

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges**

**Eigentum**

Internationales Büro



**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**

**WO 2014/005686 A2**

**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum**  
**9. Januar 2014 (09.01.2014)**

**(51) Internationale Patentklassifikation:**

**D21H 21/48 (2006.01)**

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/001905

**(22) Internationales Anmelde datum:**  
28. Juni 2013 (28.06.2013)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(30) Angaben zur Priorität:**  
10 2012 013 244.1 3. Juli 2012 (03.07.2012) DE

**(71) Anmelder:** GIESECKE & DEVRIENT GMBH  
[DE/DE]; Prinzregentenstrasse 159, 81677 München (DE).

**(72) Erfinder:** KECHT, Johann; Beblostrasse 3, 81677  
München (DE). RAUSCHER, Wolfgang; Untere  
Ringstrasse 4, 94365 Parkstetten (DE). STEINLEIN,  
Stephan; Oettingenstrasse 60, 80538 München (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,

KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz  
2 Buchstabe g)*



**WO 2014/005686 A2**

**(54) Title:** VALUE DOCUMENT, METHOD FOR CHECKING THE PRESENCE OF SAME AND VALUE DOCUMENT SYSTEM

**(54) Bezeichnung :** WERTDOKUMENT, VERFAHREN ZUR ÜBERPRÜFUNG DES VORLIEGENS DESSELBEN UND  
WERTDOKUMENTSYSTEM

**(57) Abstract:** The invention relates to a value document having luminescent, particulate agglomerates which each contain at least two different luminescent solid homogeneous phases emitting with a first and a second emission wavelength, wherein, during an evaluation of measured values which can be obtained by a location-specific measurement, carried out at different locations, of the first luminescent intensity at the first emission wavelength and the second luminescent intensity at the second emission wavelength, there is a statistical correlation between the first luminescent intensities and the second luminescent intensities.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Wertdokument mit lumineszierenden, partikulären Agglomeraten, die jeweils mindestens zwei unterschiedliche, mit einer ersten bzw. einer zweiten Emissionswellenlänge emittierende, lumineszierende, feste homogene Phasen beinhalten, wobei bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten durchgeführte, ortsspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge und der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissions Wellenlänge erhältlich sind, eine statistische Korrelation zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den zweiten Lumineszenzintensitäten vorliegt.

Wertdokument, Verfahren zur Überprüfung des Vorliegens desselben und  
Wertdokumentsystem

Die Erfindung betrifft ein Wertdokument wie eine Banknote, ein Verfahren  
5 zum Überprüfen des Vorliegens desselben und ein Wertdokumentsystem.

Die Echtheitssicherung von Wertdokumenten mittels lumineszierender Sub-  
stanzen ist seit langem bekannt. Bevorzugt werden mit Seltenerdmetallen  
dotierte Wirtsgitter eingesetzt, wobei durch geeignete Abstimmung von Sel-  
10 tenerdmetall und Wirtsgitter die Absorptions- und Emissionsbereiche in ei-  
nem breiten Bereich variiert werden können. Auch die Verwendung magne-  
tischer und elektrisch leitfähiger Materialien zur Echtheitssicherung ist an  
sich bekannt. Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit und Lumineszenzemis-  
sion sind durch im Handel verfügbare Messgeräte maschinell nachweisbar,  
15 Lumineszenz bei Emission im sichtbaren Bereich in ausreichender Intensität  
auch visuell.

Praktisch ebenso alt wie die Echtheitssicherung von Wertdokumenten ist die  
Problematik der Fälschung der Echtheitsmerkmale der Wertdokumente. Die  
20 Fälschungssicherheit kann beispielsweise dadurch erhöht werden, dass nicht  
nur ein Merkmalsstoff, sondern mehrere Merkmalsstoffe in Kombination  
verwendet werden, beispielsweise ein lumineszierender Stoff und ein mag-  
netischer Stoff, oder ein lumineszierender Stoff und ein die Lumineszenzei-  
genschaften beeinflussender Stoff. Die DE 10 2005 047 609 A1 beschreibt  
25 Merkmalsstoffe zur Echtheitssicherung von Wertdokumenten, die einen  
Lumineszenzstoff und mindestens einen weiteren Stoff, der bevorzugt mag-  
netisch 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 Zu-  
30 sammenwirken der Lumineszenzemissionseigenschaften des Lumineszenz-  
stoffes und der Eigenschaften der Nanopartikel.

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 des-  
selben bereitzustellen.

### Zusammenfassung der Erfindung

Ein erster Aspekt der Erfindung betrifft ein Wertdokument mit lumineszie-  
renden, partikulären Agglomeraten, die jeweils mindestens zwei unter-  
schiedliche, mit einer ersten bzw. einer zweiten Emissionswellenlänge emit-  
tierende, lumineszierende, feste homogene Phasen beinhalten, wobei bei ei-  
ner Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten  
durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei  
der ersten Emissionswellenlänge und der zweiten Lumineszenzintensität bei  
der zweiten Emissionswellenlänge erhältlich sind, eine statistische Korrelati-  
on zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den zweiten Lumines-  
zenzintensitäten vorliegt.

Es wird bevorzugt, dass die für die Auswertung herangezogenen Lumines-  
zenzintensitäten jeweils mittels eines Algorithmus umgerechnete, korrigierte  
Messwerte sind.

Des Weiteren wird bevorzugt, dass die Agglomerate von der Gruppe beste-  
hend aus Kern/Hülle-Teilchen, Pigmentagglomeraten, verkapselten Pigmen-  
tagglomeraten und von Nanopigmenten umhüllten Pigmenten gewählt sind.

Weiterhin wird bevorzugt, dass die partikulären Agglomerate eine Korngrö-  
ße D99 in einem Bereich von 1 Mikrometer bis 30 Mikrometer, weiter bevor-

zugt in einem Bereich von 5 Mikrometer bis 20 Mikrometer, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 10 Mikrometer bis 20 Mikrometer und insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 15 Mikrometer bis 20 Mikrometer, aufweisen.

5

Zusätzlich oder alternativ zu den vorangehend beschriebenen Werten der Korngröße D99 wird weiterhin bevorzugt, dass die partikulären Agglomerationen eine Korngröße D50 in einem Bereich von 1 Mikrometer bis 30 Mikrometer, weiter bevorzugt in einem Bereich von 5 Mikrometer bis 20 Mikrometer und insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 7,5 Mikrometer bis 20 Mikrometer, aufweisen.

D99 und D50 bezeichnen dabei, dass 99% bzw. 50% der Partikel einer Korngrößenverteilung Korngrößen aufweisen, die kleiner oder gleich diesem Wert sind.

Ein zweiter Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überprüfung des Vorliegens eines Wertdokuments gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- 20 a) das Anregen der lumineszierenden Stoffe zur Emission;
- b) das ortsaufgelöste und wellenlängenselektive Erfassen von Messwerten für die von den lumineszierenden Stoffen emittierte Strahlung, wobei für jede der ersten und der zweiten Emissionswellenlänge Messwertpaare Emissionswellenlänge/Ort erzeugt werden, um somit erste Lumineszenzintensitäten bei der ersten Emissionswellenlänge und zweite Lumineszenzintensitäten bei der zweiten Emissionswellenlänge zu gewinnen;
- 25 c) das Überprüfen, ob eine statistische Korrelation zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den zweiten Lumineszenzintensitäten vorliegt.

- Ein dritter Aspekt der Erfindung betrifft ein Wertdokumentsystem mit zu mindest ersten Wertdokumenten und zweiten Wertdokumenten, wobei die ersten Wertdokumente jeweils gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung gewählt sind und die ersten Wertdokumente von den zweiten Wertdokumenten anhand der statistischen Korrelation ihrer Lumineszenzintensitäten unterscheidbar sind.
- 5

Als Wertdokumentsystem kann z.B. eines gewählt werden, das mehrere Arten von Banknoten unterschiedlicher Denomination aufweist.

