Korrelation zwischen der Signalstärke der beiden Komponenten an.

[0043] Wären die normierten Signalintensitäten von "A" und "B" an allen Messpositionen des Papiersubstrats identisch, würde die in Figur 4 dargestellte Punkteverteilung idealerweise eine Linie abbilden. Dieses Verhalten ist in der Realität aufgrund der statistischen Zusammensetzung der Agglomerate häufig nicht anzutreffen, weil für ein solches Verhalten alle Agglomerate ein festes Verhältnis von z.B. exakt 50% "A"-Anteil und exakt 50% "B"-Anteil besitzen müssten. In der
25 Praxis ist die Erzeugung derartiger Systeme oder eine Annäherung an diesen Zustand jedoch möglich, z.B. durch (1) eine elektrostatische Bevorzugung der heterogenen Agglomeration, oder (2) eine massive Erhöhung der Partikelanzahl pro Agglomerat, oder (3) durch Verwendung von Nanopartikeln, oder (4) durch kontrollierten Aufbau von Kern-Schale-Systemen mit definierten Größen.

[0044] Aufgrund der Korrelation liegt das Verhältnis der Intensitäten zwischen "A" und "B" an beliebigen Stellen des Blattes innerhalb eines sehr engen Wertebereichs, was eine zur Echtheitsüberprüfung vorteilhafte Eigenschaft darstellt und auch die Unterscheidung von korrelierenden und nicht-korrelierenden Systemen erlaubt. Ebenso kann die Korrelation auf der mikroskopischen Ebene, also für Einzelpartikel, nachgewiesen werden. Hierzu untersucht man ein einzelnes Agglomerat bzw. eine Gruppe an Agglomeraten und überprüft, ob sie jeweils die Eigenschaften der zum Aufbau der Agglomerate verwendeten Einzelstoffe "A" und "B" aufzeigen.

35 **[0045]** Die Auswertung von Messdaten und Bestimmung einer statistischen Korrelation an einer Vielzahl von Messpunkten wird nachstehend in Verbindung mit der Figur 5 im Detail beschrieben.

[0046] Für die Auswertung von Messdaten und die Bestimmung der Anwesenheit oder des Fehlens einer statistischen Korrelation können verschiedene mathematische Verfahren herangezogen werden.

[0047] Anstelle von "statistischer Korrelation" kann man auch von einer "statistischen Abhängigkeit" sprechen. Dabei wird geprüft, ob pixelweise eine statistische Abhängigkeit zwischen der Intensität "A" und der Intensität "B" vorliegt (ja/nein-Entscheidung).
40

[0048] Es können insbesondere quantitative Maße definiert werden, die angeben, wie stark die pixelweise statistische Abhängigkeit zwischen Intensität "A" und Intensität "B" ist. Auf diese Weise lassen sich Sortierklassen definieren.

[0049] Es existieren zahlreiche Lehrbuchverfahren, nach denen die Stärke der Abhängigkeit von Zufallsvariablen bewertet wird. Im Fachbuch W. H. Press: "Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing", Cambridge University Press, 1997, Seite 628 - 645, dessen Offenbarungsgehalt hierin durch Bezugnahme enthalten ist, sind z.B. die folgenden Verfahren beschrieben:
45

Drei Datentypen: "nominal" (allgemeine Klassen, z.B. rot, gelb); "ordinal" (geordnete Klassen, z.B. gut, mittel, schlecht); "continuous" (kontinuierliche Messwerte, z.B. 1.2, 3.5, 2.7). "Nominal" ist am allgemeinsten, "continuous" am speziellsten.

1. Continuous

55 **[0050]** Korrelation, speziell lineare Korrelation (Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson). Diese Art der Berechnung ist insbesondere bei zweidimensionalen Normalverteilungen geeignet. Es wird bevorzugt, zuvor über Quantile Signal-Ausreißer aus der Statistik zu entfernen.

2. Ordinal

[0051] Rangordnungsverfahren: Führe die Berechnungen nicht auf den Originalwerten, sondern auf den Rangordnungs-Indizes durch.

5

a) Spearman Rangkorrelationskoeffizient: obiger Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson angewendet auf die Rangordnungs-Indizes.

b) Kendall's Tau: Untersucht, wie oft bei allen Paaren von Datenpunkten die Rangordnung erhalten bleibt.

10 **[0052]** Diese Verfahren sind für beliebige Verteilungen geeignet. Insbesondere wirken sich Signal-Ausreißer hierbei nicht störend aus.

3. Nominal

15 **[0053]** Auswertungen basierend auf Kontingenztabelle (d.h. Tabellen mit den absoluten oder relativen Häufigkeiten von Ereignissen mit diskreten (d.h. nicht kontinuierlichen) Werten).

a) Chi-Quadrat Auswertung zur Prüfung, ob eine statistische Abhängigkeit vorliegt.

20 b) Entropie-basierte Auswertung. Beispiel: Symmetrischer Unsicherheitskoeffizient.

[0054] Es wird bei der Anwendung dieser Verfahren bevorzugt, zuvor die 2-dimensionalen reellen Messwerte über Klassenintervalle in 2-dimensionale Klassen einzuteilen und die 2-dimensionalen Häufigkeiten (Kontingenztabelle) zu ermitteln.

25 **[0055]** Weiterführende Literatur zum obigen Thema: R. Storm: "Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle", Carl Hanser Verlag, 12. Auflage, 2007, Seiten 246-285. Weiterführende Informationen zum obigen Thema sind im Internet auf den folgenden Seiten erhältlich: http://en.wikipedia.org/wiki/Correlation_and_dependence http://en.wikipedia.org/wiki/Spearman_rank_correlation_coefficient http://de.wikibooks.org/wiki/Mathematik:_Statistik:_Korrelationsanalyse <http://de.wikipedia.org/wiki/Rangkorrelationskoeffizient>

30

[0056] Im Folgenden werden des besseren Verständnisses halber beispielhaft zwei statistische Methoden zur Auswertung beschrieben.

[0057] Beispiel 1: die folgende Korrelationsfunktion:

35

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

40

[0058] Sie liefert einen positiven Beitrag, wenn zwei Datenpunkte einer Reihe sich gleichzeitig über oder unter ihrem jeweiligen Mittelwert befinden, sich also jeweils zwei "hohe" oder zwei "tiefe" Signalintensitäten von "A" und "B" am gleichen Ort befinden.

45 **[0059]** Gemäß einer Ausführungsform kann zur Bewertung der Echtheit eines Wertdokuments obige Korrelationsfunktion zu den gewonnenen Messwerten berechnet werden und deren Betrag mit einem Schwellenwert verglichen werden. Insbesondere wird eine bestehende statistische Korrelation und damit Echtheit erkannt, wenn der Betrag > 0,3 ist, bevorzugt > 0,5 ist und insbesondere bevorzugt > 0,7 ist.

[0060] Beispiel 2: Verfahren mit mehreren Schritten, mit dem Ziel, das Längen-zu-Breiten-Verhältnis der aus den Messdaten erhaltenen Punktwolken auszuwerten (siehe Figur 5). Um den Einfluss von "Ausreißern" zu minimieren, wurden dabei jeweils die 25% der höchsten bzw. tiefsten Signalwerte ignoriert. Korrelierende Punktwolken sind länglich und besitzen ein stark ausgeprägtes Länge-zu-Breite-Verhältnis, bei nicht korrelierenden Punktwolken sind Länge und Breite etwa gleich groß.

