



(11)

EP 3 049 503 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
13.12.2017 Patentblatt 2017/50

(51) Int Cl.:
C09K 11/08 (2006.01) **D21H 21/48** (2006.01)
G07D 7/12 (2016.01) **B42D 25/00** (2014.01)
B42D 25/382 (2014.01) **D21H 21/30** (2006.01)
D21H 21/40 (2006.01) **B42D 25/29** (2014.01)

(21) Anmeldenummer: **14786602.4**

(22) Anmeldetag: **29.09.2014**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/002642

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2015/043760 (02.04.2015 Gazette 2015/13)

(54) **WERTDOKUMENT UND VERFAHREN ZUR ÜBERPRÜFUNG DES VORLIEGENS DESSELBEN**
DOCUMENT OF VALUE AND METHOD FOR VERIFYING 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 102013016121**

(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-A1-2004/114204
WO-A1-2009/093057 WO-A1-2012/084239
WO-A2-2006/053685 DE-A1-102004 027 416
US-A- 4 863 783

EP 3 049 503 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.

[0004] Das Patentdokument EP 1 826 730 A2 offenbart ein Wertdokument mit lumineszierenden, partikulären Agglomeraten, die unterschiedliche Wellenlänge emittierte. 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 nach Anspruch 1.

2. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach Absatz 1, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Radiowellen-, Mikrowellen-, Terahertz- oder Infrarotstrahlung ist.

3. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach einem der Absätze 1 oder 2, wobei die Agglomerate von der Gruppe bestehend aus Kern/Hülle-Teilchen, Partikelagglomeraten, verkapselten Partikelagglomeraten und von Nanopartikeln umhüllten Partikeln gewählt sind.

4. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach einem der Absätze 1 bis 3, 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.

5. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach einem der Absätze 1 bis 4, wobei der lumineszierende Stoff der ersten (insbesondere festen) homogenen Phase auf einem eine Matrix bildenden anorganischen Festkörper basiert, der mit einem oder mehreren Seltenerdmetallen oder Übergangsmetallen dotiert ist.

Eine bevorzugte Kombination stellen Partikelagglomerate mit einer ersten homogenen Phase aus einem bei einer bestimmten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden Stoff und mit einer zweiten homogenen Phase aus einem nicht-lumineszierenden, mittels einer SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie nachweisbaren Stoff dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Infrarotstrahlung ist. Eine weitere bevorzugte Kombination stellen verkapselte Partikelagglomerate mit einer zweiten homogenen Phase aus einem nicht-lumineszierenden, mittels einer SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie nachweisbaren Stoff dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Infrarotstrahlung ist. Eine weitere bevorzugte Kombination stellen Partikelagglomerate mit einer zweiten homogenen Phase aus einem nicht-lumineszierenden, mittels einer SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption)-Spektroskopie nachweisbaren Stoff dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Infrarotstrahlung ist. Eine weitere bevorzugte Kombination stellen Partikelagglomerate mit einer zweiten homogenen Phase aus einem nicht-lumineszierenden, mittels einer Kernspinresonanzspektroskopie nachweisbaren Stoff dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Radiowellen sind. Eine weitere bevorzugte Kombination stellen Partikelagglomerate mit einer zweiten homogenen Phase aus einem nicht-lumineszierenden,

mittels einer Elektronenspinresonanz-Spektroskopie nachweisbaren Stoff dar, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Radio- oder Mikrowellen sind.

7. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokument nach einem der Absätze 1 bis 6, wobei zusätzlich zu den partikulären Agglomeraten eine nicht-korrelierende Korrekturkomponente in einheitlicher Konzentration in das Wertdokument ein- oder aufgebracht wird, die bei einer bestimmten Emissionswellenlänge luminesziert oder separat mit einer spektroskopischen Methoden nachweisbar ist. Die spektroskopische Methode kann die gleiche wie die der zweiten homogenen Phase des partikulären Agglomerats sein, oder eine andere spektroskopische Methode sein.

8. (Zweiter Aspekt der Erfindung) Verfahren nach Anspruch 7 zur Überprüfung des Vorliegens bzw. der Echtheit eines Wertdokuments nach einem der Absätze 1 bis 6.

12. (Bevorzugte Ausgestaltung) Verfahren nach einem der Absätze 8 bis 11, wobei die Messwerte für die von den lumineszierenden Stoffen emittierte Strahlung einerseits und für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührende, aus der spektroskopischen Methode hervorgegangene Messsignal-Intensität andererseits in einem Zwischenschritt in korrigierte Messwerte umgerechnet werden. Insbesondere wird dazu eine nicht-korrelierende Korrekturkomponente, die bei einer separaten Emissionswellenlänge luminesziert bzw. separat mit der spektroskopischen Methode nachweisbar ist, in einheitlicher Konzentration in das Wertdokument eingebracht und deren weitere Messwerte zur Ermittlung der korrigierten Messwerte verwendet.

