



(11)

**EP 1 370 424 B2**

(12)

## NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**31.07.2013 Patentblatt 2013/31**

(51) Int Cl.:  
**B42D 15/00** <sup>(2006.01)</sup> **B42D 15/10** <sup>(2006.01)</sup>  
**G07D 7/12** <sup>(2006.01)</sup>

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**01.09.2004 Patentblatt 2004/36**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2002/002405**

(21) Anmeldenummer: **02748334.6**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2002/070279 (12.09.2002 Gazette 2002/37)**

(22) Anmeldetag: **05.03.2002**

(54) **WERTDOKUMENT**

VALUE DOCUMENT

DOCUMENT DE VALEUR

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **08.03.2001 DE 10111116**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.12.2003 Patentblatt 2003/51**

(73) Patentinhaber: **Giesecke & Devrient GmbH  
81677 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **GIERING, Thomas  
85614 Kirchseeon (DE)**  
• **HOPPE, Rainer  
90425 Nürnberg (DE)**  
• **STAHR, Fritz  
82377 Penzberg (DE)**

(74) Vertreter: **Höhfeld, Jochen et al  
Klunker Schmitt-Nilson Hirsch  
Patentanwälte  
Destouchesstrasse 68  
80796 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-00/27645 WO-A1-99/038700  
WO-A1-99/038702 DE-A- 4 419 089  
DE-A- 19 804 021 DE-A1- 3 121 484**

- 'Electrochemical Society Proceedings', Bd. 97-29, 1998 vol. H.U. GÜDEL ET AL.:  
'''Luminescence of Transition Metal Ions in Unusual Oxidation States''', Seiten 225 - 234
- D. REINEN ET AL.: '''Colour, luminescence and bonding properties of tetrahedrally coordinated chromium (IV), manganese (V) and iron (VI) in various oxide ceramics''' JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS Bd. 246, 1997, Seiten 193 - 208
- M. HERREN ET AL.: '''High-resolution near-infrared luminescence of manganese (V) in tetrahedral oxo coordination''' CHEMICAL PHYSICS LETTERS Bd. 183, Nr. 1,2, Seiten 98 - 102
- 'Farbe und Lumineszenz von Mineralien', ISBN 3-13-118341-1 vol. STEFFEN, GABRIELE: 'Kapitel 6; '''Lumineszierende Materialien''', Seiten 105 - 120
- 'Phosphor Handbook', 1998, CRC PRESS, ISBN 0849375606 vol. W.M. YEN UND S. SHIONOYA: 'Chapter Three', Seiten 153 - 175
- 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry', 1997 vol. WILEY-VCH
- CLEMMER ET AL.: 'Reaction of Sc<sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup> and V<sup>+</sup> with CO' J. CHEM. PHYS. Bd. 95, Nr. 5, 1991,
- CHEN ET AL.: 'Reaction of Sc<sup>+</sup> and Ti<sup>+</sup> with D<sub>2</sub>O' J. CHEM. PHYS. Bd. 98, Nr. 44, 1994,
- 'Wissenschaftliche Schriftenreihe Physik', 1994 vol. LEHR: 'Foto-Lumineszenz und Magneto Optik einiger Übergangsmetall-Ionen', Seite 10-13, 136-137, 148-149

**EP 1 370 424 B2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wirtsdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis bestimmter Wirtsgitter, die mit bestimmten Chromophoren der Elektronen-

**[0002]** Unter der Bezeichnung "Wirtsdokument" sind im Rahmen der Erfindung Banknoten, Schecks, Aktien, Wertmarken, Ausweise, Kreditkarten, Pässe und auch andere Dokumente sowie Etiketten, Siegel, Verpackungen oder andere Elemente für die Produktsicherung zu verstehen.

**[0003]** Die Absicherung von Wirtsdokumenten gegen Fälschung mittels lumineszierender Substanzen ist bereits seit langem bekannt. Auch die Verwendung von Seltenerdmetallen wurde in diesem Zusammenhang bereits diskutiert. Sie haben den Vorteil, dass sie schmalbandige charakteristische Spektrallinien aufweisen, die einen sicheren Nachweis und die Abgrenzung gegen andere Spektren erleichtern. Vorzugsweise werden Stoffe verwendet, bei denen entweder die Absorption oder die Emission außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegen.

**[0004]** Liegen die Emissionen bei Wellenlängen zwischen ca. 400 nm und ca. 700 nm, so sind die lumineszierenden Substanzen bei geeigneter Anregung mit dem Auge nachweisbar. Für manche Anwendungen ist dies erwünscht, z.B. bei der Echtheitsüberprüfung durch Beleuchtung mit UV-Licht. Für andere Anwendungen ist es hingegen von Vorteil, wenn die Emission außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegt, da dann spezielle Detektoren zum Nachweis der Stoffe notwendig sind.

**[0005]** Luminophore mit charakteristischen Eigenschaften, die sich zur Absicherung von Wirtsdokumenten und insbesondere für eine automatische Echtheitserkennung eignen, sind jedoch in ihrer Zahl beschränkt. Die meisten anorganischen und organischen Luminophore haben uncharakteristische, breite Spektren und sind überdies oft handelsüblich. Dies erschwert ihre Identifizierung und macht die gleichzeitige Verwendung mehrerer dieser Stoffe unpraktikabel.

**[0006]** DE-A-198 04 021 beschreibt ein Wirtsdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von dotierten Wirtsgittern.

**[0007]** DE-A-4 419 089 beschreibt die Verwendung von Interferenzpigmenten zur Herstellung von fälschungssicheren Wertschriften und Verpackungen; Interferenzpigmenten sind nicht lumineszierend. Diese Interferenzpigmente sind silicatische Plättchen, die mit Titandioxid beschichtet sind.

**[0008]** Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Anzahl von Luminophoren, die sich als Echtheitskennzeichnung für Wirtsdokumente eignen, zu erhöhen, und insbesondere Wirtsdokumente mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen zu schaffen, die sich von Wirtsdokumenten mit bisher bekannten Luminophoren durch ein charakteristisch abgeändertes Anregungs- und/oder Emissionsspektrum unterscheiden.

**[0009]** Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus den unabhängigen Ansprüchen. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

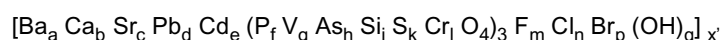
**[0010]** Die Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, dass die mit zunehmender Emissionswellenlänge im IR-Spektralbereich schwierige Nachweisbarkeit bestimmter Lumineszenzen sehr vorteilhaft zur Erhöhung des Fälschungsschutzes genutzt werden kann.