10

Gemäß einer bevorzugten Variante kann das Wertdokumentsystem so ausgestaltet sein, dass die zweiten Wertdokumente keine statistische Korrelation aufweisen.

- 15 Gemäß einer weiteren, bevorzugten Variante umfasst das Wertdokumentsystem erste Wertdokumente, zweite Wertdokumente, dritte Wertdokumente und vierte Wertdokumente, von denen die dritten Wertdokumente und die vierten Wertdokumente lediglich optional sind, nämlich:

- 20 a) erste Wertdokumente, die jeweils ein lumineszierendes Gemisch bestehend aus lumineszierenden, partikulären Agglomeraten (A+B) und lumineszierenden Partikeln C aufweisen, wobei

die partikulären Agglomerate (A+B) jeweils zwei unterschiedliche, mit einer ersten bzw. einer zweiten Emissionswellenlänge emittierende, lumineszierende, feste homogene Phasen A und B beinhalten und die lumineszierenden Partikel C jeweils aus einer bei einer dritten Emissionswellenlänge

25 emittierenden, festen homogenen Phase C bestehen, und

bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzinten-

sität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, lediglich zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den zweiten Lumineszenzintensitäten eine statistische Korrelation vorliegt;

- 5           b) zweite Wertdokumente, die jeweils ein lumineszierendes Gemisch bestehend aus lumineszierenden, partikulären Agglomeraten (B+C) und lumineszierenden Partikeln A aufweisen, wobei
- die partikulären Agglomerate (B+C) jeweils die zwei unterschiedlichen, mit der zweiten bzw. der dritten Emissionswellenlänge emittierenden, 10 lumineszierenden, festen homogenen Phasen B und C beinhalten und die lumineszierenden Partikel A jeweils aus der bei der ersten Emissionswellenlänge emittierenden, festen homogenen Phase A bestehen, und
- bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, lediglich zwischen den zweiten Lumineszenzintensitäten und den dritten Lumineszenzintensitäten eine statistische Korrelation vorliegt;
- 15           optional c) dritte Wertdokumente, die jeweils ein lumineszierendes Gemisch bestehend aus lumineszierenden, partikulären Agglomeraten (A+C) und lumineszierenden Partikeln B aufweisen, wobei
- die partikulären Agglomerate (A+C) jeweils die zwei unterschiedlichen, mit der ersten bzw. der dritten Emissionswellenlänge emittierenden, 20 lumineszierenden, festen homogenen Phasen A und C beinhalten und die lumineszierenden Partikel B jeweils aus der bei der zweiten Emissionswellenlänge emittierenden, festen homogenen Phase B bestehen, und
- bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, lediglich zwischen den zweiten Lumineszenzintensitäten und den dritten Lumineszenzintensitäten eine statistische Korrelation vorliegt;

tensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, lediglich zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den dritten Lumineszenzintensitäten eine statistische Korrelation vorliegt; und

optional d) vierte Wertdokumente, die jeweils lumineszierende, partikuläre Agglomerate (A+B+C) aufweisen, wobei

die partikulären Agglomerate (A+B+C) jeweils die drei unterschiedlichen, mit der ersten bzw. der zweiten bzw. der dritten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden, festen homogenen Phasen A, B und C beinhalten und

bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, eine statistische Korrelation zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten, den zweiten Lumineszenzintensitäten und den dritten Lumineszenzintensitäten vorliegt.

## 20 Ausführliche Beschreibung der Erfindung

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.

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

5 natürlichlicherweise gewissen Schwankungen. Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass eine gezielte Erzeugung von gemischten, partikulären Agglomeraten aus zwei verschiedenen Lumineszenzstoffen die Wirkung einer statistischen Korrelation der Intensitätsschwankungen der Lumineszenzsignale beider Stoffe zur Folge hat. Auf diese Weise ist es möglich,

10 die erfindungsgemäßen Proben durch Auswerten der agglomeratbedingten Signalkorrelation von nicht-korrelierenden Echtheitsmerkmalen zu unterscheiden. Das Auswerten der agglomeratbedingten Signalkorrelation kann z.B. mittels einer Recheneinheit in einem Sensor vorgenommen werden. Nicht-korrelierende Echtheitsmerkmale sind insbesondere die Gemische

15 einzelner, unbehandelter pulverförmiger Lumineszenzstoffe.

Die Nutzung des obigen Effekts führt zu einer Erhöhung der Fälschungssicherheit, weil nicht-korrelierende Merkmalssignale trotz gleicher Bandenlage und Intensität als „unecht“ erkannt werden können. Darüber hinaus lässt sich die Anzahl der möglichen Codierungen erhöhen. So können aus einer Codierung, die die einzelnen lumineszierenden Merkmalsstoffe A, B und C enthält, mittels einer gezielten partikulären Agglomeration von jeweils zwei bzw. drei der lumineszierenden 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.

Die erfindungsgemäßen partikulären Agglomerate weisen mindestens zwei unterschiedliche lumineszierende Stoffe auf, die unabhängig voneinander

durch Strahlung im infraroten und/oder sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich zur Lumineszenzemission, bevorzugt Phosphoreszenzemission, anregbar sind. Die Haftung der beiden, in Form von festen homogenen Phasen vorliegenden lumineszierenden Stoffe muss ausreichend stark sein, dass sich 5 bei Lagerung und Verarbeitung keine Trennung der beiden lumineszierenden Stoffe ereignet, zumindest nicht in einem für die Herstellung von Sicherheitsmerkmalen störenden Ausmaß.

Bei den erfindungsgemäßen partikulären Agglomeraten kann es sich insbesondere um Kern/Hülle-Teilchen, Pigmentagglomerate, verkapselte Pigmentagglomerate oder von Nanopigmenten umhüllte Pigmente handeln. Pigmentagglomerate und verkapselte Pigmentagglomerate werden besonders bevorzugt.

15 Die einzelnen, lumineszierenden, festen homogenen Phasen, die die erfindungsgemäßen partikulären Agglomerate bilden, können z.B. auf einem einer Matrix bildenden anorganischen Festkörper basieren, der mit einem oder mehreren Seltenerdmetallen oder Übergangsmetallen dotiert ist.

20 Geeignete anorganische Festkörper, 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-  
25 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);

- Oxyhalogenide und Oxychalkogenide, insbesondere Oxychloride wie z. B. Yttriumoxychlorid, Lanthanoxychlorid; sowie Oxysulfide, wie z.B. Yttriumoxysulfid, Gadoliniumoxysulfid;
- Sulfide und andere Chalkogenide, z.B. Zinksulfid, Cadmiumsulfid, Zink-  
5 selenid, 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, Calciumfluoroapatite, Calciumchloroapatite; oder Spodiosite, darunter z.B. Calcium-Fluoro-Spodiosite, Calcium-Chloro-Spodiosite;
- Silicate und Aluminosilicate, insbesondere Zeolithe wie z.B. Zeolith A, Zeolith Y; zeolithverwandte Verbindungen wie z.B. Sodalithe; Feldspate wie z.B. Alkalifeldspate, Plagioklase;
- 10 15 weitere anorganische Verbindungsklassen wie z.B. Vanadate, Germanate, Arsenate, Niobate, Tantalate.

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

20

Bei der Absicherung von Banknoten mit Sicherheitsmerkmalen auf Basis von Lumineszenzpigmenten (wie die oben erwähnten, mit Seltenerdmetallen oder Übergangsmetallen dotierten anorganische Matrizen) 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 der Lumineszenzintensität an verschiedenen Stellen des Banknotensubstrats durch Intensitätsschwankungen bemerkbar machen.

5 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, 10 ortsabhängigen Intensitätsschwankungen zweier verschiedener Merkmalstoffe. 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 Merkmalstoffe 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).

20

Ein anderes Bild ergibt sich hingegen bei der Kombination zweier verschiedener Lumineszenzstoffe zu einem partikulären Agglomerat (siehe Figur 1). Beispielsweise würde ein partikuläres Agglomerat, das durch Agglomerieren einer Mischung der Lumineszenzpigmente „A“ und „B“ erhalten wurde,

25 beide Pigmenttypen in sich vereinen.