50 **[0061]** Gemäß einer Ausführungsform kann zur Bewertung der Echtheit eines Wertdokuments wie folgt vorgegangen werden: In einem ersten Schritt werden die Messdaten der beiden spektroskopischen Methoden (die gegebenenfalls identisch sind) gewonnen. In einem zweiten Schritt werden die Messdaten normiert. In einem dritten Schritt erfolgt eine Transformation der Koordinatenachsen, bevorzugt eine Drehung um 45°, um die Streuung der Datenpunkte entlang einer Koordinatenachse zu minimieren. In einem vierten Schritt werden die Quantilen in Richtung der beiden neuen Koordinatenachsen bestimmt, bevorzugt die Quartile, und deren Abstände bzw. Differenzen zueinander ins Verhältnis

55

gesetzt. Durch einen Vergleich dieses Verhältnisses mit vorher bestimmten Schwellwerten wird die Echtheit des Wertdokuments bestimmt.

[0062] Das erfindungsgemäße Wertdokument kann im Bereich der nicht-lumineszierenden Codierung zusätzlich einen Druck, ein Wasserzeichen und/oder ein Sicherheitselement auf Basis eines Sicherheits-Patch oder eines Sicherheitsstreifens aufweisen. Solche zusätzlichen Sicherheitselemente sind Faktoren, die die korrekte Auswertung der statistischen Korrelation stören bzw. einen zusätzlichen Korrelationseffekt verursachen, der nicht durch den besonderen Aufbau des erfindungsgemäßen partikulären Agglomerats verursacht wird. Hierzu zählen alle Faktoren, durch die die Signalstärke beider auszuwertender Messsignale an derselben Stelle im Papiersubstrat verändert wird. Dies kann z.B. eine Abschwächung oder Verstärkung sein, die auf eine der folgenden Ursachen zurückzuführen ist:

- eine lokale Dicken- oder Dichtenänderung im Papiersubstrat, z.B. im Falle eines Wasserzeichens;
- eine Absorption der Anregungsstrahlung für das Echtheitsmerkmal durch einen Druck (bzw. eine Überdruckung) oder einen Sicherheitsstreifen;
- eine zusätzliche Emissionsstrahlung, die von einem Druck (bzw. einer Überdruckung) oder einem Sicherheitsstreifen herrührt.

[0063] Figur 6 zeigt einen Vergleich zwischen den Messsignalen zweier nicht korrelierender Merkmalsstoffe in einem unbedruckten Papiersubstrat und nach Überdruckung mit einem Streifenmuster. Für die folgende Erklärung wird weiterhin angenommen, dass die Überdruckung, z.B. durch Absorption der zur Anregung verwendeten Strahlung, die Signalintensität der beiden verwendeten Merkmale herabsetzt. Im unbedruckten Papiersubstrat besteht erwartungsgemäß kein merklicher Zusammenhang zwischen den Signalstärken der beiden Merkmalsstoffe. Nach der Überdruckung erfolgt an den überdruckten Stellen jedoch eine Abschwächung des Signals, wodurch eine räumliche Korrelation der Signalintensitäten beider Merkmalsstoffe verursacht wird. Es entsteht somit ein ähnlicher Effekt, wie er durch den Einsatz der erfindungsgemäßen partikulären Agglomerate erreicht wird. Folglich wird eine klare Unterscheidung zwischen "normalen", d.h. nicht erfindungsgemäßen, Merkmalen und erfindungsgemäßen Merkmalen erschwert. Im Folgenden werden daher beispielhaft zwei Wege aufgeführt, durch die sich solche unerwünschten, durch Überdruckung oder Ähnliches verursachten Korrelationseffekte eliminieren bzw. reduzieren lassen:

Korrekturmethode 1:

[0064] Es wird in einheitlicher Konzentration eine zusätzliche ("dritte"), bei einer bestimmten Emissionswellenlänge lumineszierende bzw. eine separat mit der spektroskopischen Methode nachweisbare Komponente in das Wertdokument eingeführt, die nicht-korrelierend ist (Korrekturkomponente). Durch Einführen einer geeigneten, dritten nicht-korrelierenden Komponente und Normierung durch ihre Signalintensität verschwinden z.B. sämtliche der oben beschriebenen störenden Effekte. Besonders geeignet sind hierbei Lumineszenzstoffe, die in einem unmodifizierten Papiersubstrat besonders kleine oder idealerweise gar keine ortsabhängigen Schwankungen der Lumineszenzintensität aufweisen, also ohne zusätzliche Einflüsse eine räumlich homogene Leuchtintensität besitzen würden. Auf das in der Figur 6 aufgeführte Beispiel angewandt würde dies bedeuten, dass die periodische Abschwächung durch das überdruckte Streifenmuster neben den ersten beiden Merkmalsstoffen auch die dritte Komponente entsprechend beeinflusst. Da über die dritte homogene Komponente das Ausmaß der "Abschwächung" durch externe Effekte bekannt ist, lassen sich die Ausgangszustände aller anderen Komponenten zurückrechnen. Dieses Verfahren eliminiert somit sämtliche Korrelationseffekte, die gleichermaßen auf alle drei Komponenten wirken, wozu je nach Anwendungsfall Überdruckung und Dickenunterschiede im Substrat zählen, hat jedoch keinen Einfluss auf Korrelationseffekte, die nur bestimmte Komponenten betreffen. Auf diese Weise werden die erfindungsgemäßen, agglomerationsbasierten Korrelationseffekte nicht beeinflusst.

Korrekturmethode 2:

[0065] Ist das Einführen der oben erwähnten, dritten Komponente z.B. aus Kostengründen unerwünscht, können je nach Anwendungsfall auch andere Methoden eingesetzt werden. Befindet sich die Messsignalintensität in einem unmodifizierten Papiersubstrat z.B. gewöhnlich oberhalb eines gewissen Schwellenwerts und wird erst durch Überdruckungseffekte oder Dickenänderungen im Papiersubstrat etc. unterhalb dieses Schwellenwerts gebracht, können entsprechende Datenpunkte aus der Analyse eliminiert werden. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Fälle mit abrupten und starken Intensitätsänderungen, z.B. im Falle einer Überdruckung mit scharf definierten Linien und Bereichen, jedoch weniger für allmähliche Farbabstufungen mit gleitendem Wechsel oder filigrane Muster. Liegen die gemessenen Bereiche örtlich nah beieinander, ist es vorteilhaft, beim Unterschreiten des Schwellenwerts an einem Messpunkt sämtliche benachbarten Messpunkte ebenfalls zu eliminieren (siehe Figur 7). Dadurch werden teilweise überdruckte Messbereiche an der Grenze eines überdruckten Bereichs ausgeschlossen, auch wenn deren Intensitäten

aufgrund der nur unvollständigen Überdrückung oberhalb des Schwellwerts liegen.

[0066] In der Figur 7 ist gezeigt, wie überdruckte Messbereiche unterhalb eines Intensitätsschwellenwerts ausgeschlossen werden (in der Figur mit Kreuzen bezeichnet). Anschließend werden die benachbarten Bereiche ebenfalls ausgeschlossen.

[0067] Die erfindungsgemäßen partikulären Agglomerate werden nachstehend in Verbindung mit der Figur 8 anhand von bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0068] Prinzipiell sind für das Erzeugen der erfindungsgemäßen, partikulären Agglomerate ausgehend von einem ersten nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff und einem zweiten nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff (und optional einem oder mehreren weiteren lumineszierenden oder nicht-lumineszierenden Merkmalsstoffen) eine Reihe von Herstellungsverfahren geeignet. Im Normalfall werden die zuvor vereinzelt vorliegenden Partikel dazu veranlasst, sich zu einer größeren Einheit zusammenzulagern. Die so erhaltene größere Einheit wird anschließend so fixiert, dass sich die Partikel während der Anwendung als Sicherheitsmerkmal nicht mehr voneinander trennen können. Dabei ist ausschlaggebend, dass die größeren Einheiten möglichst gleiche Teile an beiden (bzw. von den drei oder mehr) Merkmalsstoffen beinhalten, wobei mit den meisten Herstellungsmethoden ein zufälliges statistisches Gemisch der Partikel erhalten wird.