**[0011]** Erfindungsgemäß wird zur Absicherung von Wirtsdokumenten mindestens eine lumineszierende Substanz verwendet, deren Emissionsspektrum außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs, vorzugsweise sogar außerhalb der Ansprechempfindlichkeit von Silicium-Detektoren liegt.

**[0012]** Die für die erfindungsgemäße Echtheitsabsicherung geeigneten Stoffe sind lumineszierende Substanzen auf der Basis von Wirtsgittern, die mit Chromophoren der Elektronenkonfiguration  $(3d)^2$  dotiert sind. Dabei kann es sich um Chromophore einer Sorte oder um ein Gemisch von wenigstens zwei verschiedenen Chromophoren handeln. Bei den erfindungsgemäßen Chromophoren handelt es sich um die Übergangsmetalle Titan in der Oxidationsstufe  $Ti^{2+}$ , im Folgenden  $Ti(II)$ , Vanadium in der Oxidationsstufe  $V^{3+}$ , im Folgenden  $V(III)$ , Chrom in der Oxidationsstufe  $Cr^{4+}$ , im Folgenden  $Cr(IV)$ , Mangan in der Oxidationsstufe  $Mn^{5+}$ , im Folgenden  $Mn(V)$ , und Eisen in der Oxidationsstufe  $Fe^{6+}$ , im Folgenden  $Fe(VI)$ .

**[0013]** Bei den Wirtsgittern handelt es sich um anorganische Matrizen, z.B. Apatite, Spodiosite, Palmierite, Forsterit, Brushite, Dahllite, Ellestadite, Francolite, Monetite, Morinite, Whitlockite, Wilkeite, Voelckerite, Pyromorphite, Granate, Perovskite, Olivine sowie bestimmte Silicate, Titanate, Vanadate, Phosphate, Sulfate, Aluminate, Zirkonate. Die erfindungsgemäß verwendeten Wirtsgitter haben eine der folgenden Formeln:

**[0014]** Bevorzugt handelt es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:



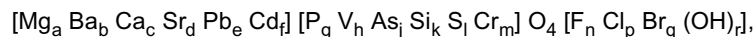
wobei

$a + b + c + d + e = 5$ ;

$f + g + h + j + k + l = 1$ ;

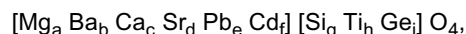
$m + n + p + q = 1$ ;  
 $x = 1$  oder 2; und  
 $a, b, c, d, e$  jeweils von 0 bis 5; und  
 $f, g, h, j, k, l, m, n, p, q$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

5 **[0015]** Ein weiter bevorzugtes Wirtsgitter ist eine Verbindung der Formel:



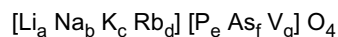
wobei  $a + b + c + d + e + f = 2$ ;  
 $g + h + j + k + l + m = 1$ ;  
 $n + p + q + r = 1$ ; und  
 $a, b, c, d, e, f$  jeweils von 0 bis 2; und  
 $g, h, j, k, l, m, n, p, q, r$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

10 **[0016]** Weiter eignet sich als Wirtsgitter eine Verbindung der Formel:



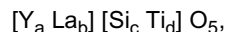
wobei  $a + b + c + d + e + f = 2$ ;  
 $g + h + j = 1$ ; und  
 $a, b, c, d, e, f$  jeweils von 0 bis 2 und  
 $g, h, j$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

20 **[0017]** Des Weiteren ist ein Wirtsgitter der Formel:



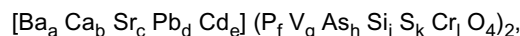
bevorzugt, wobei  $a + b + c + d = 3$ ;  
 $e + f + g = 1$ ; und  
 $a, b, c, d$  jeweils von 0 bis 3 und  
 $e, f, g$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

25 **[0018]** Weiterhin eignet sich besonders ein Wirtsgitter der Formel:



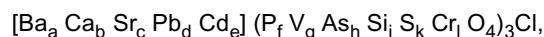
wobei  $a + b = 2$ ;  
 $c + d = 1$ ; und  
 $a, b$  jeweils von 0 bis 2 und  
 $c, d$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

35 **[0019]** Bevorzugt handelt es sich weiterhin bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung der Formel:



wobei  $a + b + c + d + e = 3$ ;  
 $f + g + h + j + k + l = 1$ ; und  
 $a, b, c, d, e$  jeweils von 0 bis 3 und  
 $f, g, h, j, k, l$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

40 **[0020]** Bevorzug ist auch ein Wirtsgitter der Formel:



45 wobei  $a + b + c + d + e = 5$ ;  
 $f + g + h + j + l = 1$ ; und  
 $a, b, c, d, e$  jeweils von 0 bis 5 und  
 $f, g, h, j, k, l$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

50 **[0021]** Des Weiteren eignet sich besonders ein Wirtsgitter der Formel:



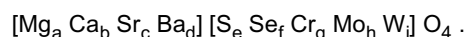
55 wobei  $a + b + c + d = 2$ ;

$e + f + g + h = 1$ ; und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 2 und

e, f, g, h jeweils von 0 bis 1 reichen.

**[0022]** Des Weiteren eignet sich besonders ein Wirtsgitter der Formel:



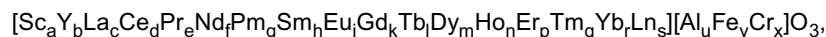
wobei  $a + b + c + d = 1$ ; und

$e + f + g + h + i = 1$  und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und

e, f, g, h, i jeweils von 0 bis 1 reichen. Besonders bevorzugt ist das Wirtsgitter  $\text{BaSO}_4$ .

**[0023]** Ein weiter bevorzugtes Wirtsgitter ist eine Verbindung der Formel:

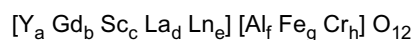


wobei  $a + b + c + d + e + f + g + h + j + k + l + m + n + p + q + r + s = 1$ ;

$u + v + x = 1$ ; und

a, b, c, d, e, f, g, h, j, k, l, m, n, p, q, r, s, u, v, x jeweils von 0 bis 1 reichen.

**[0024]** Des Weiteren ist ein Wirtsgitter der Formel:



bevorzugt, wobei  $a + b + c + d + e = 3$ ;

$f + g + h = 5$ ; und

a, b, c, d, e jeweils von 0 bis 3 und

f, g, h jeweils von 0 bis 5 reichen.