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 Lumineszenzpigmente „A“ und „B“ entstehen (siehe Figur 2).

5 In der Figur 2 werden die Lumineszenzintensitäten der Leuchtpigmente „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:

10 Pigmente „A“ und „B“, die jeweils eine niedrige Lumineszenzintensität aufweisen, werden in hoher Menge eingesetzt. Dies führt zu geringen Schwankungen der Lumineszenzintensität in den einzelnen Bereichen. „Signal A“ und „Signal B“ sind immer ähnlich stark.

15 Figur 2 Mitte:

Pigmente „A“ und „B“, die jeweils eine hohe Lumineszenzintensität 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.

25

Figur 2 Rechts:

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 er-

höhtem „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.

- 5 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 Herstellungsme-  
10 thode zu partikulären Agglomeraten mit einer statistischen inneren Vertei-  
lung der Pigmente A und B führt. Beispielsweise können Agglomerat-  
Zusammensetzungen entstehen, die im Mittel aus zehn Pigmentpartikeln  
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  
15 Messposition des Papiersubstrats, an der eine hohe lokale Konzentration von  
Agglomeraten vorliegt, ein besonders starkes Signal des Lumineszenzstoffs  
„A“ gemessen wird, das Signal des Lumineszenzstoffs „B“ jedoch nicht sig-  
nifikant erhöht ist. Dies ist jedoch statistisch gesehen unwahrscheinlich. Bei  
einer lokalen Häufung bzw. Verarmung der Agglomerate ist es wahrschein-  
lich, zu einem gewissen Grad eine Häufung bzw. Verarmung der Signale  
20 von „A“ und „B“ anzutreffen. Die Signale korrelieren somit miteinander. Zur  
weiteren Erklärung dieser Korrelation folgt das Anwendungsbeispiel 1:

#### Anwendungsbeispiel 1:

- Es wurden Mischagglomerate aus zwei Lumineszenzstoffen „A“ und „B“  
25 hergestellt. Zum Vergleich wurden die Agglomerate „nur A“ und die Ag-  
glomerate „nur B“ hergestellt. Anschließend wurde in einem Blattbildner ein  
Papierblatt mit 2 Gew.-% der Mischagglomerate aus „A“ und „B“ präpa-  
riert. Des Weiteren wurde ein Papierblatt mit einer Mischung von 1 Gew.-%  
„nur A“ und 1 Gew.-% „nur B“ präpariert. Die spektrale Untersuchung

ergibt, dass in beiden Blättern jeweils die Signale von Stoff „A“ und Stoff „B“ bei der gleichen Wellenlänge und mit vergleichbarer Intensität erkennbar sind. Ein üblicher Sensor, der z.B. die Bandenlage und die Lumineszenzintensität überprüft, würde somit keinen Unterschied zwischen den beiden 5 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 einem Sensor vermessen, der automatisch an mehreren Messpositionen gleichzeitig die Signalstärke der beiden 10 Merkmale A und B prüft. Zur Erhöhung der Anzahl 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 Punkt- 15 haufen. 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 20 an.

Wären die normierten Signalintensitäten von „A“ und „B“ an allen Messpositionen des Papiersubstrats identisch, würde die in Figur 4 dargestellte 25 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 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.

5

Die Auswertung von Messdaten und Bestimmung einer statistischen Korrelation wird nachstehend in Verbindung mit der Figur 5 im Detail beschrieben.

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

15 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).

20 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.

25 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:

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

5

### 1. Continuous

10 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

15 15 Rangordnungsverfahren: Führe die Berechnungen nicht auf den Originalwerten, sondern auf den Rangordnungs-Indizes durch.

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

20

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

25 Diese Verfahren sind für beliebige Verteilungen geeignet. Insbesondere wirken sich Signal-Ausreißer hierbei nicht störend aus.

### 3. Nominal

Auswertungen basierend auf Kontingenztabellen (d.h. Tabellen mit den absoluten oder relativen Häufigkeiten von Ereignissen mit diskreten (d.h. nicht kontinuierlichen) Werten).

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

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

10

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.

15

Weiterführende Literatur zum obigen Thema: R. Storm: „Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle“, Carl Hanser Verlag, 12. Auflage, 2007, Seiten 246-285, deren Offenbarungsgehalt hierin durch Bezugnahme enthalten ist.

20

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/Correlation_and_dependence)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Spearman%27s\\_rank\\_correlation\\_coefficient](http://en.wikipedia.org/wiki/Spearman%27s_rank_correlation_coefficient)

25

[http://de.wikibooks.org/wiki/Mathematik:\\_Statistik:\\_Korrelationsanalyse](http://de.wikibooks.org/wiki/Mathematik:_Statistik:_Korrelationsanalyse)  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Rangkorrelationskoeffizient>

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

Beispiel 1: die folgende Korrelationsfunktion:

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

- 5 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.
- 10 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.
- 15

- Das erfindungsgemäße Wertdokument kann im Bereich der 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.
- 20 Hierzu zählen alle Faktoren, durch die die Signalstärke beider auszuwertender Lumineszenzen an derselben Stelle im Papiersubstrat verändert wird. Dies kann z.B. eine Abschwächung oder Verstärkung sein, die auf eine der folgenden Ursachen zurückzuführen ist:
- 25

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

Figur 6 zeigt einen Vergleich zwischen den Lumineszenzsignalen zweier nicht korrelierender Luminophore in einem unbedruckten Papiersubstrat  
10 und nach Überdruckung mit einem Streifenmuster. Im unbedruckten Papiersubstrat besteht erwartungsgemäß kein merklicher Zusammenhang zwischen den Signalstärken der beiden Luminophore. Nach der Überdruckung erfolgt an den überdruckten Stellen jedoch eine Abschwächung des Signals, wodurch eine räumliche Korrelation der Signalintensitäten beider Luminophore 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,  
15 durch die sich solche unerwünschten, durch Überdruckung oder Ähnliches verursachten Korrelationseffekte eliminieren bzw. reduzieren lassen:

#### Korrekturmethode 1:

- 25 Es wird in einheitlicher Konzentration eine zusätzliche („dritte“), bei einer dritten Emissionswellenlänge lumineszierende Komponente in das Wertdokument eingeführt, die nicht-korrelierend ist. Durch Einführen einer geeigneten, dritten nicht-korrelierenden Lumineszenzkomponente und Normierung durch ihre Signalintensität verschwinden z.B. sämtliche der oben be-

schriebenen 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 Lumineszenzphoren 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 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:

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 Lumineszenzintensität 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 Überdruckung oberhalb des Schwellwerts liegen.

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.

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

Prinzipiell sind für das Erzeugen der erfindungsgemäßen, partikulären Agglomerate ausgehend von zwei (oder drei) Lumineszenzstoffen eine Reihe von Herstellungsverfahren geeignet. Im Normalfall werden die zuvor vereinzelt vorliegenden Lumineszenzpartikel 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) Lumineszenzstoffen beinhalten, wobei mit den meisten Herstellungsmethoden ein zufälliges statistisches Gemisch der Partikel erhalten wird.

Unerwünscht ist eine Zusammenlagerung jeweils gleicher Partikel, so dass die Agglomerate nur eine einzige Luminophor-Art beinhalten. Dies kann z.B. dann erfolgen, wenn die unterschiedlichen Luminophore 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.

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  $20\mu\text{m}$  nicht überschreiten. Die Partikel, aus denen das Agglomerat zusammengesetzt wird, sollten deutlich kleiner 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.

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.

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 5 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.

In der Praxis befindet man sich häufig zwischen diesen beiden Extremen. Die 10 Verringerung der Luminophorgröße führt meistens zu einem merklichen Verlust der Leuchtintensität. Besonders ab einer Korngröße von ca. 1 µm zeigen viele Leuchtstoffe einen deutlichen Intensitätsverlust, welcher meistens auf die Erhöhung der Oberfläche zurückzuführen ist, da hier Energie strahlungslos an Oberflächendefekten abgebaut werden kann. Eine zu große 15 Korngröße führt jedoch zu den oben beschriebenen Problemen bei der Herstellung geeigneter Agglomerate.