13. (Bevorzugte Ausgestaltung) Verfahren nach einem der Absätze 8 bis 11, wobei nur diejenigen Messwerte für die von den lumineszierenden Stoffen emittierte Strahlung einerseits und für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührende, aus der spektroskopischen Methode hervorgegangene Messsignal-Intensität andererseits 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 μ m 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 μ m, bevorzugt in einem Bereich von 780 nm bis 3 μ m, 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 μ m 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 lumineszierenden Stoff einerseits und einem nicht-lumineszierenden, spektroskopisch nachweisbaren Stoff andererseits 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 aus einzelnen, unbehandelten pulverförmigen lumineszierenden Stoffen und pulverförmigen nicht-lumineszierenden Stoffen.

[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 lumineszierende Merkmalsstoffe A und B und einen 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 bei einer bestimmten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden Stoff (nachstehend auch als "lumineszierender Merkmalsstoff" bezeichnet) beruht und die zweite feste homogene Phase auf einem nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoff (nachstehend auch als "nicht-lumineszierender Merkmalsstoff" bezeichnet) beruht, wobei die anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode insbesondere eine Wellenlänge in einem Bereich von 200 nm bis 100 m, bevorzugt 780 nm bis 100 m aufweist.

[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. der lumineszierende Stoff und der nicht-lumineszierende Stoff) in einer salzhaltigen wässrigen Lösung bei geringen Scherkräften durchmischt 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.

[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 lumineszierende Stoff der ersten festen homogenen Phase kann insbesondere durch Strahlung im infraroten und/oder 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).

[0021] Der lumineszierende Stoff der ersten festen homogenen Phase, die in den partikulären Agglomeraten enthalten ist, kann z.B. auf einem eine Matrix bildenden anorganischen Festkörper basieren, der mit einem oder mehreren Seltenmetallen oder Übergangsmetallen dotiert ist. Der lumineszierende Stoff wird nachstehend auch als "Luminophorpartikel" bezeichnet.

[0022] 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-

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, 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, 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;

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

[0023] Der nicht-lumineszierende, mittels einer bestimmten spektroskopischen Methode nachweisbare Stoff 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.

[0024] 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.

[0025] Das partikuläre Agglomerat kann z.B. so beschaffen sein, dass man Luminophorpartikel und SERS-Tags miteinander in Form eines Partikelagglomerats vereinigt. Würde eine einfache Mischung aus Luminophorpartikeln 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 Lumineszenzintensitäten 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 Lumineszenzintensitäten zeigen ebenfalls erhöhte SERS-Signale, Stellen mit relativ niedrigen Lumineszenzintensitäten zeigen ebenfalls verringerte SERS-Signale.

[0026] 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 Luminophorpartikel 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.

[0027] Die Auswertung der Kolokalität 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. Lumineszenz und SERS-Signal). Mit "Mikroskopaufbau" ist dabei gemeint, dass das zur 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.

[0028] 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 19518 086 A).

[0029] 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.

[0030] Partikuläre Sicherheitsmerkmale auf Basis von Mikrowellenabsorbern werden z.B. in der EP 2 505 619 A1 beschrieben.

[0031] 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.

[0032] 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.

[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 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 Merkmalsstoffpartikel unter normalen Umständen jedoch nicht perfekt homogen. Bei rein zufälliger Verteilung der Merkmalsstoffpartikel in der Blattmasse existieren naturbedingt Bereiche mit höheren und niedrigeren Partikelkonzentrationen. Dies kann sich bei der Messung z.B. der Lumineszenzintensität an verschiedenen Stellen des Banknotensubstrats durch Intensitätsschwankungen bemerkbar machen.

[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).

[0035] Ein anderes Bild ergibt sich hingegen bei der Kombination zweier verschiedener Merkmalsstoffe, z.B. einem lumineszierenden Merkmalsstoff und einem 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.

[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).

[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:

[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:

[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.

Figur 2 Rechts:

[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.

[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 Merkmale 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. Zur weiteren Erklärung dieser Korrelation folgt das Anwendungsbeispiel 1:

Anwendungsbeispiel 1:

[0042] Es wurden Mischagglomerate aus einem 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.-% der Mischagglomerate aus "A" und "B" präpariert. Des Weiteren wurde ein Papierblatt mit einer Mischung von 1 Gew.-% "nur A" und 1 Gew.-% "nur B" präpariert. Die spektrale bzw. spektroskopische Untersuchung ergibt, dass in beiden Blättern jeweils die Signale von Stoff "A" und Stoff "B" mit vergleichbarer Intensität erkennbar sind. Ein üblicher Sensor, der z.B. die Signalwellenlängen und die Signalintensitäten überprüft, 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 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 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.

[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).

[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. 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, 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" (kontinuierliche Messwerte, z.B. 1.2, 3.5, 2.7). "Nominal" ist am allgemeinsten, "continuous" am speziellsten.

1. Continuous

[0049] 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

[0050] 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.
- b) Kendall's Tau: Untersucht, wie oft bei allen Paaren von Datenpunkten die Rangordnung erhalten bleibt.