[0069] Unerwünscht ist eine Zusammenlagerung jeweils gleicher Partikel, so dass die Agglomerate nur eine einzige Partikelart beinhalten. Dies kann z.B. dann erfolgen, wenn die unterschiedlichen Merkmalsstoffe vor dem Zusammenlagerungsprozess nicht ausreichend durchmischt sind, oder die Zusammenlagerung gleichartiger Stoffe durch Oberflächeneffekte oder Ähnliches begünstigt wird. Im Normalfall, bzw. bei korrekter Durchführung der SyntheseprozEDUREN, sind solche Effekte jedoch zu vernachlässigen.

[0070] Ein wichtiger Faktor sind die Größen der Partikel, die das Agglomerat aufbauen, sowie die Größe des entstehenden Agglomerates selbst. Für Anwendungen als Sicherheitsmerkmal im Banknotenbereich sollten die Agglomerate eine Korngröße von 30 µm nicht überschreiten, unter anderem um ein Erkennen der Agglomeratpartikel im Papiersubstrat zu erschweren. Applikationsbedingt können jedoch größere Korngrößen notwendig sein. Bevorzugt liegt die Korngröße (D99) der Agglomerate daher im Bereich 1 bis 100 µm, besonders bevorzugt 5 bis 30 µm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 µm.

[0071] Werden noch deutlich größere Partikel benötigt, z.B. aufgrund einer sehr ausgedehnten Messfleckfläche im Anwendungsfall, können anstatt der beschriebenen Partikelagglomerate makroskopische Trägerkörper verwendet werden, in welchen die unterschiedlichen Merkmalsstoffe eingebaut sind, beispielsweise Planchetten oder Melierfasern. Diese Trägerkörper können dann in einzelnen oder allen Raumdimensionen Größen über 100 µm aufweisen, z.B. Größen im Millimeterbereich aufweisen.

[0072] Die Partikel, aus denen das Agglomerat zusammengesetzt wird, sollten deutlich kleiner als das Agglomerat sein, da mit abnehmender Größe eine höhere Anzahl Partikel pro Agglomerat eingebaut werden kann. Durch eine höhere Anzahl eingebauter Partikel erhöht sich wiederum die Wahrscheinlichkeit, eine "geeignete Verteilung" beider Partikelarten im Agglomerat anzutreffen.

[0073] Damit ist folgender Zusammenhang gemeint: Wäre der Ausgangsstoff so groß, dass nur jeweils drei Partikel der Stoffe A und B ein Agglomerat bilden könnten, ohne die maximale Agglomeratsgröße zu überschreiten, wären die Kombinationen 'AAA' / 'AAB' / 'ABB' / 'BBB' denkbar. Eine derartige Zusammensetzung wäre jedoch für den erfindungsgemäßen Einsatz vollkommen ungeeignet. Denn 25% der Agglomerate würden nur aus einem einzigen Stoff (AAA bzw. BBB) bestehen und somit keine Korrelation erzeugen, die anderen 75% würden zu je einem Drittel aus einem Stoff und zu zwei Dritteln aus dem zweiten Stoff bestehen, und würden somit nur schlechte Korrelationswerte erzeugen.

[0074] Stellt man sich als gegenüberliegenden Extremfall ein Agglomerat vor, welches aus 10000 (oder "unendlich vielen") Einzelpartikeln aufgebaut ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass alle Partikel zufällig identisch sind, beliebig klein. Bei einem Einsatz gleicher Mengen der beiden Partikelarten für die Synthese wird auch das Mischverhältnis in den daraus hergestellten Agglomeraten 50% betragen bzw. kaum davon abweichen. Solche Agglomerate würden sich somit gut zum Einsatz als erfindungsgemäßes Merkmal eignen.

[0075] In der Praxis befindet man sich häufig zwischen diesen beiden Extremen. Die Verringerung der Partikelgröße führt bei Luminophoren meistens zu einem merklichen Verlust der Messsignalintensität. Besonders ab einer Korngröße von ca. 1 µm zeigen viele lumineszierende Merkmalsstoffe einen deutlichen Intensitätsverlust, welcher meistens auf die Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen ist, da hier Energie strahlungslos an Oberflächendefekten abgebaut werden kann. Auch bestimmte nicht-lumineszierende Merkmalsstoffe reagieren nachteilig auf deutlich erhöhte Partikeloberflächen. Eine zu große Korngröße führt jedoch zu den oben beschriebenen Problemen bei der Herstellung geeigneter Agglomerate.

[0076] Als Merkmalsstoffe zum Aufbau der Agglomerate werden daher bevorzugt kleine bis mittelgroße Partikel, z.B. mit einer Korngröße zwischen 1 und 5 µm, eingesetzt.

[0077] Es sollte jedoch erwähnt werden, dass bei Verfügbarkeit entsprechend intensiver Merkmalsstoffe mit kleiner Partikelgröße, z.B. im Nanometerbereich, diese ebenfalls eingesetzt werden könnten.

[0078] Das Mengenverhältnis der beiden Stoffe A und B, aus denen die Agglomerate hergestellt werden, beträgt idealerweise 1:1, falls beide Stoffe die gleiche Intensität und Korngröße besitzen. Im Anwendungsfall kann z.B. bei

großen Unterschieden in der Signalstärke oder bei unterschiedlichen Korngrößenverteilungen eine Anpassung dieses Verhältnisses vorteilhaft sein. Ebenso kann es unter Umständen notwendig sein, das Mengenverhältnis anzupassen, um z.B. ein bestimmtes gewünschtes mittleres Intensitätsverhältnis beider Signale im Endprodukt zu erzeugen.

[0079] Die als "Agglomerate" bezeichneten Einheiten sind gemäß einer Variante ein ungeordneter Haufen aus zusammenhaftenden Partikeln, welche fixiert oder permanent "zusammengeklebt" wurden (siehe Figur 8 a und b). Dies kann z.B. durch Umhüllung mit einer Polymer- oder Silicaschicht (siehe z.B. die WO 2006/072380 A2), oder durch Verknüpfung der Partikeloberflächen untereinander über chemische Gruppen etc. geschehen. Solche Agglomerate sind technisch verhältnismäßig einfach herzustellen und werden daher bevorzugt. Die Partikel können gemäß einer weiteren Variante einen anderen Aufbau aufweisen, ohne an Funktionalität zu verlieren (siehe Figur 8c, d und e). Unter Umständen können alternative Ausführungsformen, wie geordnete Agglomerate oder Core-Shell-Systeme, vorteilhafte Eigenschaften besitzen (z.B. eine kontrollierte Partikelverteilung). Ihre Synthese ist jedoch meistens aufwändiger.

[0080] In der Figur 8 werden mit Bezug auf die partikulären Agglomerate die folgenden Beispiele gezeigt:

(a) ungeordnetes Merkmalsstoffagglomerat, das zwei unterschiedliche (insbesondere zusammenhaftende) Merkmalsstoffe aufweist und mit einer Polymer- oder Silicaschicht umhüllt bzw. verkapselt ist;

(b) ungeordnetes Merkmalsstoffagglomerat, das zwei unterschiedliche, zusammenhaftende Merkmalsstoffe aufweist;

(c) Core-Shell-Teilchen, bei dem der Kern durch einen ersten Merkmalsstoff gebildet ist und die Hülle durch eine Mehrzahl zweiter Merkmalsstoffe gebildet ist;

(d) Core-Shell-Teilchen, bei dem der Kern durch einen ersten Merkmalsstoff gebildet ist und die durchgehende, homogene Hülle aus einem zweiten Material gebildet ist;

(e) geordnetes Merkmalsstoffagglomerat, das zwei unterschiedliche Merkmalsstoffe aufweist.