Als Lumineszenzstoffe zum Aufbau der Agglomerate werden daher bevorzugt kleine bis mittelgroße Partikel, z.B. mit einer Korngröße zwischen 1 und 20 5 µm, eingesetzt.

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

25

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 Leuchtstärke oder bei unterschiedlichen Korngrößen-

verteilungen eine Anpassung dieses Verhältnisses vorteilhaft sein. Ebenso kann es unter Umständen notwendig sein, das Mengenverhältnis anzupassen, um z.B. ein bestimmtes gewünschtes mittleres Intensitätsverhältnis bei der Signale im Endprodukt zu erzeugen.

5

Alle bisherigen Beschreibungen beziehen sich der Einfachheit halber auf die Erzeugung von Agglomeraten aus zwei Leuchtstoffen, jedoch lassen sich analog auch drei bzw. beliebig viele Leuchtstoffe zu einem Agglomerat vereinen, wobei die Signalintensitäten aller beteiligten Leuchtstoffe damit untereinander korrelieren.

Die als „Agglomerate“ bezeichneten Einheiten, welche jeweils mehrere Luminophoreinheiten beinhalten, sind gemäß einer Variante ein ungeordneter Haufen aus zusammenhaftenden Partikeln, welche fixiert oder permanent 15 „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 Partikelloberflächen 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 8 c, d und e). Unter Umständen können alternative Ausführungsformen, wie geordnete Agglomerate oder Core-Shell-Systeme, vorteilhafte Eigenschaften besitzen 20 (z.B. eine kontrollierte Partikelverteilung). Ihre Synthese ist jedoch meistens aufwändiger.

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

- (a) ungeordnetes Pigmentagglomerat, das zwei unterschiedliche (insbesondere zusammenhaftende) Lumineszenzpigmente aufweist und mit einer Polymer- oder Silicaschicht umhüllt bzw. verkapselt ist;
  - 5 (b) ungeordnetes Pigmentagglomerat, das zwei unterschiedliche, zusammenhaftende Lumineszenzpigmente aufweist;
  - (c) Core-Shell-Teilchen, bei dem der Kern durch ein erstes Lumineszenzpigment gebildet ist und die Hülle durch eine Mehrzahl zweiter Lumineszenzpigmente gebildet ist;
  - 10 (d) Core-Shell-Teilchen, bei dem der Kern durch ein erstes Lumineszenzpigment gebildet ist und die durchgehende, homogene Hülle aus einem zweiten lumineszierenden Material gebildet ist;
  - (e) geordnetes Pigmentagglomerat, das zwei unterschiedliche Lumineszenzpigmente aufweist.
- 15 Für das obige Beispiel eines ungeordneten Agglomerats wird nachfolgend ein Synthesebeispiel beschrieben:

Hierzu werden die zu agglomerierenden Luminophore (bzw. Lumineszenzpigmente) in Wasser dispergiert. Eine hohe Konzentration an gelöstem Kaliumhydrogencarbonat führt zu einer temporären Agglomeration der Luminophorpartikel (Abschirmung der abstoßenden Oberflächenladung durch Kaliumkationen). Die mittlere Agglomeratgröße kann durch Kontrolle der Rührgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration etc. eingestellt werden. Dabei ist es wichtig, möglichst geringe bzw. keine Scherkräfte aufkommen zu lassen, welche die Agglomerate ansonsten wieder in Einzelpartikel auftrennen würde. Der agglomerierte Zustand wird durch langsame Zudosierung von Kaliumwasserglas fixiert, da dieses mit dem gelösten Hydrogencarbonat zu Silica reagiert und so das Agglomerat beschichtet bzw. die einzelnen Partikel „verklebt“. Nach Filtration kann das Produkt bei 250°C ge-

tempert werden, um den Zusammenhalt der im Agglomerat enthaltenen Partikel zusätzlich zu verstärken.

5 Weitere Ausführungsbeispiele sowie Vorteile der Erfindung werden nachfolgend in Verbindung mit den Figuren 9-12 erläutert.

#### NIR-Lumineszenzpigmente

Die Abkürzung „NIR“ bezeichnet den Begriff „nahes Infrarot“.

10

In den Anwendungsbeispielen werden fünf anorganische NIR-Lumineszenzpigmente mit den folgenden Eigenschaften verwendet:

15 NIR-Lumineszenzpigment „A“: Lumineszenzmaximum 1000 nm bei Anregung mit 802 nm;

NIR-Lumineszenzpigment „B“: Lumineszenzmaximum 1082 nm bei Anregung mit 802 nm;

NIR-Lumineszenzpigment „C“: Lumineszenzmaximum 1545 nm bei Anregung mit 950 nm;

20 NIR-Lumineszenzpigment „D“: Lumineszenzmaximum 2040 nm bei Anregung mit 950 nm;

NIR-Lumineszenzpigment „E“: Lumineszenzmaximum 1792 nm bei Anregung mit 950 nm;

25 Alle Pigmente haben eine Korngröße von  $D99 < 5 \mu\text{m}$  und  $D50 < 2 \mu\text{m}$ .

#### Vorschrift 1 zur Erzeugung eines Lumineszenzpartikel-Agglomerats

10g NIR-Lumineszenzpigment werden in 60 g Wasser dispergiert. Es werden 120 ml Ethanol sowie 3,5 ml Ammoniak (25%) zugegeben. Unter Rühren werden 10 ml Tetraethylorthosilicat 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 D99=20-30µm erhalten. Die erhaltenen Agglomerate werden bei 300°C eine Stunde lang getempert und anschließend mit einer Ultrazentrifugalmühle behandelt. Man erhält ein Produkt mit einer reduzierten Korngröße D99 = 15-18 µm.

10

Vorschrift 2 zur Erzeugung eines Lumineszenzpartikel-Agglomerats

33 g NIR-Lumineszenzpigment werden in 245g Wasser dispergiert. Es werden 44g Kaliumhydrogencarbonat hinzugefügt und unter Rühren über den Verlauf einer Stunde eine Kaliumwasserglas-Lösung hinzugeropft, so dass am Ende ein SiO<sub>2</sub>-Anteil von ca. 20% im Produkt vorliegt. Das Produkt wird abfiltriert, zweimal mit 150 ml Wasser gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Es werden Partikelagglomerate mit einer Korngröße D99 = 18-20µm erhalten.

20

Erzeugte Agglomerate

„AB1“: 5g NIR-Pigment A und 5g NIR-Pigment B werden nach Vorschrift 1 behandelt.

25

„A1“: 10 g NIR-Pigment A werden nach Vorschrift 1 behandelt.

„B1“: 10 g NIR-Pigment B werden nach Vorschrift 1 behandelt.

„CD2“: 16,6g NIR-Pigment C und 16,6 NIR-Pigment D werden nach Vorschrift 2 behandelt.

„C2“: 33g NIR-Pigment C werden nach Vorschrift 2 behandelt.

5

„D2“: 33g NIR-Pigment D werden nach Vorschrift 2 behandelt.

Anwendungsbeispiel 1: Signalkorrelation im Papiersubstrat ohne Korrekturkomponente

10

Die zwei Lumineszenzpigmente aufweisenden Agglomerate (AB1) werden der Papiermasse während der Blattherstellung so hinzugefügt, dass die Agglomerate AB1 im entstehenden Blatt mit einem Massenanteil von 0,1 Gewichtsprozent homogen im Papierkörper verteilt sind. Das Blatt wird anschließend an mehreren unterschiedlichen Stellen durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 802 nm (Größe des Messflecks etwa  $1 \text{ mm}^2$ ) vermessen. Es werden jeweils die Intensitäten der Lumineszenz bei 1000 nm (A) und 1082 nm (B) detektiert. Eine Auftragung der erhaltenen Messpunkte ergibt den Graphen in Figur 9.