[0051] Diese Verfahren sind für beliebige Verteilungen geeignet. Insbesondere wirken sich Signal-Ausreißer hierbei nicht störend aus.

3. Nominal

[0052] Auswertungen basierend auf Kontingenztabellen (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.
- b) Entropie-basierte Auswertung. Beispiel: Symmetrischer Unsicherheitskoeffizient.

[0053] 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 (Kontingenztafel) zu ermitteln.

[0054] 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%27s_rank_correlation_coefficient http://de.wikibooks.org/wiki/Mathematik:_Statistik:_Korrelationsanalyse <http://de.wikipedia.org/wiki/Rangkorrelationskoeffizient>

[0055] Im Folgenden werden des besseren Verständnisses halber beispielhaft zwei statistische Methoden zur Auswertung beschrieben.

Beispiel 1: die folgende Korrelationsfunktion:

[0056]

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

[0057] 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.

[0058] Gemäß einer Ausführungsform kann zur Bewertung der Echtheit eines Werdokuments 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.

[0059] 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.

[0060] Gemäß einer Ausführungsform kann zur Bewertung der Echtheit eines Werdokuments wie folgt vorgegangen werden: In einem ersten Schritt werden die Messdaten der spektroskopischen Methode sowie die Messdaten der Lumineszenzintensitäten bei der bestimmten Emissionswellenlänge 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 gesetzt. Durch einen Vergleich dieses Verhältnisses mit vorher bestimmten Schwellenwerten wird die Echtheit des Werdokuments bestimmt.

[0061] Das erfindungsgemäße Werdokument 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. 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.

[0062] 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:

[0063] Es wird in einheitlicher Konzentration eine zusätzliche ("dritte"), bei einer separaten Emissionswellenlänge lumineszierende bzw. eine separat mit der spektroskopischen Methode nachweisbare Komponente in das Werdokument 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:

[0064] 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 Überdruckung oberhalb des Schwellenwerts liegen.

[0065] 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.

[0066] Die erfindungsgemäßen partikulären Agglomerate werden nachstehend in Verbindung mit der Figur 8 anhand von bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0067] Prinzipiell sind für das Erzeugen der erfindungsgemäßen, partikulären Agglomerate ausgehend von einem lumineszierenden Merkmalsstoff und einem nicht-lumineszierenden Merkmalsstoff (und optional einem oder mehreren weiteren 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.

[0068] 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.

[0069] 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 .

[0070] 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.

[0071] 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.

[0072] 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.

[0073] Stellt man sich als gegenüberliegenden Extremfall ein Agglomerat vor, welches aus 10000 (oder "unendlich viele") 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. 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.

[0074] Als Merkmalsstoffe zum Aufbau der Agglomerate werden daher bevorzugt kleine bis mittelgroße Partikel, z.B. mit einer Korngröße zwischen 1 und 5 µm, eingesetzt.

[0075] Es sollte jedoch erwähnt werden, dass bei Verfügbarkeit entsprechend intensiver Merkmalsstoffe mit kleiner Partikelgröße, z.B. im Nanometerbereich, diese ebenfalls eingesetzt werden könnten.

[0076] 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.

[0077] 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 8 c, 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.

[0078] 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.

[0079] Die Erfindung wird nachstehend näher anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

< Ausführungsbeispiel 1 >

[0080] Als im NIR lumineszierender Phosphor wird der seltenerd-dotierte Yttrium-Chrom-Perovskit aus Beispiel 2 der Schrift DE19804021A1 verwendet. Als ESR-aktiver Stoff wird das mit 1000 ppm Mangan dotierte Strontiumtitanat verwendet, welches in der Schrift US 4,376,264 beschrieben wird. Beide Stoffe liegen als Partikel mit mittleren Korngrößen im Bereich 1-5 µm vor.

[0081] Zur Herstellung von Agglomeraten werden die beiden Stoffe wie folgt behandelt:

5 g des Phosphors 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 D99 = 20-30 µm 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.

[0082] 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.

[0083] An mehreren unterschiedlichen Stellen des Blattes wird die Intensität des Signals der jeweiligen Sicherheitsmerkmale ermittelt (Lumineszenzintensität bzw. Intensität des ESR-Signals). Die gemessenen Signalintensitäten der beiden unterschiedlichen Sicherheitsmerkmale korrelieren dabei miteinander.

< Ausführungsbeispiel 2 >

[0084] Als im NIR lumineszierender Phosphor wird das seltenerd-dotierte Lanthanphosphat aus Beispiel 12 der Schrift US 2007 / 0096057 A1 verwendet. Als SERS-aktiver Stoff werden die silikabeschichteten BPE-beladenen (BPE = trans-4, 4' bis(pyridyl)ethylene) Gold-Partikel aus Beispiel 1 der Schrift US 2011/0228264A1 verwendet. Beide Stoffe besitzen mittlere Korngrößen unter 5 µm.

[0085] 16.5 g des Phosphors 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 Kaliumwasserglas-Lösung hinzugegossen, 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.

[0086] 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.