**[0025]** Ein weiter bevorzugtes Wirtsgitter ist eine Verbindung der Formel:



wobei  $a + b + c + d = 1$ ;

$e + f + g + h = 2$ ; und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und

e, f, g, h jeweils von 0 bis 2 reichen

oder eine Verbindung der Formel



wobei  $a + b + c + d = 1$ ;

$e + f + g + h = 4$ ; und

a, b, c, d jeweils von 0 bis 1 und

e, f, g, h jeweils von 0 bis 4 reichen.

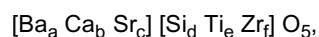
**[0026]** Bevorzugt ist auch ein Wirtsgitter der Formel



wobei  $a + b + c = 2$  und

a, b und c jeweils von 0 bis 2 reichen.

**[0027]** Weiterhin eignet sich als Wirtsgitter eine Verbindung der Formel



wobei  $a + b + c = 3$ ;

$d + e + f = 1$ ; und

a, b, c jeweils von 0 bis 3 und

d, e, f jeweils von 0 bis 1 reichen.

**[0028]** Weiterhin ist ein Wirtsgitter der Formel

$[Y_a La_b Zr_c] [P_d Si_e] O_4$  bevorzugt,

wobei  $a + b + c = 1$ ;

$d + e = 1$  und

a, b, c jeweils von 0 bis 1,

d, e jeweils von 0 bis 1 reichen.

Besonders bevorzugt ist  $Y PO_4$ ,  $La PO_4$ ,  $Zr Si O_4$ .

**[0029]** Weiterhin ist ein Wirtsgitter der Formel

$K [Ti_{2a} Zr_{2b}] (P O_4)_3$  bevorzugt,

wobei  $a + b = 1$  und

a, b jeweils von 0 bis 1 reichen.

Besonders bevorzugt ist  $K Ti_2 (P O_4)_3$ ,  $K Zr_2 (P O_4)_3$ .

**[0030]** Wirtsgitter mit starkem Kristallfeld sind insbesondere bevorzugt.

**[0031]** Die Lagen und Formen der Anregungs- und/oder Emissionsbanden sind abhängig von der Einbaulage der Chromophore im Wirtsgitter. Die Chromophore können in den oxidischen Struktureinheiten des Wirtsgitters sowohl in der Tetraeder- wie auch in der Oktaeder-Konfiguration vorliegen. Bevorzugt ist jedoch die Tetraederkonfiguration im Wirtsgitter. Des Weiteren hängen die Lagen und Formen der Anregungs- und/oder Emissionsbande von der Stärke des Kristallfeldes im Wirtsgitter ab. Durch die auftretenden Wechselwirkungen zwischen Chromophor und Wirtsgitter werden die elektronischen Niveaus der Chromophore gegenüber ihren Werten und Anordnung in der Gasphase verändert, d.h. (z.T. gegeneinander) verschoben.

**[0032]** Am Beispiel des Systems  $Cr^{3+}$  in oktaedrischer Umgebung [Imbusch, G. F.; Spectroscopy of Solid-State Laser-Type Materials, Ed: B. Di Bartolo; p 165; 1987] wird der Begriff des Kristallfeldes erklärt. Fig. 1a zeigt, wie die Lage und Aufeinanderfolge der elektronischen Niveaus des Chromophors  $Cr^{3+}$  von der Stärke des Kristallfeldes, d.h. der Wechselwirkung zwischen Chromophor und Gitter, abhängen (Tanabe-Sugano-Diagramm). Für schwache oktaedrische Kristallfelder ist der elektronische Zustand  ${}^4T_2$  der erste angeregte Zustand über dem Grundzustand  ${}^4A_2$ , man beobachtet eine breitbandige Lumineszenz aus dem Niveau  ${}^4T_2$ . Für starke Kristallfelder ist schließlich der nur schwach vom Kristallfeld abhängige Zustand  ${}^2E$  der erste angeregte elektronische Zustand und man beobachtet eine schmalbandige Emission aus diesem Niveau. Analoge Energieniveauschemata können für die erfindungsgemäße  $(3d)^2$  Konfiguration mit den entsprechenden Bezeichnungen der Niveaus formuliert werden. Für die wichtige oktaedrische ( $O_h$ ) und tetraedrische ( $T_d$ ) Konfiguration ist die Niveaubabfolge in Fig. 1b gezeigt.

**[0033]** Für die Absicherung von Wertdokumenten können sowohl die breitbandige als auch die schmalbandige Lumineszenz verwendet werden, aus Gründen der Selektivität wird jedoch die schmalbandige Lumineszenz bevorzugt. Diese werden insbesondere von den Chromophoren Mn(V) und Fe(VI) in Wirtsgittern mit starkem Kristallfeld beobachtet.

**[0034]** Von Schmalbandigkeit einer Emission spricht man üblicherweise dann wenn im Emissionsspektrum die auftretenden Banden eine mittlere Halbwertsbreite von kleiner 50 nm zeigen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass Banden, die eine Halbwertsbreite außerhalb dieses Bereichs aufweisen, nicht auch die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

**[0035]** Durch Variation und Kombination der erfindungsgemäßen Chromophore wie auch durch Variation der Wirtsgitter eröffnen sich zahlreiche Möglichkeiten, die Anregungs- und Emissionsspektren der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen zu beeinflussen und so eine Vielzahl von Sicherheitsmerkmalen zu produzieren. Neben der Auswertung der Anregungs- und/oder Emissionsspektren kann ebenso die Leumineszenzlebensdauer zur Unterscheidung herangezogen werden. Bei der Auswertung können neben den Wellenlängen der Anregungs- bzw. Emissionslinien auch deren Anzahl und/oder Form und/oder deren Intensitäten berücksichtigt werden, womit sich eine beliebige Codierung darstellen lässt.

**[0036]** Die Anzahl der unterscheidbaren erfindungsgemäßen Substanzen lässt sich weiter erhöhen, wenn auch Mischkristalle der Wirtsgitter zugelassen werden oder die Wirtsgitter mit zusätzlichen Dotierungen variiert werden: Z. B. können Apatite und Spodiosite oder Granate und Perovskite in bestimmten Konzentrationsverhältnissen der Ausgangssubstanzen Mischkristalle bilden, bei denen die Gitter ineinander übergehen. Damit verbunden kann das Kristallfeld, das auf den Chromophor wirkt, verändert werden.

**[0037]** Ebenso ist es möglich, über Dotierung zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Chromophoren weitere Chromophore in die Wirtsgitter einzubringen und so eine kombinierte Lumineszenz beider Systeme oder einen Energie-übertrag zwischen den Systemen zu erreichen und für die Identifizierung zu nutzen. Beispielsweise eignen sich Seltenerdionen hierfür, die aufgrund ihrer abgeschirmten Schalen ihre typische Lumineszenz auch im Wirtsgitter behalten.