20

Figur 9 zeigt die relativen Lumineszenzintensitäten bei 1000 nm (A) (Hochachse) und 1082 nm (B) (Rechtsachse) an verschiedenen Stellen des Papiersubstrats mit aus zwei Lumineszenzpigmenten aufgebauten Agglomeraten AB1.

25

Als Vergleichsbeispiel wird ein zweites Blatt hergestellt, das 0,05 Gewichtsprozent Agglomerate A1 aus dem reinen Pigment A, und 0,05 Gewichtsprozent Agglomerate B1 aus dem reinen Pigment B enthält, und ebenfalls ver-

messen. Eine Auftragung der erhaltenen Messpunkte ergibt den Graphen in Figur 10.

Figur 10 zeigt die relativen Lumineszenzintensitäten bei 1000 nm (A) (Rechtsachse) und 1082 nm (B) (Hochachse) an verschiedenen Stellen des Papiersubstrats mit jeweils aus einer Sorte Lumineszenzpigment aufgebauten Agglomeraten A1 und B1.

Berechnet man beispielsweise den Korrelationskoeffizienten der Datenpunkte aus Figur 9, so erhält man einen hohen Korrelationswert von 73%. Die Datenpunkte aus Figur 10 korrelieren hingegen deutlich schwächer, man erhält einen Korrelationskoeffizienten von 30%.

Bei der Durchführung einer Reihe von 100 Messungen, die bei den Blättern an zufälligen Stellen vorgenommen werden, erhält man bei dem Blatt, das aus zwei Pigmenten zusammengesetzte Agglomerate AB1 enthält, typischerweise Korrelationswerte von über 70%. Bei dem Blatt, das die mit jeweils aus einer Sorte Lumineszenzpigment aufgebauten Agglomerate (A1, B1) enthält, werden deutlich niedrigere Werte, insbesondere unter 50%, erhalten.

Die Blätter lassen sich somit anhand des Grades der Korrelation unterscheiden, obwohl sie gleiche Gewichtsanteile an beiden NIR-Lumineszenzpigmenten A und B enthalten.

25

Die Tatsache, dass im zweiten Fall überhaupt eine Korrelation erkennbar ist, ist hauptsächlich auf Inhomogenitäten des Papiers zurückzuführen, die die Lumineszenzintensität an einer Messstelle jeweils für beide Komponenten A und B gleichzeitig erhöhen bzw. erniedrigen. Die Inhomogenitäten des Pa-

piers sind unter anderem von der Papierart und der Herstellungsmethode abhängig.

- Vorzugsweise wird auch bei unbedrucktem Papier die im folgenden Anwendungsbeispiel 2 beschriebene Methode der Korrektur von Bedruckungseffekten durch eine zusätzliche Lumineszenzkomponente gewählt.

Anwendungsbeispiel 2: Signalkorrelation in einem bedruckten Blatt mit Korrekturkomponente

10

Die zwei Lumineszenzpigmente aufweisenden Agglomerate (CD2) und die zusätzliche Komponente E (nicht agglomeriert) werden der Papiermasse während der Blattherstellung so hinzugefügt, dass die Agglomerate CD2 im entstehenden Blatt mit einem Massenanteil von 0,2 Gewichtsprozent, sowie 15 die Komponente E mit einem Massenanteil von 0,5 Gewichtsprozent homogen im Papierkörper verteilt sind. Anschließend wird das Blatt mit einem schwarzen Streifenmuster bedruckt (Streifendicke ca. 1 cm), wodurch an den bedruckten Stellen eine signifikante Lumineszenzabschwächung (auf ca. 50% des Ursprungssignals) erhalten wird.

20

Zum Vergleich wird ein analoges Blatt mit jeweils 0,1 Gewichtsprozent der Agglomerate C2 und D2, sowie 0,5 Gewichtsprozent der zusätzlichen Komponente E hergestellt und ebenfalls bedruckt.

25

Beide Blätter werden an mehreren unterschiedlichen Stellen durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 950 nm (Größe des Messflecks etwa 0,8 mm<sup>2</sup>) vermessen. Es werden jeweils die Intensitäten der Lumineszenz bei 1545 nm (C), 2040 nm (D) und 1792 nm (E) detektiert.

Durch die lokale Abschwächung der detektierten Lumineszenzintensität in den bedruckten Bereichen zeigt sowohl das Blatt mit den Agglomeraten CD2, als auch das Blatt mit den Agglomeraten C2 und D2 eine starke Korrelation der Signalintensitäten C und D (weisse Punkte in Figur 11 und Figur 5 12).

Figur 11 zeigt die relativen Lumineszenzintensitäten bei 1545 nm (C) (Rechtsachse) und 2040 nm (D) (Hochachse) an verschiedenen Stellen eines Papiersubstrats mit aus zwei Lumineszenzpigmenten aufgebauten Agglomeraten CD2 vor (weiss) und nach (schwarz) Korrektur durch die Lumineszenzintensität bei 1792 nm (E) eines zusätzlichen Lumineszenzpigments.

Figur 12 zeigt die relativen Lumineszenzintensitäten bei 1545 nm (C) (Rechtsachse) und 2040 nm (D) (Hochachse) an verschiedenen Stellen eines Papiersubstrats mit jeweils aus einer Sorte eines Lumineszenzpigments aufgebauten Agglomeraten C2 und D2 vor (weiss) und nach (schwarz) Korrektur durch die Lumineszenzintensität bei 1792 nm (E) eines zusätzlichen Lumineszenzpigments.

20 Da sich der Effekt der Bedruckung, genauso wie der Effekt der Inhomogenitäten der Papiermasse, auf alle drei Komponenten C, D, E gleichermaßen auswirkt, lassen sich diese Effekte durch Normierung der Signalintensitäten C, D durch die Signalintensität E eliminieren (schwarze Punkte in Figur 11 und Figur 12). Als Folge lässt sich nur noch im Blatt mit den Agglomeraten 25 CD2 eine Korrelation feststellen, während im Blatt mit den getrennten Komponenten C2 und D2 keine Korrelation mehr festgestellt werden kann.

Somit beträgt der Korrelationskoeffizient nach der Durchführung einer Reihe von 100 Messungen, die an zufälligen Stellen im Papiersubstrat vorgenom-

men werden, bei dem Blatt mit Agglomeraten CD2 vor der Korrektur 0,97 und nach der Korrektur 0,87. Es herrscht also noch eine starke Korrelation zwischen C und D vor, wohingegen das Blatt mit Agglomeraten C2 und D2 vor der Korrektur einen Wert von 0,97 und nach der Korrektur einen niedrigen Wert von 0,12 aufweist.

Das in der vorliegenden Erfindung beschriebene lumineszierende Codierungsmuster ist nicht auf ein Barcode-System oder ein Codierungsraster, wie es z.B. in Fig. 2 und Fig. 7 dargestellt ist, eingeschränkt. Die in den Figuren 10 gezeigten „Raster“ wurden willkürlich gewählt, d.h. die Messstellen können mit Bezug auf ihre Größe und ihren Ort beliebig gewählt werden und müssen nicht innerhalb eines solchen Rasters liegen.

Grundsätzlich können die erfindungsgemäß verwendeten lumineszierenden 15 Stoffe im Wertdokument selbst, insbesondere im Papiersubstrat, eingebracht sein. Zusätzlich oder alternativ können die lumineszierenden Stoffe auf dem Wertdokument aufgebracht sein (z.B. können die lumineszierenden Stoffe auf dem Papiersubstrat aufgedruckt sein). Bei dem Wertdokumentsubstrat muss es sich nicht zwangsläufig um ein Papiersubstrat handeln, es könnte 20 auch ein Kunststoffsubstrat sein oder ein Substrat, das sowohl Papier- Bestandteile als auch Kunststoffbestandteile aufweist.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wertdokument mit lumineszierenden, partikulären Agglomeraten, die jeweils mindestens zwei unterschiedliche, mit einer ersten bzw. einer zweiten Emissionswellenlänge emittierende, lumineszierende, feste homogene Phasen beinhalten, wobei bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten des Wertdokuments durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge und der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge erhältlich sind, eine statistische Korrelation zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den zweiten Lumineszenzintensitäten vorliegt.
2. Wertdokument nach Anspruch 1, wobei die für die Auswertung herangezogenen Lumineszenzintensitäten jeweils mittels eines Algorithmus umgerechnete, korrigierte Messwerte sind.
3. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Agglomerate von der Gruppe bestehend aus Kern/Hülle-Teilchen, Pigmentagglomeraten, verkapselten Pigmentagglomeraten und von Nanopigmenten umhüllten Pigmenten gewählt sind.
4. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die partikulären Agglomerate eine Korngröße D99 in einem Bereich von 1 Mikrometer bis 30 Mikrometer, bevorzugt in einem Bereich von 5 Mikrometer bis 20 Mikrometer, weiter bevorzugt in einem Bereich von 10 Mikrometer bis 20 Mikrometer und insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 15 Mikrometer bis 20 Mikrometer, aufweisen.

5. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die partikulären Agglomerate eine Korngröße D50 in einem Bereich von 1 Mikrometer bis 30 Mikrometer, bevorzugt in einem Bereich von 5 Mikrometer bis 20 Mikrometer und insbesondere bevorzugt in einem Bereich von 7,5 Mikrometer bis 20 5 Mikrometer, aufweisen.
6. Verfahren zur Überprüfung des Vorliegens eines Wertdokuments nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das die folgenden Schritte umfasst:
  - a) das Anregen der lumineszierenden Stoffe zur Emission;
  - 10 b) das ortsaufgelöste und wellenlängenselektive Erfassen von Messwerten für die von den lumineszierenden Stoffen emittierte Strahlung, wobei für jede der ersten und der zweiten Emissionswellenlänge Messwertpaare Emissionswellenlänge/Ort erzeugt werden, um somit erste Lumineszenzintensitäten bei der ersten Emissionswellenlänge und zweite Lumineszenzintensitäten bei der zweiten Emissionswellenlänge zu gewinnen;
  - 15 c) das Überprüfen, ob eine statistische Korrelation zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den zweiten Lumineszenzintensitäten vorliegt.
7. Wertdokumentsystem mit zumindest ersten Wertdokumenten und zweiten Wertdokumenten, wobei die ersten Wertdokumente jeweils gemäß einem 20 der Ansprüche 1 bis 5 gewählt sind und die ersten Wertdokumente von den zweiten Wertdokumenten anhand der statistischen Korrelation ihrer Lumineszenzintensitäten unterscheidbar sind.
- 25 8. Wertdokumentsystem nach Anspruch 7, wobei die zweiten Wertdokumente keine statistische Korrelation aufweisen.
9. Wertdokumentsystem nach Anspruch 7 mit ersten Wertdokumenten, zweiten Wertdokumenten, dritten Wertdokumenten und vierten Wertdo-

kumenten, von denen die dritten Wertdokumente und die vierten Wertdokumente lediglich optional sind, nämlich:

- a) erste Wertdokumente, die jeweils ein lumineszierendes Gemisch bestehend aus lumineszierenden, partikulären Agglomeraten (A+B) und lumineszierenden Partikeln C aufweisen, wobei
  - 5 die partikulären Agglomerate (A+B) jeweils zwei unterschiedliche, mit einer ersten bzw. einer zweiten Emissionswellenlänge emittierende, lumineszierende, feste homogene Phasen A und B beinhalten und die lumineszierenden Partikel C jeweils aus einer bei einer dritten Emissionswellenlänge emittierenden, festen homogenen Phase C bestehen, und
    - 10 bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten eines einzelnen Wertdokuments durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, lediglich zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den zweiten Lumineszenzintensitäten eine statistische Korrelation vorliegt;
- b) zweite Wertdokumente, die jeweils ein lumineszierendes Gemisch bestehend aus lumineszierenden, partikulären Agglomeraten (B+C) und lumineszierenden Partikeln A aufweisen, wobei
  - 20 die partikulären Agglomerate (B+C) jeweils die zwei unterschiedlichen, mit der zweiten bzw. der dritten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden, festen homogenen Phasen B und C beinhalten und die lumineszierenden Partikel A jeweils aus der bei der ersten Emissionswellenlänge emittierenden, festen homogenen Phase A bestehen, und
    - 25 bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten eines einzelnen Wertdokuments durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellen-

länge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, lediglich zwischen den zweiten Lumineszenzintensitäten und den dritten Lumineszenzintensitäten eine statistische Korrelation 5 vorliegt;

optional c) dritte Wertdokumente, die jeweils ein lumineszierendes Gemisch bestehend aus lumineszierenden, partikulären Agglomeraten (A+C) und lumineszierenden Partikeln B aufweisen, wobei

die partikulären Agglomerate (A+C) jeweils die zwei unterschiedlichen, mit der ersten bzw. der dritten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden, festen homogenen Phasen A und C beinhalten und die lumineszierenden Partikel B jeweils aus der bei der zweiten Emissionswellenlänge emittierenden, festen homogenen Phase B bestehen, und

bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten eines einzelnen Wertdokuments durchgeführte, ortspezifische Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, lediglich zwischen den ersten Lumineszenzintensitäten und den dritten Lumineszenzintensitäten eine statistische Korrelation 20 vorliegt; und

optional d) vierte Wertdokumente, die jeweils lumineszierende, partikuläre Agglomerate (A+B+C) aufweisen, wobei

die partikulären Agglomerate (A+B+C) jeweils die drei unterschiedlichen, mit der ersten bzw. der zweiten bzw. der dritten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden, festen homogenen Phasen A, B und C beinhalten und

bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten eines einzelnen Wertdokuments durchgeführte, ortspezifische

Messung der ersten Lumineszenzintensität bei der ersten Emissionswellenlänge, der zweiten Lumineszenzintensität bei der zweiten Emissionswellenlänge und der dritten Lumineszenzintensität bei der dritten Emissionswellenlänge erhältlich sind, eine statistische Korrelation zwischen den ersten 5 Lumineszenzintensitäten, den zweiten Lumineszenzintensitäten und den dritten Lumineszenzintensitäten vorliegt.