[0081] Grundsätzlich können die erfindungsgemäß verwendeten partikulären Agglomerate im Wertdokument selbst, insbesondere im Papiersubstrat, eingebracht sein. Zusätzlich oder alternativ können die partikulären Agglomerate auf dem Wertdokument aufgebracht, z.B. aufgedruckt, sein. Bei dem Wertdokumentsubstrat muss es sich nicht zwangsläufig um ein Papiersubstrat handeln, es könnte auch ein Kunststoffsubstrat sein oder ein Substrat, das sowohl Papier-Bestandteile als auch Kunststoffbestandteile aufweist.

[0082] Die Erfindung wird nachstehend näher anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

< Ausführungsbeispiel 1 >

[0083] Als Raman-aktiver Stoff wird das Polydiacetylen aus Beispiel 12 der Schrift US 5,324,567 verwendet. Als ESR-aktiver Stoff wird ein mit 1000 ppm Mangan dotiertes Strontiumtitanat verwendet, wie in der Schrift US 4,376,264 beschrieben wird. Beide Stoffe liegen als Partikel mit mittleren Korngrößen im Bereich 1-5 μm vor.

[0084] Zur Herstellung von Agglomeraten werden die beiden Stoffe wie folgt behandelt:

5 g des Raman-aktiven Stoffes und 5 g des ESR-aktiven Stoffes werden in 60 g Wasser dispergiert. Es werden 120 mL Ethanol sowie 3,5 mL Ammoniak (25%) zugegeben. Unter Rühren mit einem Flügelrührer werden 10 mL Tetraethylorthosilicat langsam zugegeben und die Reaktionsmischung weitere acht Stunden gerührt. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 40 mL Wasser gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Es werden Partikelagglomerate mit einer Korngröße $D_{99} = 20\text{-}30 \mu\text{m}$ erhalten. Die erhaltenen Agglomerate werden mit einer Ultrazentrifugalmühle behandelt. Man erhält ein Produkt mit einer reduzierten Korngröße $D_{99} = 15\text{-}18 \mu\text{m}$.

[0085] Die hergestellten Agglomerate werden anschließend der Papiermasse während der Blattherstellung so hinzugefügt, dass die Agglomerate im entstandenen Blatt mit einem Massenanteil von 0,1 Gewichtsprozent enthalten sind.

[0086] An mehreren unterschiedlichen Stellen des Blattes wird die Intensität des Signals der jeweiligen Sicherheitsmerkmale ermittelt (Intensität des Raman-Signals bzw. Intensität des ESR-Signals). Die gemessenen Signalintensitäten der beiden unterschiedlichen Sicherheitsmerkmale korrelieren dabei miteinander.

< Ausführungsbeispiel 2 >

[0087] Als ESR-aktiver Stoff wird ein mit 1000 ppm Chrom dotiertes Strontiumtitanat verwendet, wie in der Schrift US 4,376,264 beschrieben wird. Als SERS-aktiver Stoff werden die silikabeschichteten BPE-beladenen (BPE = trans-4, 4'-bis(pyridyl)ethylene) Gold-Partikel aus Beispiel 1 der Schrift US 2011/0228264 A1 verwendet. Beide Stoffe besitzen mittlere Korngrößen unter 5 μm .

[0088] 16,5 g des ESR-aktiven Stoffes und 16,5 g des SERS-aktiven Stoffes werden in 245 g Wasser dispergiert. Es werden 44 g Kaliumhydrogencarbonat hinzugefügt und unter Rühren über den Verlauf einer Stunde eine Kaliumwas-

serglas-Lösung hinzugetropft, so dass ca. 15 g SiO₂ auf den Agglomeraten abgeschieden werden. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 150 ml Wasser gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Es werden Partikelagglomerate mit einer Korngröße D99 = 18-20 µm erhalten.

[0089] Die hergestellten Agglomerate werden anschließend der Papiermasse während der Blattherstellung so hinzugefügt, dass die Agglomerate im entstandenen Blatt mit einem Massenanteil von 0,1 Gewichtsprozent enthalten sind.

[0090] An mehreren unterschiedlichen Stellen des Blattes wird die Intensität des Signals der jeweiligen Sicherheitsmerkmale ermittelt (Intensität des ESR-Signals bzw. Intensität des SERS-Signals). Die gemessenen Signalintensitäten der beiden unterschiedlichen Sicherheitsmerkmale korrelieren dabei miteinander.

[0091] Alternativ oder zusätzlich kann eine Einzelpartikelanalyse durchgeführt werden. Die ESR-Eigenschaften eines einzelnen Agglomerats im Blatt können z.B. mit einem geeigneten ESR-Mikroskop untersucht werden. Die SERS-Eigenschaften eines einzelnen Agglomerats können beispielsweise durch einen geeigneten TERS-Aufbau (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) oder ein Raman-Mikroskop untersucht werden. In den Einzelpartikeln der hergestellten Agglomerate lassen sich sowohl die spezifischen ESR-Eigenschaften als auch die spezifischen SERS-Eigenschaften der als Edukte eingesetzten Sicherheitsmerkmale nachweisen.

< Ausführungsbeispiel 3 >

[0092] Als erster Nullfeld-aktiver Stoff wird ein Manganferrit verwendet, wie in Beispiel 2 der Schrift WO 96/05522 A beschrieben wird. Als zweiter Nullfeld-aktiver Stoff wird ein isotonenmarkiertes Yttrium-Oxychlorid verwendet. Die Verwendung von isotonenmarkierten chlorhaltigen Substanzen als Nullfeld-aktive Sicherheitsmerkmale ist allgemein in Schrift WO 03/014700 A2 beschrieben. Beide Stoffe besitzen mittleren Korngrößen unter 5 µm.

[0093] 16,5 g des ersten Nullfeld-aktiven Stoffes und 16,5 g des zweiten Nullfeld-aktiven Stoffes werden in 245 g Wasser dispergiert. Es werden 44 g Kaliumhydrogencarbonat hinzugefügt und unter Rühren über den Verlauf einer Stunde eine Kaliumwasserglas-Lösung hinzugetropft, so dass ca. 15 g SiO₂ auf den Agglomeraten abgeschieden werden. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 150 ml Wasser gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Es werden Partikelagglomerate mit einer Korngröße D99 = 18-20 µm erhalten.

[0094] Die hergestellten Agglomerate werden anschließend der Papiermasse während der Blattherstellung so hinzugefügt, dass die Agglomerate im entstandenen Blatt mit einem Massenanteil von 0,1 Gewichtsprozent enthalten sind.

[0095] An mehreren unterschiedlichen Stellen des Blattes wird die Intensität des jeweiligen NQR-Signals der beiden als Edukte eingesetzten Sicherheitsmerkmale ermittelt. Die gemessenen Signalintensitäten der beiden Sicherheitsmerkmale korrelieren dabei miteinander.