**[0038]** Bevorzugt handelt es sich hierbei um Neodym (Nd)-, Holmium (Ho)-, Erbium (Er)-, Thulium (Tm)- oder Ytterbium (Yb)-Kationen oder Gemische davon.

**[0039]** Wird das Wertdokument statt mit einer mit mehreren der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen markiert, so lässt sich die Anzahl der unterscheidbaren Kombinationen weiter steigern. Werden zudem verschiedene

Mischungsverhältnisse voneinander unterschieden, kann die Anzahl an Kombinationen nochmals gesteigert werden. Die Markierung kann dabei entweder an verschiedenen Stellen des Werdokuments oder am gleichen Ort erfolgen. Wird die Lumineszenzsubstanz an verschiedenen Stellen des Werdokuments auf- bzw. eingebracht, kann so ein räumlicher Code, im einfachsten Fall z.B. ein Barcode, erzeugt werden.

**[0040]** Weiterhin lässt sich die Fälschungssicherheit des Werdokuments erhöhen, wenn die spezielle gewählte lumineszierende Substanz z.B. in einem Werdokument mit anderen Informationen des Werdokuments verknüpft wird, so dass eine Überprüfung mittels eines geeigneten Algorithmus möglich ist. Selbstverständlich kann das Werdokument neben der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanz noch weitere zusätzliche Echtheitsmerkmale, wie klassische Fluoreszenz und/ oder Magnetismus aufweisen.

**[0041]** Die lumineszierenden Substanzen können gemäß der Erfindung auf verschiedenste Art und Weise in das Werdokument eingebracht werden. So können die lumineszierenden Substanzen beispielsweise in eine Druckfarbe eingebracht werden. Aber auch ein Zumischen der lumineszierenden Substanz zur Papiermasse oder Kunststoffmasse bei der Herstellung eines Werdokuments auf der Basis von Papier oder Kunststoff ist möglich. Ebenso können die lumineszierenden Substanzen auf oder in einem Kunststoffträgermaterial vorgesehen werden, welches beispielsweise wiederum zumindest teilweise in die Papiermasse eingebettet werden kann. Das Trägermaterial, das auf einem geeigneten Polymer, wie z.B. PMMA basiert und in das die erfindungsgemäße lumineszierende Substanz eingebettet ist, kann hierbei die Form eines Sicherheitsfadens, einer Melierfaser oder einer Planchette haben. Ebenso lässt sich zur Produktsicherung die lumineszierende Substanz z.B. direkt in das Material des abzusichernden Gegenstandes, z. B. in Gehäusen und Plastikflaschen einbringen.

**[0042]** Das Kunststoff- oder Papierträgermaterial kann jedoch auch an jedem beliebigen anderen Gegenstand, z.B. zur Produktsicherung befestigt werden. Das Trägermaterial ist in diesem Fall vorzugsweise in Form eines Etiketts ausgebildet. Wenn das Trägermaterial Bestandteil des zu sichernden Produkts ist, wie es z.B. bei Aufreißfäden der Fall ist, ist selbstverständlich auch jede andere Formgebung möglich. In bestimmten Anwendungsfällen kann es sinnvoll sein, die lumineszierende Substanz als unsichtbare Beschichtung auf dem Werdokument vorzusehen. Sie kann dabei vollflächig oder auch in Form von bestimmten Mustern, wie z.B. Streifen, Linien, Kreisen oder auch in Form von alphanumerischen Zeichen vorliegen. Um die Unsichtbarkeit des Lumineszenzstoffes zu gewährleisten, muss erfindungsgemäß entweder ein farbloser Lumineszenzstoff in der Druckfarbe oder dem Beschichtungslack verwendet werden oder ein farbiger Lumineszenzstoff in einer so geringen Konzentration, dass die Transparenz der Beschichtung gerade noch gegeben ist. Alternativ oder zusätzlich kann auch das Trägermaterial bereits geeignet eingefärbt sein, so dass farbige Lumineszenzstoffe aufgrund ihrer Eigenfarbe nicht wahrgenommen werden.

**[0043]** Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanzen in Form von Pigmenten verarbeitet. Zur besseren Verarbeitung oder zur Erhöhung ihrer Stabilität können die Pigmente insbesondere als individuell verkapselte Pigmentpartikel vorliegen oder mit einem anorganischen oder organischen Coating überzogen werden. Beispielsweise werden die einzelnen Pigmentteilchen hierzu mit einer Silicathülle umgeben und lassen sich so leichter in Medien dispergieren. Ebenso können verschiedene Pigmentpartikel einer Kombination gemeinsam verkapselt werden, z.B. in Fasern, Fäden, Silicathüllen. So ist es z.B. nicht mehr möglich, den "Code" der Kombination nachträglich zu verändern. Unter "Verkapselung" ist dabei ein vollständiges Umhüllen der Pigmentpartikel zu verstehen, während mit "Coating" auch das teilweise Umhüllen bzw. Beschichten der Pigmentpartikel gemeint ist.

**[0044]** Im Folgenden werden einige Beispiele der erfindungsgemäßen lumineszierenden Substanz näher erläutert.

#### Beispiel 1:

**[0045]** Für die Präparation werden die Ausgangsstoffe in oxidischer Form oder Stoffe, die in Oxide überführt werden können, in einem geeigneten Verhältnis, z.B. wie in Gleichung (1) gemischt, mit dem Chromophor versehen und dann gegläht, zerkleinert, gewaschen (z.B. mit Wasser), getrocknet und vermahlen. Als Chromophor können z.B.:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  sowie organische Manganverbindungen eingesetzt werden. Ihr Gewichtsanteil, bezogen auf die Gesamtmischung, kann bis zu 20 % Gew. betragen. Die Glühung erfolgt im Temperaturbereich von 200 bis 1700 °C und einer Haltezeit von 0.2 bis 24 h, jedoch bevorzugt bei 300 bis 500 °C sowie einer Haltezeit von 0.5 bis 2h.



**[0046]** Um das Gleichgewicht in Richtung der Produktbildung zu verschieben, kann der Ansatz zusätzlich mit  $\text{LiCO}_3$ , bevorzugt 1 bis 5 %, sowie zusätzlichem  $\text{LiOH}$ , bevorzugt 1 bis 20 % Gew. versetzt werden.