[0087] An mehreren unterschiedlichen Stellen des Blattes wird die Intensität des Signals der jeweiligen Sicherheitsmerkmale ermittelt (Lumineszenzintensität bzw. Intensität des SERS-Signals). Die gemessenen Signalintensitäten der beiden unterschiedlichen Sicherheitsmerkmale korrelieren dabei miteinander.

[0088] Alternativ oder zusätzlich kann eine Einzelpartikelanalyse durchgeführt werden. Die Lumineszenzeigenschaften eines einzelnen Agglomerats im Blatt können z.B. mit einem geeigneten lichtbasierten 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 Lumineszenzeigenschaften als auch die spezifischen SERS-Eigenschaften der als Edukte eingesetzten Sicherheitsmerkmale nachweisen.

< Ausführungsbeispiel 3 >

[0089] Als im NIR lumineszierender Phosphor wird das seltenerd-dotierte Yttriumoxid aus Beispiel 5 der Schrift US 2007 / 0096057 A1 verwendet. Als Nullfeld-aktives Material wird der Manganferrit aus Beispiel 2 in Schrift WO 96/05522 verwendet. Beide Stoffe liegen als Partikel mit mittleren Korngrößen im Bereich 1-5 µm vor.

[0090] 5 g des Phosphors und 5 g des Nullfeld-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 D99 = 20-30 µm 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.

[0091] Werden die so hergestellten Agglomerate als Sicherheitsmerkmal in einem Sicherheitsdokument eingesetzt, existiert eine räumliche Korrelation zwischen der Lumineszenzintensität des Phosphors und des Resonanzsignals des nullfeldaktiven Stoffes.

[0092] 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.

Patentansprüche

1. Wertdokument umfassend partikuläre Agglomerate, die jeweils mindestens zwei unterschiedliche homogene Phasen beinhalten, wobei die erste homogene Phase auf einem bei einer bestimmten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden Stoff beruht und die zweite homogene Phase auf einem nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoff beruht, wobei der nicht-lumineszierende Stoff der zweiten homogenen Phase ein mittels Kernspinresonanzspektroskopie, Elektronenspinresonanzspektroskopie, Kernquadrupolresonanzspektroskopie, SER(Surface Enhanced Raman)-Spektroskopie oder SEIRA(Surface Enhanced Infrared Absorption)-Spektroskopie nachweisbarer Stoff ist, und wobei bei einer Auswertung von Messwerten, die durch eine an verschiedenen Orten des Wertdokuments durchgeführte, ortsspezifische Messung der Lumineszenzintensität bei der bestimmten Emissionswellenlänge und der Intensität des Messsignals der spektroskopischen Methode erhältlich sind, eine statistische Korrelation zwischen der Lumineszenzintensität bei der bestimmten Emissionswellenlänge und der Intensität des Messsignals der spektroskopischen Methode 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 anregende elektromagnetische Strahlung der spektroskopischen Methode Radiowellen-, Mikrowellen-, Terahertz- oder Infrarotstrahlung ist.
3. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Agglomerate von der Gruppe bestehend aus Kern/Hülle-Teilchen, Partikelagglomeraten, verkapselten Partikelagglomeraten und von Nanopartikeln umhüllten Partikeln 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 100 Mikrometer, bevorzugt 5 Mikrometer bis 30 Mikrometer, besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 Mikrometer bis 20 Mikrometer, aufweisen.
5. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der lumineszierende Stoff der ersten homogenen Phase auf einem eine Matrix bildenden anorganischen Festkörper basiert, der mit einem oder mehreren Seltenerdmetallen oder Übergangsmetallen dotiert ist.
6. Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 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 spektroskopischen Methoden nachweisbar ist, wobei die spektroskopische Methode insbesondere die gleiche wie die der zweiten homogenen Phase des partikulären Agglomerats oder eine andere spektroskopische Methode ist.
7. Verfahren zur Überprüfung des Vorliegens bzw. der Echtheit eines Wertdokuments nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfassend:
 - a) das Anregen des bei einer bestimmten Emissionswellenlänge emittierenden, lumineszierenden Stoffes der ersten homogenen Phase und das Anregen des nicht-lumineszierenden, mittels einer spektroskopischen Methode nachweisbaren Stoffes der zweiten homogenen Phase;
 - b) das orts aufgelöste Erfassen von Messwerten für die von den lumineszierenden Stoffen emittierte Strahlung einerseits und für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührende, aus der spektroskopischen Methode hervorgegangene Messsignal-Intensität andererseits, um erste Messwertpaare Lumineszenzemissionsintensität/Ort und zweite Messwertpaare Messsignal-Intensität/ Ort zu erzeugen;
 - c) das Überprüfen, ob eine statistische Korrelation zwischen den Lumineszenzemissionsintensitäten und den aus der spektroskopischen Methode hervorgegangenen 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.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Messwerte für die von den lumineszierenden Stoffen emittierte Strahlung einerseits und für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührende, aus der spektroskopischen Methode

hervorgegangene Messsignal-Intensität andererseits in einem Zwischenschritt in korrigierte Messwerte umgerechnet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei nur diejenigen Messwerte für die von den lumineszierenden Stoffen emittierte Strahlung einerseits und für die von den nicht-lumineszierenden Stoffen her rührende, aus der spektroskopischen Methode hervorgegangene Messsignal-Intensität andererseits für die Echtheitsbestimmung herangezogen werden, die jeweils innerhalb eines bestimmten Wertebereiches, insbesondere oberhalb eines bestimmten Schwellenwerts liegen.