Patentansprüche

1. Wertdokument umfassend partikuläre Agglomerate, die jeweils mindestens zwei unterschiedliche homogene Phasen beinhalten, wobei die erste homogene Phase auf einem ersten nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoff beruht und die zweite homogene Phase auf einem zweiten nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoff beruht, wobei der nicht-lumineszierende Stoff der ersten homogenen Phase und der nicht-lumineszierende Stoff der zweiten homogenen Phase von den fünf folgenden Stoff-Arten, nämlich ein mittels Kernspinresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels Kernquadrupolresonanzspektroskopie nachweisbarer Stoff, ein mittels SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff und ein mittels SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff, gewählt sind und wobei bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten des Wertdokuments durchgeführte, ortsspezifische Messung der durch den ersten Stoff verursachten, der spektroskopischen Methode zugrunde liegenden ersten Messsignal-Intensität und der durch den zweiten Stoff verursachten, der spektroskopischen Methode zugrunde liegenden zweiten Messsignal-Intensität erhältlich sind, eine statistische Korrelation zwischen den ersten Messsignal-Intensitäten und den zweiten Messsignal-Intensitäten vorliegt, wobei eine statistische Korrelation vorliegt, wenn nach Berechnen einer statistischen Korrelationsfunktion zu den gewonnenen Messwerten und nach Vergleichen von deren Betrag mit einem Schwellenwert bei einer betragsmäßig auf einen Wertebereich von 0 bis 1 normierten Korrelationsfunktion eine bestehende statistische Korrelation erkannt wird, wenn der Betrag > 0,3 ist.
2. Wertdokument nach Anspruch 1, wobei die für die Nachweisbarkeit des ersten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete spektroskopische Methode und die für die Nachweisbarkeit des zweiten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete spektroskopische Methode identisch sind, wobei vorzugsweise die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Radiowellen-, Mikrowellen-, Terahertz- oder Infrarotstrahlung ist.

3. Wertdokument nach Anspruch 2, wobei die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der ersten homogenen Phase mit der Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der zweiten homogenen Phase identisch ist.
- 5 4. Wertdokument nach Anspruch 1, wobei die für die Nachweisbarkeit des ersten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete erste spektroskopische Methode und die für die Nachweisbarkeit des zweiten nicht-lumineszierenden Stoffes geeignete zweite spektroskopische Methode unterschiedlich sind, wobei vorzugsweise die anregende elektromagnetische Strahlung der ersten spektroskopischen Methode und die anregende elektromagnetische Strahlung der zweiten spektroskopischen Methode von den vier folgenden Strahlungsarten Radiowellen-, Mikrowellen-, Tera-
- 10 hertz- und Infrarotstrahlung gewählt sind, mit der Maßgabe, dass die Art der anregenden elektromagnetischen Strahlung der ersten spektroskopischen Methode anders als die Art der anregenden elektromagnetischen Strahlung der zweiten spektroskopischen Methode ist.
- 15 5. Wertdokument nach Anspruch 4, wobei die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der ersten homogenen Phase anders als die Art des nicht-lumineszierenden Stoffs der zweiten homogenen Phase ist.
6. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Agglomerate von der Gruppe bestehend aus Kern/Hülle-Teilchen, Partikelagglomeraten, verkapselten Partikelagglomeraten und von Nanopartikeln umhüllten Partikeln gewählt sind.
- 20 7. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die partikulären Agglomerate eine Korngröße D99 in einem Bereich von 1 Mikrometer bis 100 Mikrometer, bevorzugt 5 Mikrometer bis 30 Mikrometer, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 Mikrometer bis 20 Mikrometer, aufweisen.
- 25 8. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei zusätzlich zu den partikulären Agglomeraten eine nicht-korrelierende Korrekturkomponente in einheitlicher Konzentration in das Wertdokument ein- oder aufgebracht ist, die bei einer bestimmten Emissionswellenlänge luminesziert oder separat mit einer der spektroskopischen Methoden nachweisbar ist.
- 30 9. Verfahren zur Überprüfung des Vorliegens bzw. der Echtheit eines Wertdokuments nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfassend:
- a) das Anregen des nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoffes der ersten homogenen Phase und das Anregen des nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoffes der zweiten homogenen Phase;
- 35 b) das orts aufgelöste Erfassen von Messwerten für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührenden, der jeweiligen spektroskopischen Methode zugrunde liegenden ersten Messsignal-Intensitäten und zweiten Messsignal-Intensitäten, um erste Messwertpaare Messsignal-Intensität/ Ort und zweite Messwertpaare Messsignal-Intensität/Ort zu erzeugen;
- 40 c) das Überprüfen, ob eine statistische Korrelation zwischen den ersten Messsignal-Intensitäten und den zweiten Messsignal-Intensitäten vorliegt, wobei eine statistische Korrelation vorliegt, wenn nach Berechnen einer statistischen Korrelationsfunktion zu den gewonnenen Messwerten und nach Vergleichen von deren Betrag mit einem Schwellenwert bei einer betragsmäßig auf einen Wertebereich von 0 bis 1 normierten Korrelationsfunktion eine bestehende statistische Korrelation erkannt wird, wenn der Betrag $> 0,3$ ist.
- 45 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Messwerte für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührenden, der jeweiligen spektroskopischen Methode zugrunde liegenden ersten Messsignal-Intensitäten und zweiten Messsignal-Intensitäten in einem Zwischenschritt in korrigierte Messwerte umgerechnet werden.
- 50 11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei nur diejenigen Messwerte für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührenden, der jeweiligen spektroskopischen Methode zugrunde liegenden ersten Messsignal-Intensitäten und zweiten Messsignal-Intensitäten für die Echtheitsbestimmung herangezogen werden, die jeweils innerhalb eines bestimmten Wertebereiches, insbesondere oberhalb eines bestimmten Schwellenwerts liegen.

55 **Claims**

1. A value document comprising particulate agglomerates respectively containing at least two different homogeneous phases, wherein the first homogeneous phase is based on a first non-luminescent substance detectable by a

spectroscopic method and the second homogeneous phase is based on a second non-luminescent substance detectable by a spectroscopic method, wherein the non-luminescent substance of the first homogeneous phase and the non-luminescent substance of the second homogeneous phase are chosen from the following five kinds of substance, namely, a substance detectable by nuclear magnetic resonance spectroscopy, a substance detectable by electron spin resonance spectroscopy, a substance detectable by nuclear quadrupole resonance spectroscopy, a substance detectable by SER (surface-enhanced Raman) spectroscopy and a substance detectable by SEIRA (surface-enhanced infrared absorption) spectroscopy and wherein upon an evaluation of measurement values that are obtainable by a location-specific measurement, carried out at different locations of the value document, of the first measurement-signal intensity caused by the first substance and underlying the spectroscopic method and the second measurement-signal intensity caused by the second substance and underlying the spectroscopic method, there is a statistical correlation between the first measurement-signal intensities and the second measurement-signal intensities, wherein there is a statistical correlation when after computing a statistical correlation function for the obtained measurement values and after comparing the amount thereof with a threshold value, with a correlation function normalized in terms of amount to a values range of 0 to 1, an existing statistical correlation is recognized when the amount is > 0.3 .