#### Beispiel 2:

**[0047]** In alkalischem Medium werden entsprechende Mengen an Sulfaten (z.B.  $\text{K}_2 \text{ SO}_4$ ) oder Chromaten (z.B.  $\text{K}_2$

CrO<sub>4</sub>) sowie die Menge des Dotierstoffes, wie z.B. Na<sub>2</sub> FeO<sub>4</sub> gelöst. Die Dotierung mit Na<sub>2</sub> FeO<sub>4</sub> kann bis zu 20 % betragen. Durch Verdampfung des Lösungsmittels wird das Produkt gewonnen, welches für die weitere Verwendung vermahlen wird.

[0048] Alternativ kann auch eine Festkörperreaktion durchgeführt werden. Dazu wird K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> mit NaCl vermahlen und innig mit Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> vermengt. Anschließend wird die Mischung bei Temperaturen zwischen 700 und 1800 °C geglüht. Das Produkt wird für die weitere Verwendung vermahlen.

#### Beispiel: 3

[0049] Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren, kann derart abgeändert werden, dass zum Verdampfen des Lösungsmittels ein Sprühtrockner eingesetzt wird. Ferner kann das alkalische Medium vollständig oder zum Teil, z.B. aus einer Silicatsuspension (z.B. LUDOX®AS-40, Dupont) bestehen. In diesem Fall wird beim Sprühtrocknen ein mit Silicat ummanteltes Material gewonnen. Durch einen anschließenden Glühprozess, vorzugsweise bei Temperaturen von 200 °C bis 600 °C, wird eine SiO<sub>2</sub> -Schutzschicht erzeugt und die Substanz gegenüber Löslichkeit in Wasser stabilisiert. Zusätzlich kann das Material in ein Polymer, z.B. PMMA eingebettet werden, und zu Folienmaterial verarbeitet werden. Dieses wird anschließend in Planchetten verschnitten.

[0050] Weitere Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung werden im Folgenden anhand der Figur 2 erläutert:

Fig. 2 erfindungsgemäßes Sicherheitselement im Querschnitt.

[0051] Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sicherheitselements. Das Sicherheitselement besteht in diesem Fall aus einem Etikett 2, das sich aus einer Papier- oder Kunststoffschicht 3, einer transparenten Abdeckschicht 4 sowie einer Klebstoffschicht 5 zusammensetzt. Dieses Etikett 2 ist über die Kleberschicht 5 mit einem beliebigen Substrat 1 verbunden. Bei diesem Substrat 1 kann es sich um Wertdokumente, Ausweise, Pässe, Urkunden oder dergleichen aber auch um andere zu sichernde Gegenstände, wie beispielsweise CDs, Verpackungen o. ä. handeln. Die lumineszierende Substanz 6 ist in diesem Ausführungsbeispiel im Volumen der Schicht 3 enthalten.

[0052] Alternativ könnte die lumineszierende Substanz auch in einer nicht gezeigten Druckfarbe enthalten sein, die auf eine der Etikettenschichten, vorzugsweise auf die Oberfläche der Schicht 3 aufgedruckt wird.

[0053] Statt den Lumineszenzstoff in oder auf einem Trägermaterial vorzusehen, das anschließend als Sicherheitselement auf einem Gegenstand befestigt wird, ist es gemäß der Erfindung auch möglich; die lumineszierende Substanz direkt in das zu sichernde Wertdokument bzw. auf dessen Oberfläche in Form einer Beschichtung vorzusehen.

#### Patentansprüche

1. Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von dotierten Wirtsgittern, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wirtsgitter mit wenigstens einem Chromophor der Elektronenkonfiguration (3d)<sup>2</sup> dotiert ist, wobei es sich bei dem Chromophor um Titan in der Oxidationsstufe 2 oder Vanadium in der Oxidationsstufe 3 oder Chrom in der Oxidationsstufe 4 oder Mangan in der Oxidationsstufe 5 oder Eisen in der Oxidationsstufe 6 handelt, und wobei es sich bei dem Wirtsgitter um eine Verbindung handelt, die eine der Formeln (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) oder (17) aufweist:



wobei

$$a + b + c + d + e = 5;$$

$$f + g + h + j + k + l = 1;$$

$$m + n + p + q = 1;$$

$$x = 1 \text{ oder } 2; \text{ und}$$

$$a, b, c, d, e \text{ jeweils von } 0 \text{ bis } 5;$$

$$f, g, h, j, k, l, m, n, p, q \text{ jeweils von } 0 \text{ bis } 1 \text{ reichen,}$$



$$\text{wobei } a + b + c + d + e + f = 2;$$

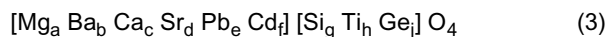
$$g + h + j + k + l + m = 1;$$

$$n + p + q + r = 1; \text{ und}$$

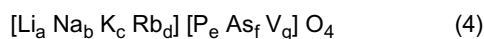
$$a, b, c, d, e, \text{ jeweils von } 0 \text{ bis } 2;$$

$$g, h, j, k, l, m, n, p, q, r \text{ jeweils von } 0 \text{ bis } 1 \text{ reichen,}$$

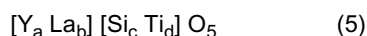
# EP 1 370 424 B2



wobei  $a + b + c + d + e + f = 2$ ;  
 $g + h + j = 1$ ; und  
 $a, b, c, d, e, f$  jeweils von 0 bis 2 und  
 $g, h, j$  jeweils von 0 bis 1 reichen,



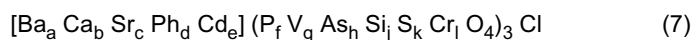
wobei  $a + b + c + d = 3$ ;  
 $e + f + g = 1$ ; und  
 $a, b, c, d$  jeweils von 0 bis 3 und  
 $e, f, g$  jeweils von 0 bis 1 reichen,



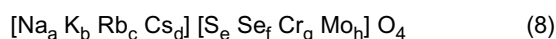
wobei  $a + b = 2$ ;  
 $c + d = 1$ ; und  
 $a, b$  jeweils von 0 bis 2 und  
 $c, d$  jeweils von 0 bis 1 reichen,



wobei  $a + b + c + d + e = 3$ ;  
 $f + g + h + j + k + l = 1$ ;  
 $a, b, c, d, e$  jeweils von 0 bis 3 und  
 $f, g, h, j, k, l$  jeweils von 0 bis 1 reichen,