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 luminescent substance emitting at a certain emission wavelength and the second homogeneous phase is based on a non-luminescent substance detectable by a spectroscopic method, wherein the non-luminescent substance of the second homogeneous phase is a substance detectable by nuclear magnetic resonance spectroscopy, electron spin resonance spectroscopy, nuclear quadrupole resonance spectroscopy, SER (surface-enhanced Raman) spectroscopy or 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 luminescence intensity at the certain emission wavelength and the intensity of the measurement signal of the spectroscopic method, there is a statistical correlation between the luminescence intensity at the certain emission wavelength and the intensity of the measurement signal of the spectroscopic method, 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 exciting electromagnetic radiation of the spectroscopic method is radio-wave, microwave, terahertz or infrared radiation.
3. The value document according to either of claims 1 and 2, wherein the agglomerates are chosen from the group consisting of core-shell particles, particle agglomerates, encapsulated particle agglomerates and nanoparticle-encased particles.
4. The value document according to any of claims 1 to 3, 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.
5. The value document according to any of claims 1 to 4, wherein the luminescent substance of the first homogeneous phase is based on a matrix-forming inorganic solid which is doped with one or more rare earth metals or transition metals.
6. The value document according to any of claims 1 to 5, 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 a spectroscopic method, wherein the spectroscopic method is in particular the same as that of the second homogeneous phase of the particulate agglomerate or another spectroscopic method.
7. A method for checking the presence or the authenticity of a value document according to any of claims 1 to 6 comprising:
 - a) exciting the luminescent substance, emitting at a certain emission wavelength, 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 radiation emitted by the luminescent substances, on the one hand, and for the measurement-signal intensity deriving from the non-luminescent substances and arising from the spectroscopic method, on the other hand, in order to generate first luminescence-emission intensity/location measurement-value pairs and second measurement-signal intensity/location measurement-

value pairs;

c) checking whether there is a statistical correlation between the luminescence-emission intensities and the measurement-signal intensities arising from the spectroscopic method, 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 .

8. The method according to claim 7, wherein the measurement values for the radiation emitted by the luminescent substances, on the one hand, and for the measurement-signal intensity deriving from the non-luminescent substances and arising from the spectroscopic method, on the other hand, are converted into corrected measurement values in an intermediate step.
9. The method according to claim 7, wherein only those measurement values for the radiation emitted by the luminescent substances, on the one hand, and for the measurement-signal intensity deriving from the non-luminescent substances and arising from the spectroscopic method, on the other hand, 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 substance luminescente émettant à une longueur déterminée d'onde d'émission, et la deuxième phase homogène reposant sur une substance non luminescente décelable par procédé spectroscopique, cependant que la substance non luminescente de la deuxième phase homogène est une substance décelable par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, par spectroscopie de résonance de spin électronique, par spectroscopie de résonance quadripolaire nucléaire, par spectroscopie SER (Surface Enhanced Raman) ou 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 l'intensité de luminescence à la longueur déterminée d'onde d'émission et de l'intensité du signal de mesure du procédé spectroscopique, une corrélation statistique entre l'intensité de luminescence à la longueur déterminée d'onde d'émission et de l'intensité du signal de mesure du procédé spectroscopique est disponible, 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 rayonnement électromagnétique excitant du procédé spectroscopique est un rayonnement d'ondes radio, de micro-ondes, térahertz ou infrarouge.
3. Document de valeur selon une des revendications 1 ou 2, cependant que les agglomérats sont sélectionnés parmi le groupe qui consiste en des particules noyau/coque, en des agglomérats de particules, en des agglomérats de particules encapsulés, et en des particules enveloppées de nanoparticules.
4. Document de valeur selon une des revendications de 1 à 3, cependant que les agglomérats particuliers présentent une taille de grain D99 comprise entre 1 micromètre et 100 micromètres, de préférence entre 5 micromètres et 30 micromètres, particulièrement de préférence entre 10 micromètres et 20 micromètres.
5. Document de valeur selon une des revendications de 1 à 4, la substance luminescente de la première phase homogène étant basée sur un corps solide anorganique qui constitue une matrice et qui est dopé à un ou plusieurs métaux de terres rares ou métaux de transition.
6. Document de valeur selon une des revendications de 1 à 5, 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 décelable par un procédé spectroscopique, cependant que le procédé spectroscopique est en particulier le même que celui de la deuxième phase homogène de l'agglomérat particulière ou qu'un autre procédé spectroscopique.
7. Procédé de vérification de la présence ou de l'authenticité d'un document de valeur selon une des revendications