2. The value document according to claim 1, wherein the spectroscopic method suitable for the detectability of the first non-luminescent substance and the spectroscopic method suitable for the detectability of the second non-luminescent substance are identical, wherein preferably the exciting electromagnetic radiation of the spectroscopic method is radio-wave, microwave, terahertz or infrared radiation.
3. The value document according to claim 2, wherein the kind of the non-luminescent substance of the first homogeneous phase is identical with the kind of the non-luminescent substance of the second homogeneous phase.
4. The value document according to claim 1, wherein the first spectroscopic method suitable for the detectability of the first non-luminescent substance and the second spectroscopic method suitable for the detectability of the second non-luminescent substance are different, wherein preferably the exciting electromagnetic radiation of the first spectroscopic method and the exciting electromagnetic radiation of the second spectroscopic method are chosen from the following four kinds of radiation, radio-wave, microwave, terahertz and infrared radiation, on the condition that the kind of exciting electromagnetic radiation of the first spectroscopic method is different from the kind of exciting electromagnetic radiation of the second spectroscopic method.
5. The value document according to claim 4, wherein the kind of the non-luminescent substance of the first homogeneous phase is different from the kind of the non-luminescent substance of the second homogeneous phase.
6. The value document according to any of claims 1 to 5, wherein the agglomerates are chosen from the group consisting of core-shell particles, particle agglomerates, encapsulated particle agglomerates and nanoparticle-encased particles.
7. The value document according to any of claims 1 to 6, wherein the particulate agglomerates have a grain size D99 in a range of 1 micrometer to 100 micrometers, preferably 5 micrometers to 30 micrometers, particularly preferably in a range of 10 micrometers to 20 micrometers.
8. The value document according to any of claims 1 to 7, wherein, in addition to the particulate agglomerates, there is incorporated into or applied to the value document in uniform concentration a non-correlating correction component which luminesces at a certain emission wavelength or is detectable separately with one of the spectroscopic methods.
9. A method for checking the presence or the authenticity of a value document according to any of claims 1 to 8 comprising:
 - a) exciting the non-luminescent substance, detectable by a spectroscopic method, of the first homogeneous phase and exciting the non-luminescent substance, detectable by a spectroscopic method, of the second homogeneous phase;
 - b) spatially resolved capturing of measurement values for the first measurement-signal intensities and second measurement-signal intensities deriving from the non-luminescent substances and underlying the respective spectroscopic method, in order to generate first measurement-signal intensity/location measurement-value pairs and second measurement-signal intensity/location measurement-value pairs;
 - c) checking whether there is a statistical correlation between the first measurement-signal intensities and the

second measurement-signal intensities,

wherein there is a statistical correlation when after computing a statistical correlation function for the obtained measurement values and after comparing the amount thereof with a threshold value, with a correlation function normalized in terms of amount to a values range of 0 to 1, an existing statistical correlation is recognized when the amount is > 0.3 .

10. The method according to claim 9, wherein the measurement values for the first measurement-signal intensities and second measurement-signal intensities deriving from the non-luminescent substances and underlying the respective spectroscopic method are converted into corrected measurement values in an intermediate step.
11. The method according to claim 9, wherein only those measurement values for the first measurement-signal intensities and second measurement-signal intensities deriving from the non-luminescent substances and underlying the respective spectroscopic method that respectively lie within a certain values range, in particular above a certain threshold value, are drawn on for determining authenticity.

Revendications

1. Document de valeur comprenant des agglomérats particuliers qui renferment respectivement au moins deux différentes phases homogènes, la première phase homogène reposant sur une première substance non luminescente détectable par un procédé spectroscopique, et la deuxième phase homogène reposant sur une deuxième substance non luminescente détectable par un procédé spectroscopique, cependant que la substance non luminescente de la première phase homogène et la substance non luminescente de la deuxième phase homogène sont sélectionnées parmi les cinq types de substances suivants, à savoir une substance détectable par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, une substance détectable par spectroscopie de résonance de spin électronique, une substance détectable par spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire, une substance détectable par spectroscopie SER (Surface Enhanced Raman) et une substance détectable par spectroscopie SEIRA (Surface Enhanced Infrared Absorption), et cependant que, lors d'une évaluation de valeurs de mesure pouvant être obtenues par une mesure propre à l'endroit, effectuée à différents endroits du document de sécurité, de la première intensité du signal de mesure causée par la première substance et utilisée comme base du procédé spectroscopique, et de la deuxième intensité du signal de mesure causée par la deuxième substance et utilisée comme base du procédé spectroscopique, il y a une corrélation statistique entre les premières intensités de signal de mesure et les deuxièmes intensités du signal de mesure, cependant qu'il y a une corrélation statistique quand, après le calcul d'une fonction statistique de corrélation relative aux valeurs de mesure obtenues et après comparaison de leur montant avec une valeur seuil pour une fonction de corrélation d'un montant normalisé à une plage de valeurs de 0 à 1, l'existence d'une corrélation statistique est reconnue quand le montant est $> 0,3$.
2. Document de valeur selon la revendication 1, cependant que le procédé spectroscopique approprié à la détectabilité de la première substance non luminescente et le procédé spectroscopique approprié à la détectabilité de la deuxième substance non luminescente sont identiques, cependant que, de préférence, le rayonnement électromagnétique excitant du procédé spectroscopique est un rayonnement d'ondes radio, de micro-ondes, térahertz ou infrarouge.
3. Document de valeur selon la revendication 2, cependant que le type de la substance non luminescente de la première phase homogène est identique au type de la substance non luminescente de la deuxième phase homogène.
4. Document de valeur selon la revendication 1, cependant que le premier procédé spectroscopique approprié à la détectabilité de la première substance non luminescente et le deuxième procédé spectroscopique approprié à la détectabilité de la deuxième substance non luminescente sont différents, cependant que, de préférence, le rayonnement électromagnétique excitant du premier procédé spectroscopique et le rayonnement électromagnétique excitant du deuxième procédé spectroscopique sont choisis parmi les quatre types de rayonnement suivants rayonnement d'ondes radio, de micro-ondes, térahertz ou infrarouge, à condition que le type du rayonnement électromagnétique excitant du premier procédé spectroscopique est autre que le type du rayonnement électromagnétique excitant du deuxième procédé spectroscopique.
5. Document de valeur selon la revendication 4, cependant que le type de la substance non luminescente de la première phase homogène est autre que le type de la substance non luminescente de la deuxième phase homogène.

EP 3 049 253 B1

6. Document de valeur selon une des revendications de 1 à 5, cependant que les agglomérats sont choisis parmi le groupe consistant en particules noyau-coque, agglomérats de particules, agglomérats de particules encapsulés et particules enveloppées de nanoparticules.
- 5 7. Document de valeur selon une des revendications de 1 à 6, cependant que les agglomérats particuliers présentent une taille de grain D99 située entre 1 micromètre et 100 micromètres, de préférence entre 5 micromètres et 30 micromètres, particulièrement de préférence entre 10 micromètres et 20 micromètres.
- 10 8. Document de valeur selon une des revendications de 1 à 7, cependant que, en plus des agglomérats particuliers, un composant de correction non corrélé est inséré dans ou appliqué sur le document de valeur en concentration uniforme, ledit composant étant luminescent à une longueur déterminée d'onde d'émission ou étant séparément détectable par un procédé spectroscopique.
- 15 9. Procédé de vérification de la présence ou de l'authenticité d'un document de valeur selon une des revendications de 1 à 8, comprenant :
- a) l'excitation de la substance non luminescente, décelable par un procédé spectroscopique, de la première phase homogène, et l'excitation de la substance non luminescente, décelable par un procédé spectroscopique, de la deuxième phase homogène ;
- 20 b) la saisie à résolution locale de valeurs de mesure pour les premières intensité du signal de mesure et deuxièmes intensités du signal de mesure causées par les substances non luminescentes et utilisées comme base du procédé spectroscopique respectif, afin de produire des premières paires de valeurs de mesure intensité de signal de mesure/endroit et des deuxièmes paires de valeurs de mesure intensité de signal de mesure/endroit ;
- 25 c) la vérification pour discerner s'il y a une corrélation statistique entre les premières intensités de signal de mesure et les deuxièmes intensités du signal de mesure, cependant qu'il y a une corrélation statistique quand, après le calcul d'une fonction statistique de corrélation relative aux valeurs de mesure obtenues et après comparaison de leur montant avec une valeur seuil pour une fonction de corrélation d'un montant normalisé à une plage de valeurs de 0 à 1, l'existence d'une corrélation statistique est reconnue quand le montant est $> 0,3$.
- 30 10. Procédé selon la revendication 9, cependant que les valeurs de mesure pour les premières intensité du signal de mesure et les deuxièmes intensités du signal de mesure causées par les substances non luminescentes et utilisées comme base du procédé spectroscopique respectif, sont, lors d'une étape intermédiaire, converties en valeurs de mesure corrigées.
- 35 11. Procédé selon la revendication 9, cependant que ce sont uniquement les valeurs de mesure pour les premières intensité du signal de mesure et les deuxièmes intensités du signal de mesure causées par les substances non luminescentes et utilisées comme base du procédé spectroscopique respectif qui se situent respectivement dans les limites d'une plage de valeurs déterminée, en particulier au-dessus d'une valeur seuil déterminée, qui sont utilisées pour la détermination de l'authenticité.
- 40
- 45
- 50
- 55