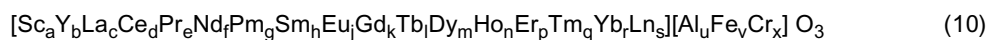
wobei  $a + b + c + d + e = 5$ ;  
 $f + g + h + j + l = 1$ ;  
 $a, b, c, d, e$  jeweils von 0 bis 5 und  
 $f, g, h, j, k, l$  jeweils von 0 bis 1 reichen,



wobei  $a + b + c + d = 2$ ;  
 $e + f + g + h = 1$ ;  
 $a, b, c, d$  jeweils von 0 bis 2 und  
 $e, f, g, h$  jeweils von 0 bis 1 reichen,



wobei  $a + b + c + d = 1$ ;  
 $e + f + g + h + i = 1$  und  
 $a, b, c, d$  jeweils von 0 bis 1 und  
 $e, f, g, h, i$  jeweils von 0 bis 1 reichen,



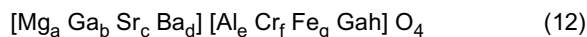
wobei  $a + b + c + d + e + f + g + h + j + k + l + m + n + p + q + r + s = 1$ ;  
 $u + v + x = 1$ ;  
 $a, b, c, d, e, f, g, h, j, k, l, m, n, p, q, r, s, u, v, x$  jeweils von 0 bis 1 reichen,





wobei  $a + b + c + d + e = 3$ ;  
 $f + g + h = 5$ ;  
 $a, b, c, d, e$  jeweils, von 0 bis 3 und  
 $f, g, h$  jeweils von 0 bis 5 reichen,

5



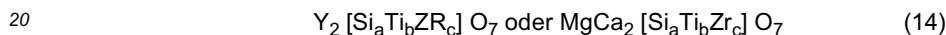
wobei  $a + b + c + d = 1$ ;  
 $e + f + g + h = 2$ ;  
 $a, b, c, d$  jeweils von 0 bis 1 und  
 $e, f, g, h$  jeweils von 0 bis 2 reichen,

10



wobei  $a + b + c + d = 1$ ;  
 $e + f + g + h = 4$ ;  
 $a, b, c, d$  jeweils von 0 bis 1 und  
 $e, f, g, h$  jeweils von 0 bis 4 reichen,

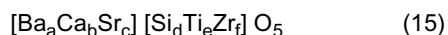
15



20

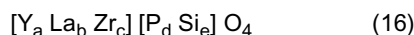
wobei  
 $a + b + c = 2$  und  
 $a, b$  und  $c$  jeweils von 0 bis 2 reichen,

25



wobei  
 $a + b + c = 3$ ;  
 $d + e + f = 1$ ; und  
 $a, b, c$  jeweils von 0 bis 3 und  
 $d, e, f$  jeweils von 0 bis 1 reichen,

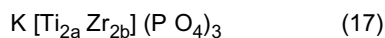
30



35

wobei  
 $a + b + c = 1$ ;  
 $d + e = 1$ ; und  
 $a, b, c$  jeweils von 0 bis 1 und  
 $d, e$  jeweils von 0 bis 1 reichen,

40



wobei  
 $a + b = 1$ ; und  
 $a, b$  jeweils von 0 bis 1 reichen.

45

2. Wertdokument nach Anspruch 1, wobei das Wirtsgitter ein starkes Kristallfeld aufweist.

50 3. Wertdokument nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Wertdokument aus Papier oder Kunststoff besteht.

4. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Echtheitsmerkmal in das Volumen des Wertdokumentes eingebracht oder in einer auf dem Wertdokument aufgetragenen Schicht vorliegt.

55 5. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die lumineszierende Substanz als unsichtbare zumindest teilweise Beschichtung auf dem Wertdokument vorgesehen ist.

6. Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe

zugemischt ist.

7. Werten dokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Beschichtung die Form eines oder mehrerer Streifen aufweist.
8. Werten dokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Wirtsgitter zusätzlich mit wenigsten einem Vertreter aus der Gruppe der Seltenerdmetallkationen codotiert ist.
9. Werten dokument nach Anspruch 8, wobei das Seltenerdmetallkation ausgewählt ist aus Neodym (Nd), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm) und Ytterbium (Yb).
10. Werten dokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Wirtsgitter ausgewählt ist aus der Klasse der Apatite, Spodiosite, Palmierite, Forsterite, Brushite, Dahllite, Ellestadite, Francolite, Monetite, Morinite, Whitlockite, Wilkeite, Voelckerite, Pyromorphite, Granate, Perovskite, Silicate, Titanate, Vanadate, Phosphate.
11. Werten dokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Chromophoren im Wirtsgitter in der Tetroxokonfiguration vorliegen.
12. Werten dokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die lumineszierende Substanz als Pigmentpartikel vorliegt.
13. Sicherheitselement, welches ein Trägermaterial und zumindest eine lumineszierende Substanz, wie sie in Anspruch 1 definiert ist, aufweist.
14. Sicherheitselement nach Anspruch 13, wobei das Wirtsgitter ein starkes Kristallfeld aufweist.
15. Sicherheitselement nach Anspruch 13 oder 14, wobei das Sicherheitselement die Form eines Streifens oder Bandes aufweist.
16. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das Trägermaterial als Sicherheitsfaden, Planchette oder Melierfaser ausgebildet ist.
17. Sicherheitselement nach wenigsten einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitselement als Etikett ausgebildet ist.
18. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine lumineszierende Substanz in dem Trägermaterial eingebettet oder auf das Trägermaterial aufgebracht ist.
19. Verfahren zur Herstellung eines Werten dokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe zugesetzt wird.
20. Verfahren zur Herstellung eines Werten dokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz durch einen Beschichtungsprozess aufgetragen wird.
21. Verfahren zur Herstellung eines Werten dokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz in das Volumen des Werten dokumentes eingearbeitet wird.
22. Verfahren zur Herstellung eines Werten dokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz durch entsprechend präparierte Melierfasern dem Werten dokument zugeführt wird.
23. Verfahren zur Herstellung eines Werten dokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz durch einen entsprechend präparierten Sicherheitsfaden dem Werten dokument zugeführt wird.
24. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Werten dokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 oder eines Sicherheitselementes nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wellenlängen und/oder Anzahl und/oder die Form und/oder die Intensitäten der Emissionslinien und/oder der An-

regungsbanden der lumineszierenden Substanzen ausgewertet werden.

25. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertdokumentes oder Sicherheitselementes nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Emissionslinien und/oder Anregungsbanden eine Codierung darstellen und/ oder durch Variation der Wirtsgitter eine Codierung dargestellt wird.

26. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertdokumentes nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 oder eines Sicherheitselementes nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lumineszenzlebensdauer der lumineszierenden Substanzen ausgewertet werden.

## Claims

1. A document of value having at least one authenticity feature in the form of a luminescent substance based on doped host lattices, **characterized in that** the host lattice is doped with at least one chromophore with the electron configuration  $(3d)^2$ , wherein the chromophore is titanium in oxidation state 2 or vanadium in oxidation state 3 or chromium in oxidation state 4 or manganese in oxidation state 5 or iron in oxidation state 6, and wherein the host lattice is a compound having one of formulae (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) or (17):



where

$$a + b + c + d + e = 5;$$

$$f + g + h + j + k + l = 1;$$

$$m + n + p + q = 1;$$

$$x = 1 \text{ or } 2; \text{ and}$$

$$a, b, c, d, e \text{ each range from } 0 \text{ to } 5;$$

$$f, g, h, j, k, l, m, n, p, q \text{ from } 0 \text{ to } 1,$$



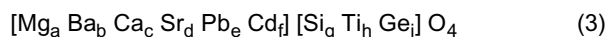
$$\text{where } a + b + c + d + e + f = 2;$$

$$g + h + j + k + l + m = 1;$$

$$n + p + q + r = 1; \text{ and}$$

$$a, b, c, d, e, f \text{ each range from } 0 \text{ to } 2;$$

$$g, h, j, k, l, m, n, p, q, r \text{ from } 0 \text{ to } 1,$$

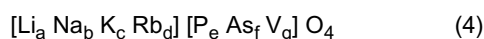


$$\text{where } a + b + c + d + e + f = 2;$$

$$g + h + j = 1; \text{ and}$$

$$a, b, c, d, e, f \text{ each range from } 0 \text{ to } 2, \text{ and}$$

$$g, h, j \text{ from } 0 \text{ to } 1,$$

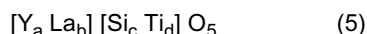


$$\text{where } a + b + c + d = 3;$$

$$e + f + g = 1; \text{ and}$$

$$a, b, c, d \text{ each range from } 0 \text{ to } 3, \text{ and}$$

$$e, f, g \text{ from } 0 \text{ to } 1,$$



$$\text{where } a + b = 2;$$

$$c + d = 1; \text{ and}$$

$$a, b \text{ each range from } 0 \text{ to } 2, \text{ and}$$

$$c, d \text{ from } 0 \text{ to } 1,$$

# EP 1 370 424 B2

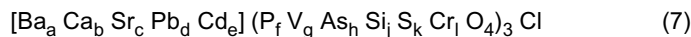


where  $a + b + c + d + e = 3$ ;

$f + g + h + j + k + l = 1$ ;

a, b, c, d, e each range from 0 to 3, and

f, g, h, j, k, l from 0 to 1,



where  $a + b + c + d + e = 5$ ;

$f + g + h + j + l = 1$ ;

a, b, c, d, e each range from 0 to 5, and

f, g, h, j, k, l from 0 to 1,



where  $a + b + c + d = 2$ ;

$e + f + g + h = 1$ ;

a, b, c, d each range from 0 to 2, and

e, f, g, h from 0 to 1,

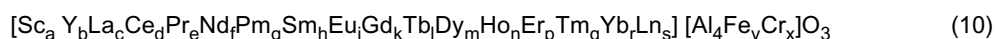


where  $a + b + c + d = 1$ ;

$e + f + g + h + i = 1$ , and

a, b, c, d each range from 0 to 1, and

e, f, g, h, i from 0 to 1,



where  $a + b + c + d + e + f + g + h + j + k + l + m + n + p + q + r + s = 1$ ;

$u + v + x = 1$ ;

a, b, c, d, e, f, g, h, j, k, l, m, n, p, q, r, s, u, v, x each range from 0 to 1,

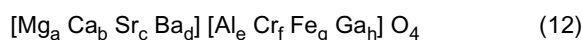


where  $a + b + c + d + e = 3$ ;

$f + g + h = 5$ ;

a, b, c, d, e each range from 0 to 3, and

f, g, h from 0 to 5,



where  $a + b + c + d = 1$ ;

$e + f + g + h = 2$ ;

a, b, c, d each range from 0 to 1, and

e, f, g, h from 0 to 2,

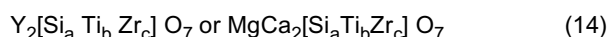


where  $a + b + c + d = 1$ ;

$e + f + g + h = 4$ ;

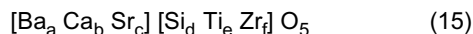
a, b, c, d each range from 0 to 1, and

e, f, g, h from 0 to 4,

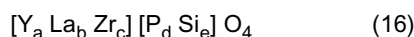


where

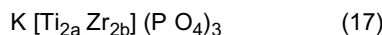
$a + b + c = 2$ , and  
 $a, b$  and  $c$  each range from 0 to 2,



where  
 $a + b + c = 3$ ;  
 $d + e + f = 1$ ; and  
 $a, b, c$  each range from 0 to 3, and  
 $d, e, f$  from 0 to 1,



where  
 $a + b + c = 1$ ;  
 $d + e = 1$ , and  
 $a, b, c$  each range from 0 to 1, and  
 $d, e$  from 0 to 1,



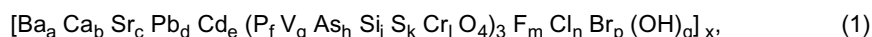
where  
 $a + b = 1$ , and  
 $a, b$  each range from 0 to 1.

2. A document of value according to claim 1, wherein the host lattice has a strong crystal field.
3. A document of value according to claim 1 or 2, wherein the document of value consists of paper or plastic.
4. A document of value according to at least one of claims 1 to 3, wherein the authenticity feature is incorporated into the volume of the document of value or present in a layer applied to the document of value.
5. A document of value according to at least one of claims 1 to 4, wherein the luminescent substance is provided on the document of value as an invisible, at least partial coating.
6. A document of value according to at least one of claims 1 to 5, wherein the luminescent substance is admixed to a printing ink.
7. A document of value according to at least one of claims 1 to 6, wherein the coating has the form of one or more stripes.
8. A document of value according to at least one of claims 1 to 7, wherein the host lattice is additionally co-doped with at least one representative from the group of rare earth metal cations.
9. A document of value according to claim 8, wherein the rare earth metal cation is selected from neodymium (Nd), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm) and ytterbium (Yb).
10. A document of value according to at least one of claims 1 to 9, wherein the host lattice is selected from the class of apatites, spodosites, palmierites, forsterites, brushites, dahllites, ellestadites, francolites, monetites, morinites, whitlockites, wilkeites, voelckerites, pyromorphites, garnets, perovskites, silicates, titanates, vanadates, phosphates.
11. A document of value according to at least one of claims 1 to 10, wherein the chromophores are present in the host lattice in the tetroxo configuration.
12. A document of value according to at least one of claims 1 to 11, wherein the luminescent substance is present as pigment particles.
13. A security element having a carrier material and at least one luminescent substance as is defined in claim 1.