de 1 à 6, comprenant :

a) l'excitation de la substance luminescente, émettant à une longueur déterminée d'onde d'émission, de la première phase homogène, et l'excitation de la substance non luminescente, décelable par procédé spectroscopique, de la deuxième phase homogène ;

b) la saisie à résolution locale de valeurs de mesure pour le rayonnement émis par les substances luminescentes d'une part, et pour l'intensité du signal de mesure, émanant des substances non luminescentes, issue du procédé spectroscopique d'autre part, afin de générer des premières paires de valeurs de mesure intensité d'émission de luminescence/endroit et des deuxièmes paires de valeurs de mesure intensité de signal de mesure/endroit ;

c) la vérification pour discerner s'il y a une corrélation statistique entre les intensités d'émission de luminescence et les intensités de signal de mesure issues du procédé spectroscopique, 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 $> 0,3$.

8. Procédé selon la revendication 7, cependant que les valeurs de mesure pour le rayonnement émis par les substances luminescentes d'une part, et pour l'intensité de signal de mesure, émanant des substances non luminescentes, issue du procédé spectroscopique d'autre part, sont converties lors d'une étape intermédiaire en valeurs de mesure corrigées.

9. Procédé selon la revendication 7, cependant que ce sont uniquement les valeurs de mesure pour le rayonnement émis par les substances luminescentes d'une part, et pour l'intensité de signal de mesure, émanant des substances non luminescentes, issue du procédé spectroscopique d'autre part, que 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.