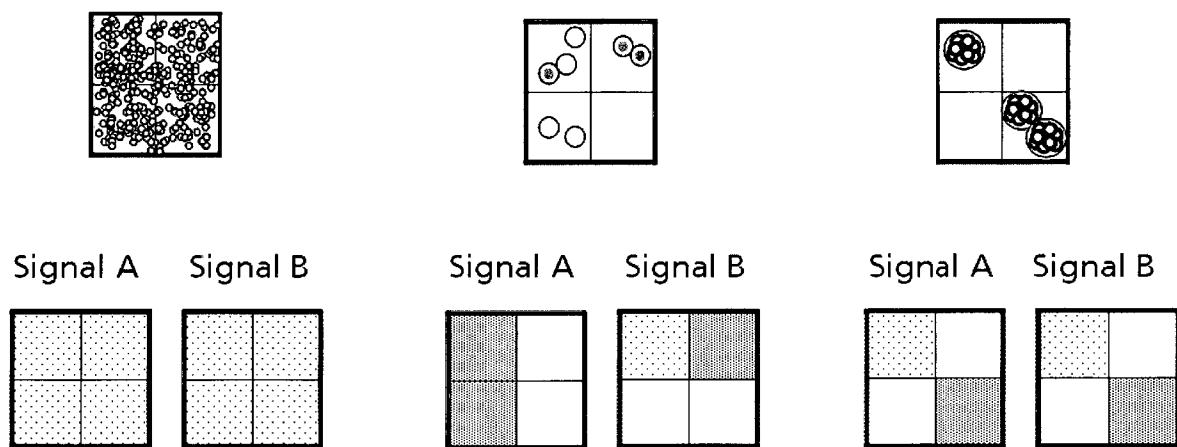
**FIG 1****FIG 2**

FIG 3

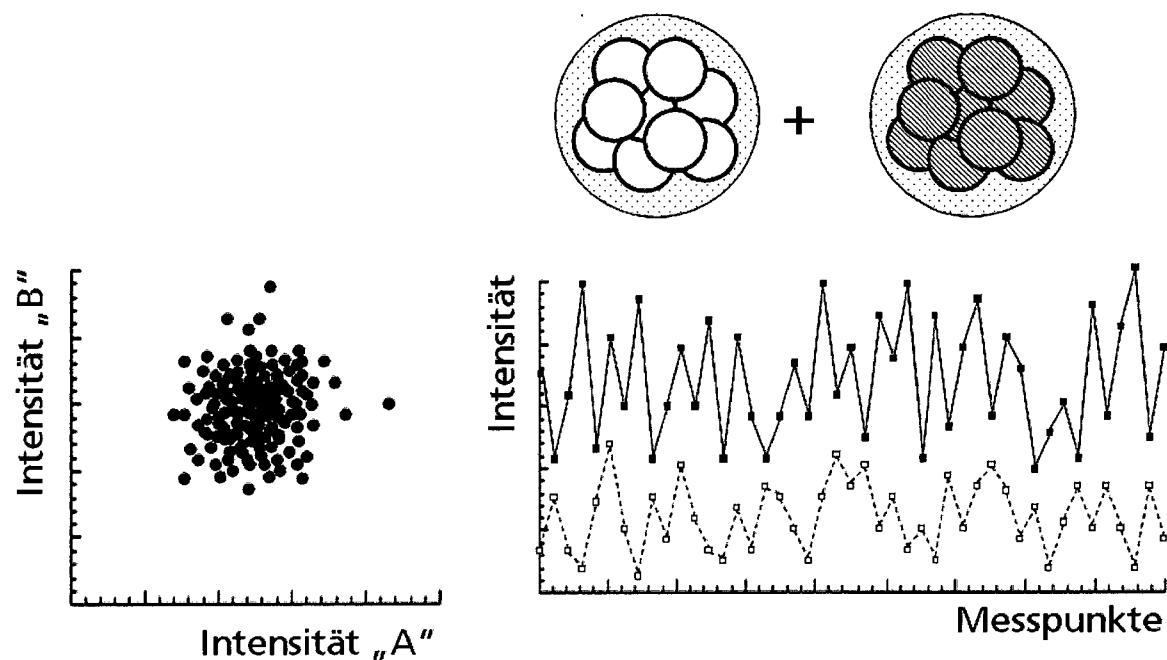
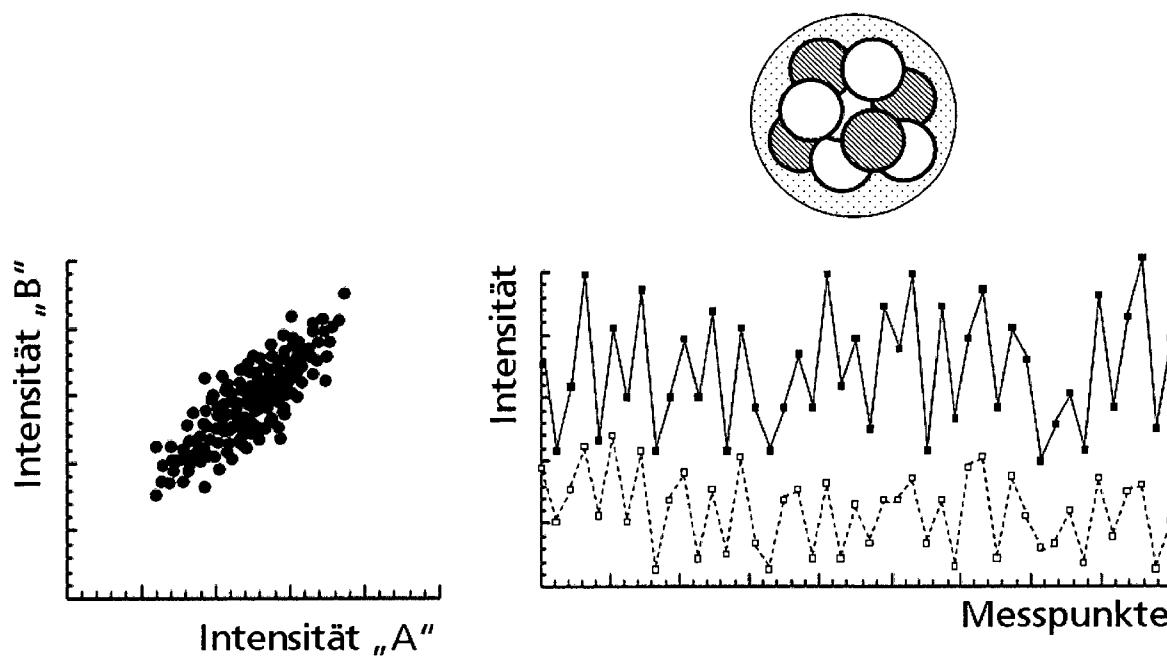
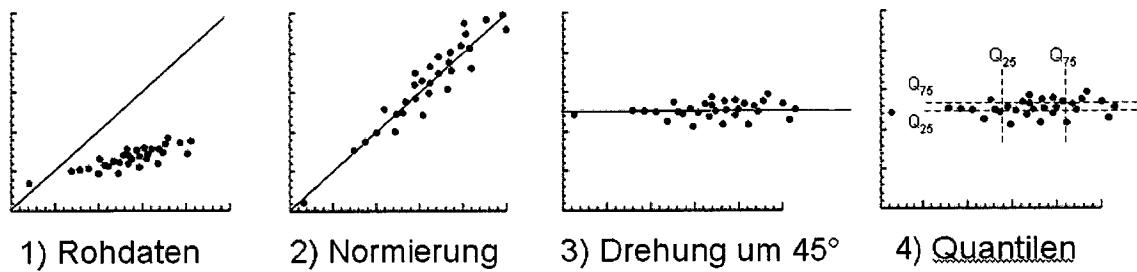
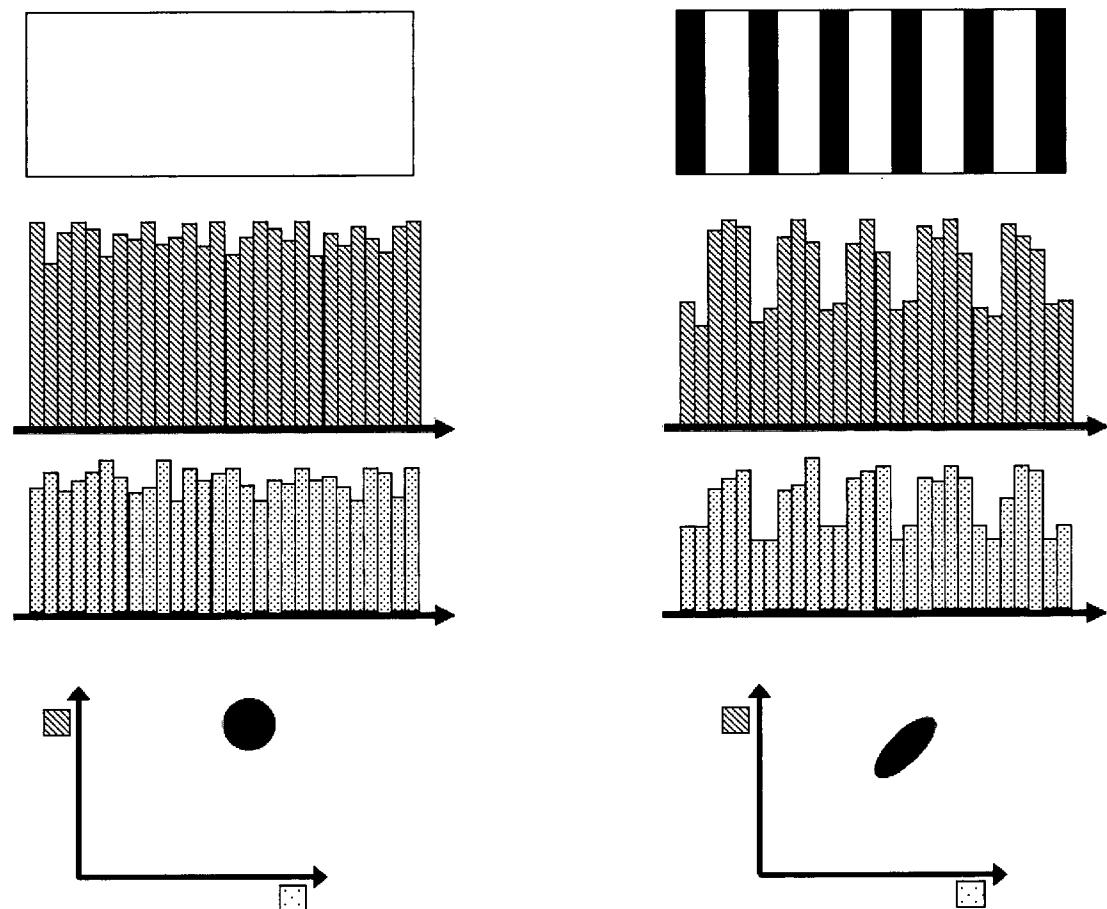
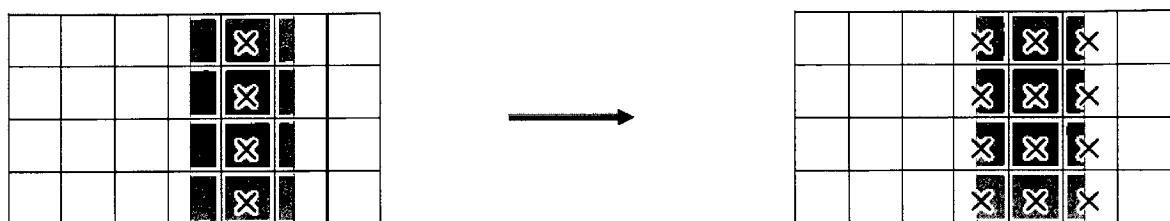
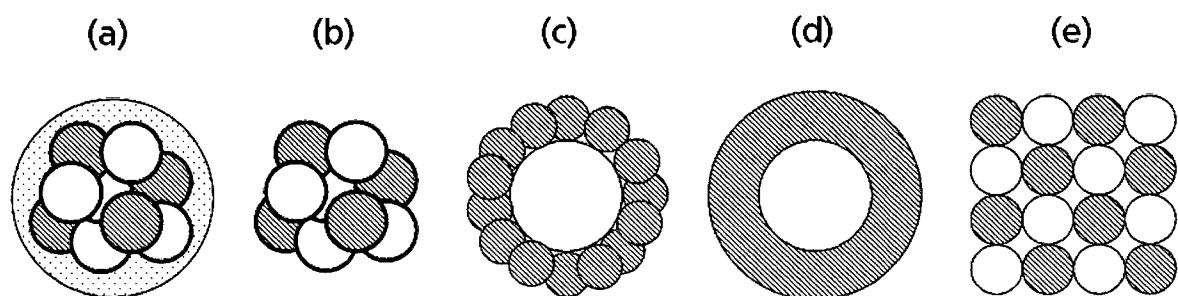
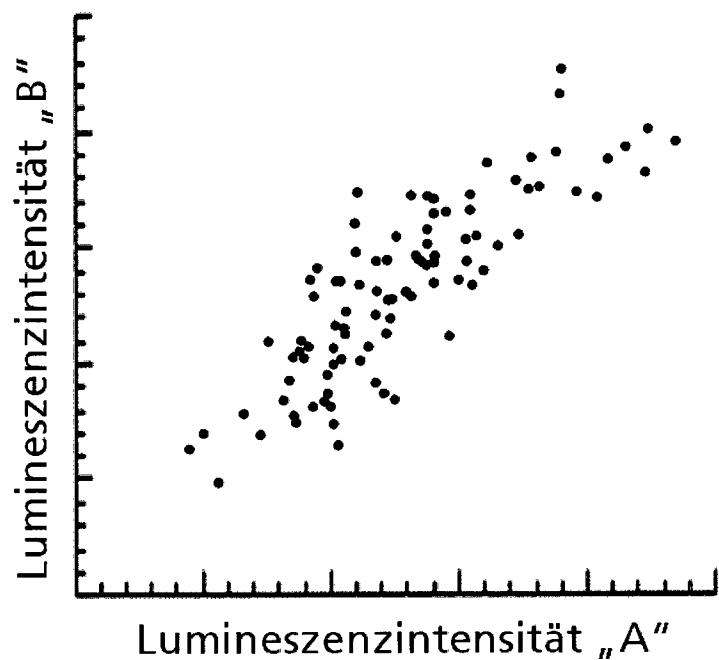