FIG 1



FIG 2

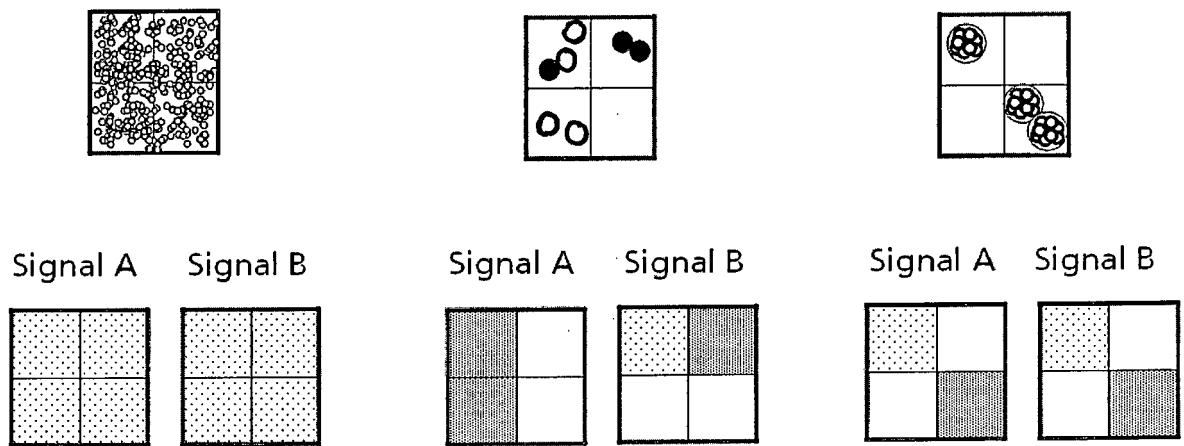


FIG 3

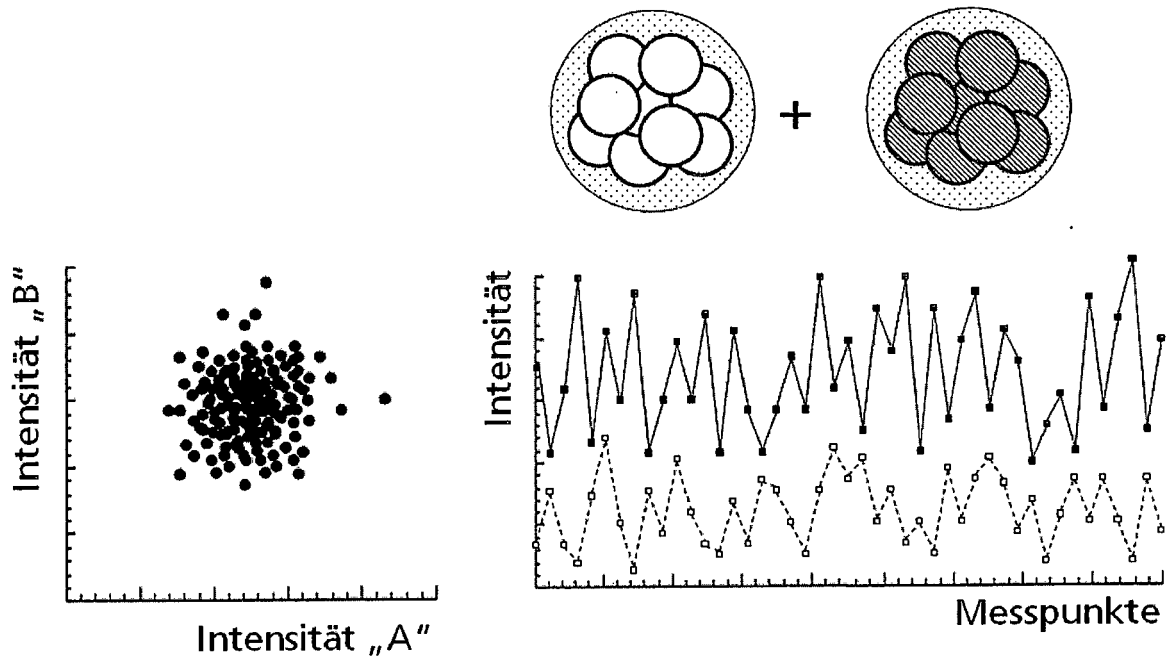


FIG 4

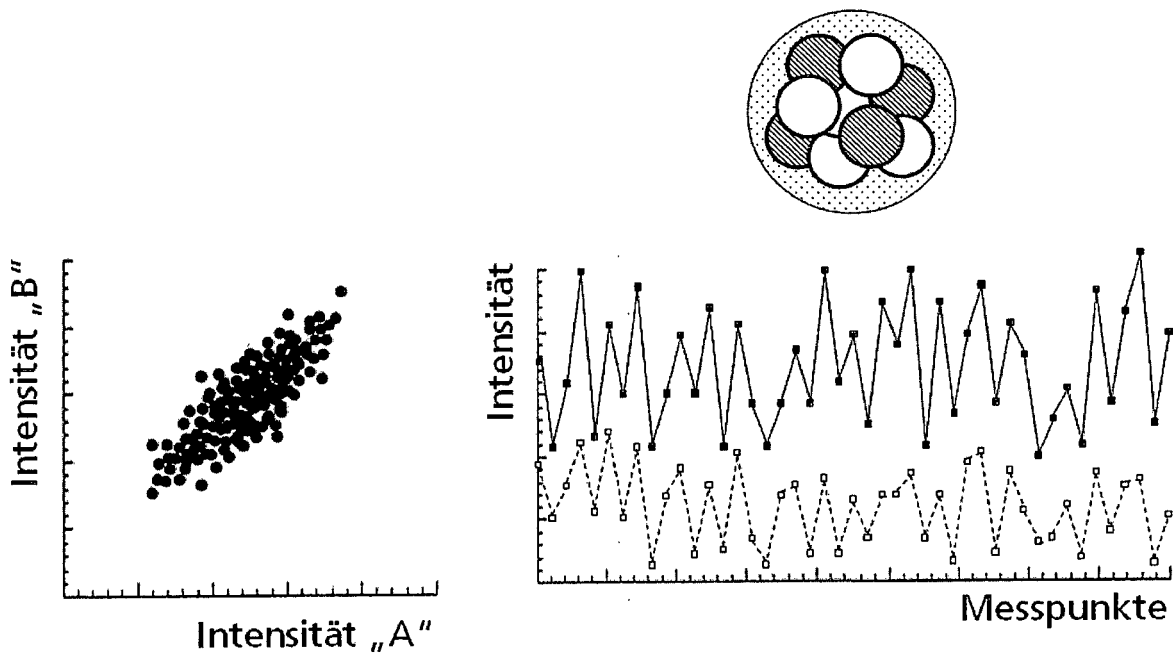


FIG 5

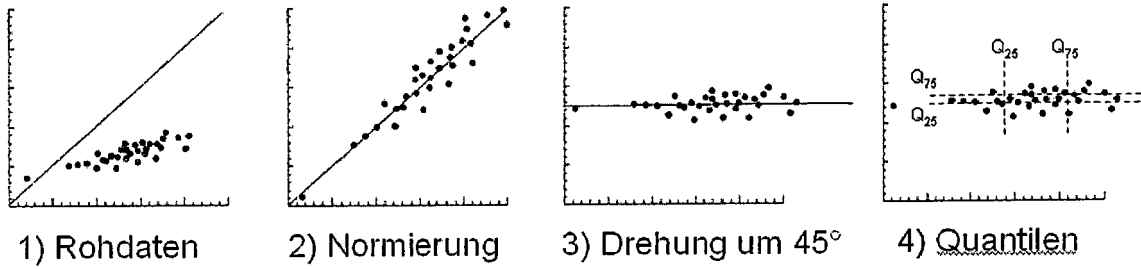


FIG 6

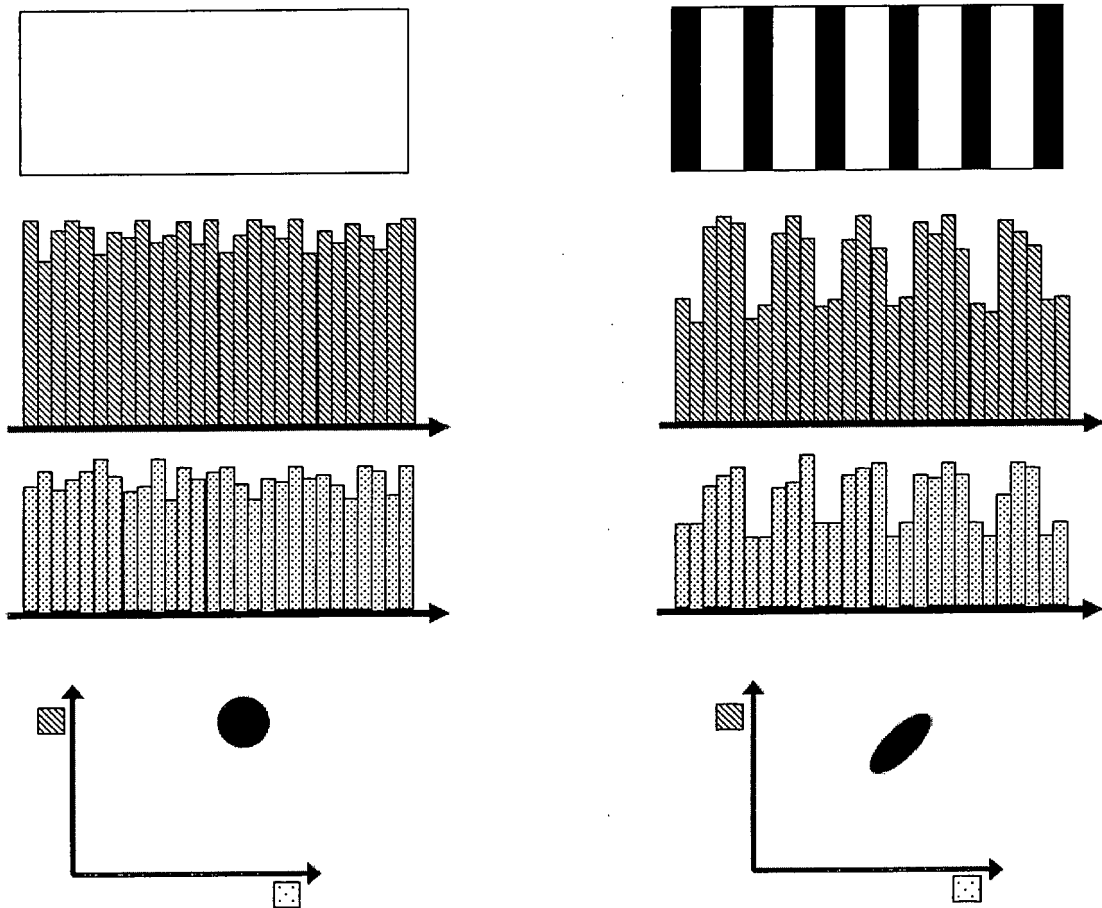


FIG 7

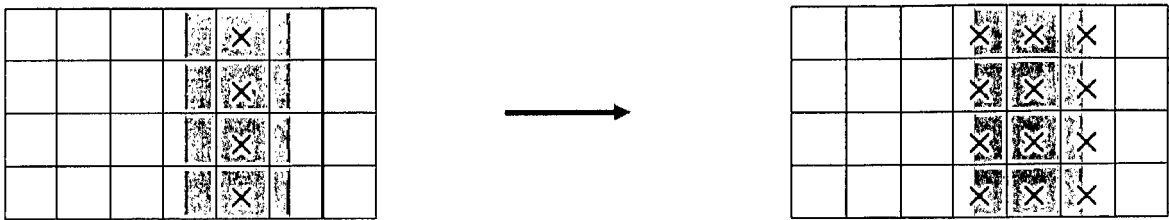
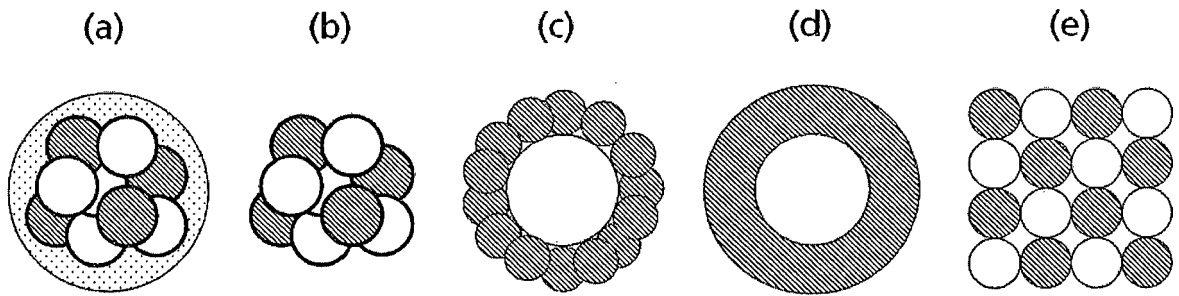


FIG 8



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102005047609 A1 [0003]
- EP 1826730 A2 [0003]
- US 4376264 A [0027] [0083] [0087]
- US 5149946 A [0027]
- DE 19518086 A [0027]
- EP 0775324 B1 [0028]
- EP 2505619 A1 [0029]
- WO 2008028476 A2 [0030]
- US 20130009119 A1 [0030]
- US 20120156491 A1 [0030]
- US 20110228264 A1 [0030] [0087]
- US 20070165209 A1 [0030]
- WO 2010135351 A1 [0030]
- US 5853464 A [0030]
- WO 02085543 A1 [0030]
- US 5324567 A [0030] [0083]
- WO 2011066948 A1 [0031]
- US 20030132538 A1 [0031]
- WO 2005113705 A1 [0031]
- WO 2006072380 A2 [0079]
- WO 9605522 A [0092]
- WO 03014700 A2 [0092]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1997, 628-645 [0049]
- **R. STORM.** Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle. Carl Hanser Verlag, 2007, 246-285 [0055]