FIG 1



FIG 2

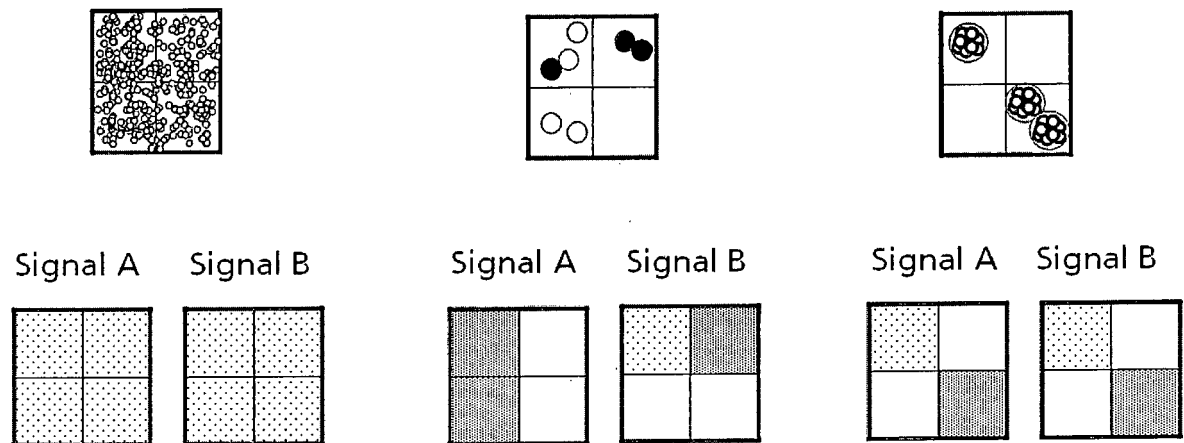


FIG 3

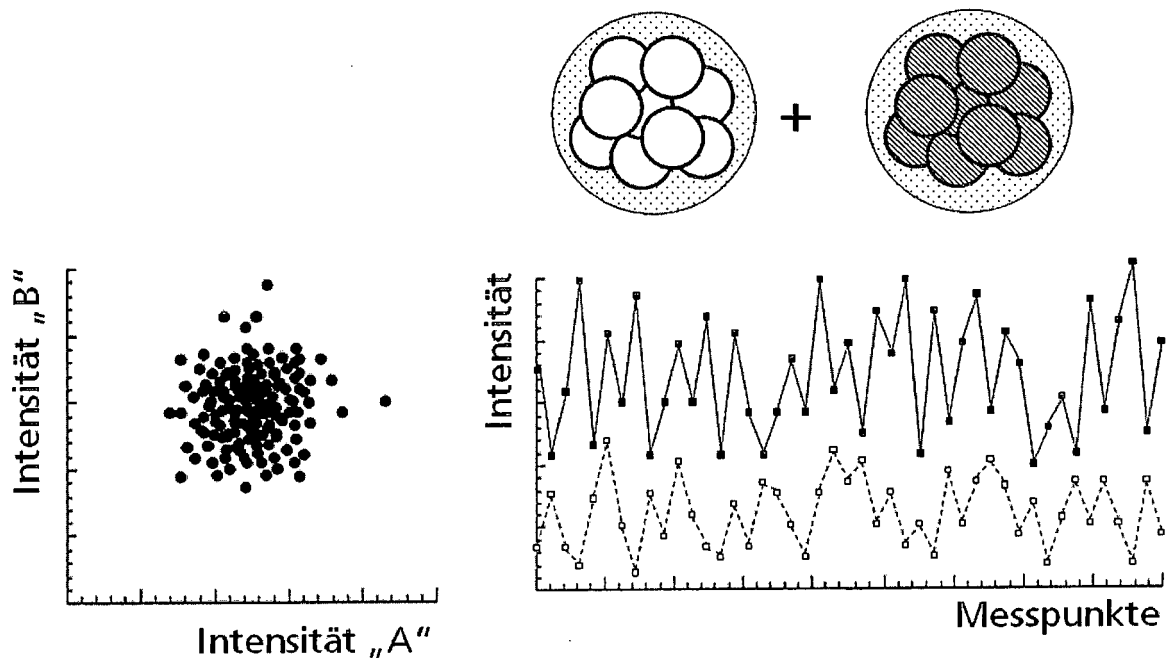


FIG 4

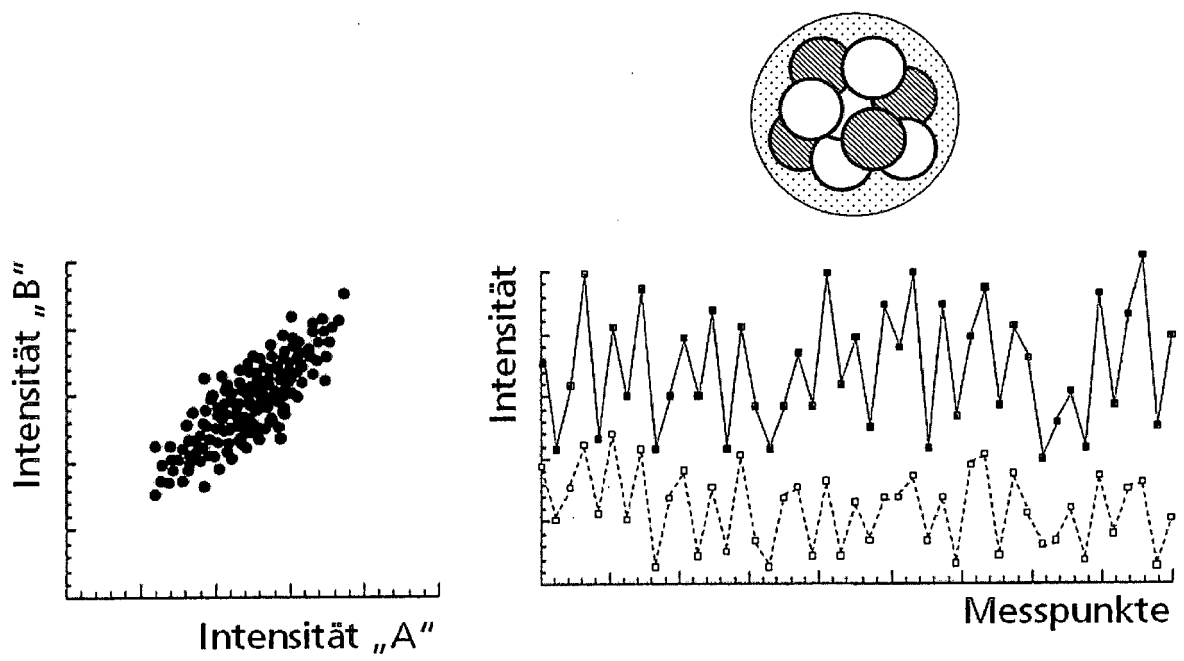


FIG 5

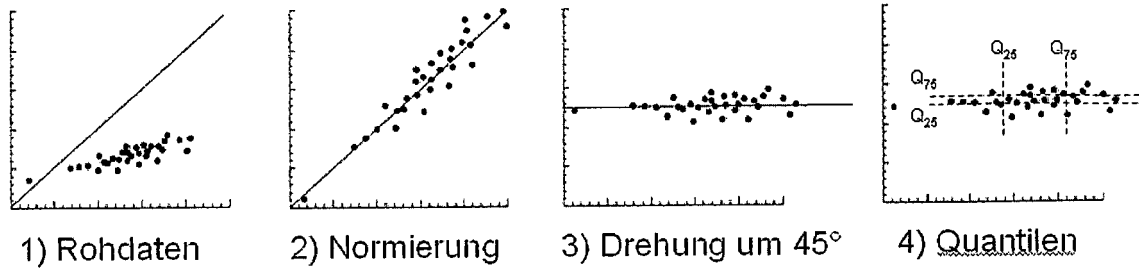


FIG 6

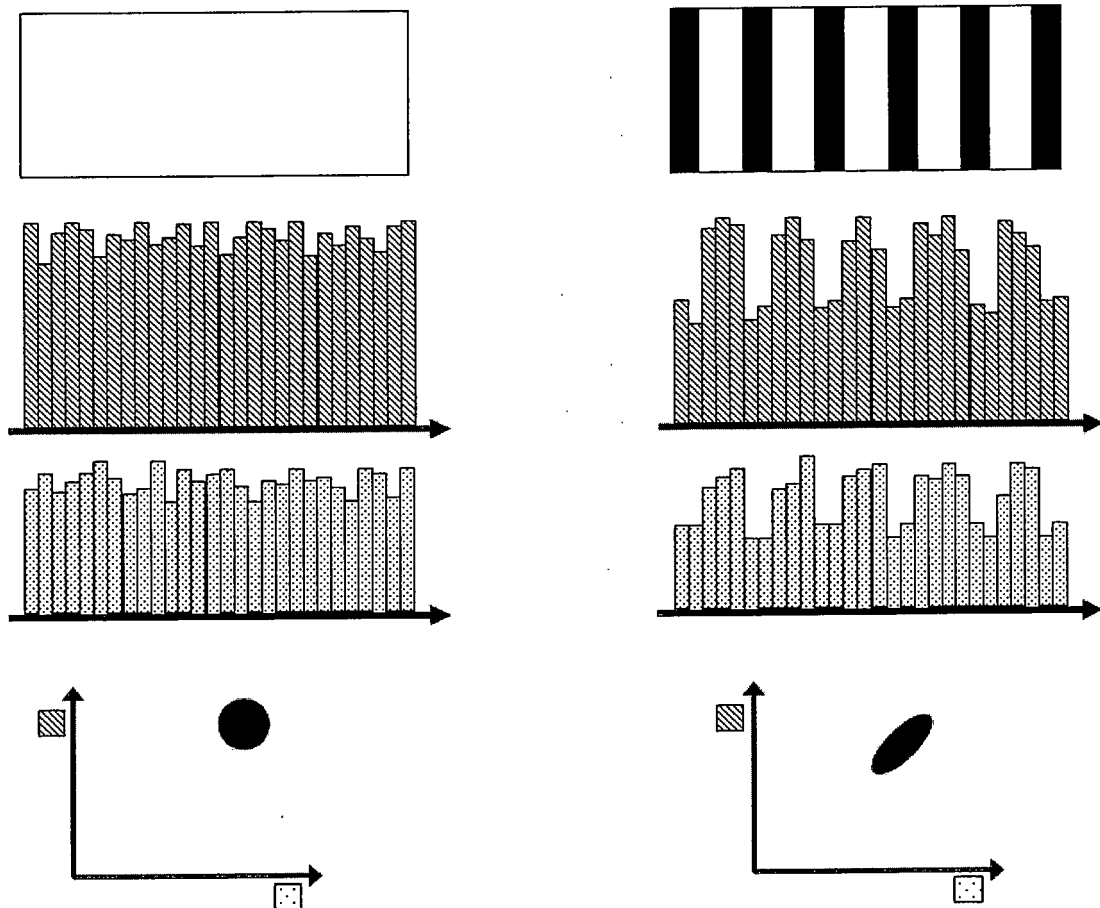
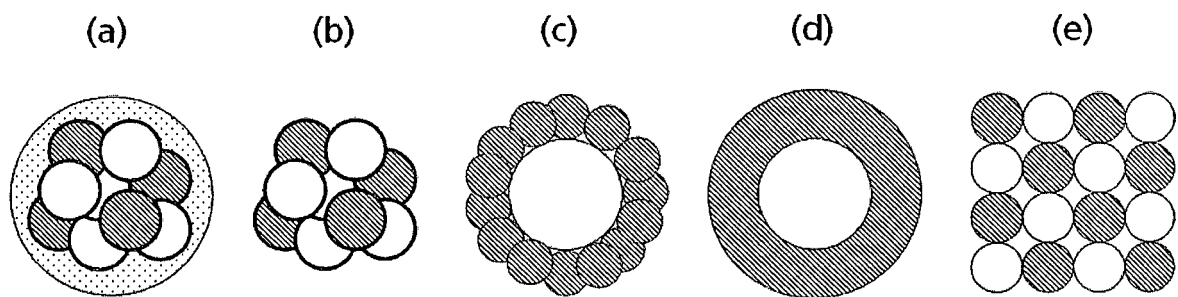


FIG 7



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 [0004]
- US 4376264 A [0028] [0080]
- US 5149946 A [0028]
- DE 19518086 A [0028]
- EP 0775324 B1 [0029]
- EP 2505619 A1 [0030]
- WO 2008028476 A2 [0031]
- US 20130009119 A1 [0031]
- US 20120156491 A1 [0031]
- US 20110228264 A1 [0031] [0084]
- US 20070165209 A1 [0031]
- WO 2010135351 A1 [0031]
- US 5853464 A [0031]
- WO 02085543 A1 [0031]
- US 5324567 A [0031]
- WO 2011066948 A1 [0032]
- US 20030132538 A1 [0032]
- WO 2005113705 A1 [0032]
- WO 2006072380 A2 [0077]
- DE 19804021 A1 [0080]
- US 20070096057 A1 [0084] [0089]
- WO 9605522 A [0089]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, 1997, 628-645 [0048]
- **R. STORM.** Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle. Carl Hanser Verlag, 2007, 246-285 [0054]