FIG 4



**FIG 5****FIG 6**

**FIG 7****FIG 8****FIG 9**

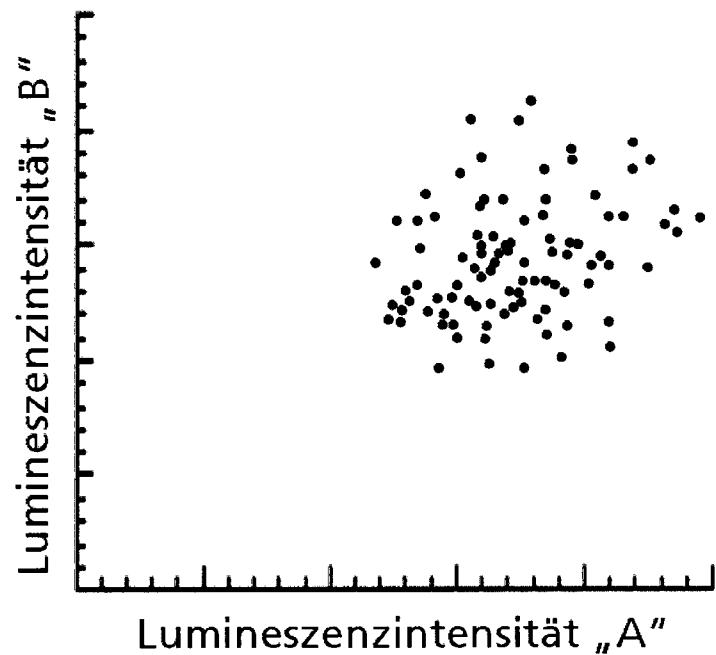
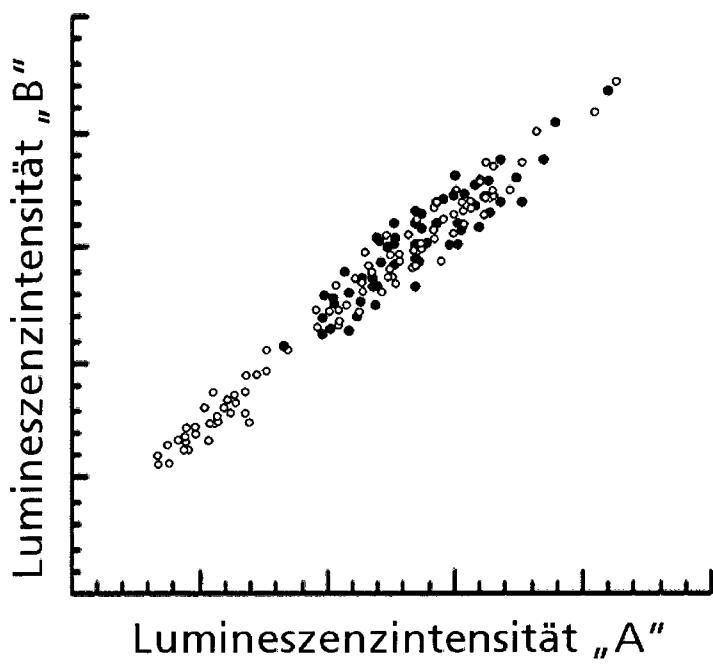
**FIG 10****FIG 11**

FIG 12