14. A security element according to claim 13, wherein the host lattice has a strong crystal field.
15. A security element according to claim 13 or 14, wherein the security element has the form of a stripe or band.
- 5 16. A security element according to at least one of claims 13 to 15, wherein the carrier material is formed as a security thread, planchet or mottling fiber.
17. A security element according to at least one of claims 13 to 16, **characterized in that** the security element is formed as a label.
- 10 18. A security element according to at least one of claims 13 to 17, **characterized in that** the at least one luminescent substance is embedded in the carrier material or applied to the carrier material.
19. A method for producing a document of value according to at least one of claims 1 to 12, **characterized in that** the luminescent substance is added to a printing ink.
- 15 20. A method for producing a document of value according to at least one of claims 1 to 12, **characterized in that** the luminescent substance is applied by a coating process.
21. A method for producing a document of value according to at least one of claims 1 to 12, **characterized in that** the luminescent substance is incorporated into the volume of the document of value.
22. A method for producing a document of value according to at least one of claims 1 to 12, **characterized in that** the luminescent substance is supplied to the document of value by accordingly prepared mottling fibers.
- 25 23. A method for producing a document of value according to at least one of claims 1 to 12, **characterized in that** the luminescent substance is supplied to the document of value by an accordingly prepared security thread.
24. A test method for authenticity testing of a document of value according to at least one of claims 1 to 12 or a security element according to at least one of claims 13 to 18, **characterized in that** the wavelengths and/or number and/or shape and/or intensities of the emission lines and/or excitation bands of the luminescent substances are evaluated.
- 30 25. A test method for authenticity testing of a document of value or security element according to claim 24, **characterized in that** the emission lines and/or excitation bands represent a coding and/or a coding is represented by varying the host lattices.
- 35 26. A test method for authenticity testing of a document of value according to at least one of claims 1 to 12 or a security element according to at least one of claims 13 to 18, **characterized in that** the lifetimes of luminescence of the luminescent substances are evaluated.
- 40

## Revendications

1. Document de valeur avec au moins une caractéristique d'authenticité sous la forme d'une substance luminescente à base de réseaux cristallins dopés, **caractérisé en ce que** le réseau cristallin est dopé avec au moins un chromophore de configuration électronique (3d)<sup>2</sup>, dans lequel le chromophore est du titane au degré d'oxydation 2 ou du vanadium au degré d'oxydation 3 ou du chrome au degré d'oxydation 4 ou du manganèse au degré d'oxydation 5 ou du fer au degré d'oxydation 6, et dans lequel, en ce qui concerne le réseau cristallin, il s'agit d'un composé présentant l'une des formules (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15), (16) (17) :



dans laquelle

$$a + b + c + d + e = 5;$$

$$f + g + h + j + k + l = 1;$$

$$m + n + p + q = 1 ;$$

$$x = 1 \text{ ou } 2 ; \text{ et}$$

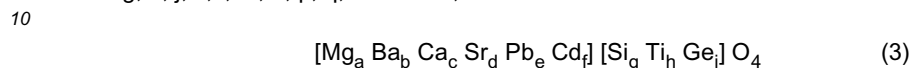
$$a, b, c, d, e \text{ de } 0 \text{ à } 5 ;$$

# EP 1 370 424 B2

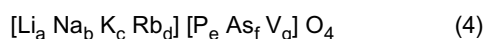
f, g, h, j, k, l, m, n, p, q de 0 à 1,



5 dans laquelle  $a + b + c + d + e + f = 2$  ;  
 $g + h + j + k + l + m = 1$  ;  
 $n + p + q + r = 1$  ; et  
a, b, c, d, e, f de 0 à 2 ;  
g, h, j, k, l, m, n, p, q, r de 0 à 1,



dans laquelle  $a + b + c + d + e + f = 2$  ;  
 $g + h + j = 1$  ; et  
15 a, b, c, d, e, f de 0 à 2 ;  
g, h, j de 0 à 1,



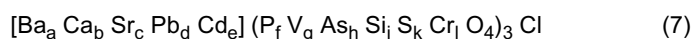
20 dans laquelle  $a + b + c + d = 3$  ;  
 $e + f + g = 1$  ; et  
a, b, c, d de 0 à 3 et  
e, f, g de 0 à 1,



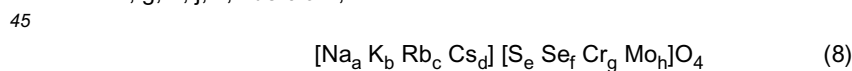
dans laquelle  $a + b = 2$  ;  
 $c + d = 1$  ; et  
a, b, de 0 à 2 et  
30 c, d de 0 à 1,



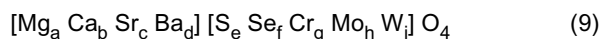
dans laquelle  $a + b + c + d + e = 3$  ;  
 $f + g + h + j + k + l = 1$  ;  
35 a, b, c, d, e de 0 à 3 et  
f, g, h, j, k, l de 0 à 1,



40 dans laquelle  $a + b + c + d + e = 5$  ;  
 $f + g + h + j + l = 1$  ;  
a, b, c, d, e de 0 à 5 et  
f, g, h, j, k, l de 0 à 1,



dans laquelle  $a + b + c + d = 2$  ;  
 $e + f + g + h = 1$  ;  
50 a, b, c, d de 0 à 2 et  
e, f, g, h de 0 à 1,



55 dans laquelle  $a + b + c + d = 1$  ;  
 $e + f + g + h + i = 1$  et  
a, b, c, d de 0 à 1 et  
e, f, g, h, i de 0 à 1,

(10)  $[Sc_a Y_b La_c Ce_d Pr_e Nd_f Pm_g Sm_h Eu_j Gd_k Tb_l Dy_m Ho_n Er_p Tm_q Yb_r Ln_s] [Al_{11} Fe_v Cr_x] O_3$

5 dans laquelle :  
 $a + b + c + d + e + f + g + h + j + k + l + m + n + p + q + r + s = 1$  ;  
 $u + v + x = 1$  ;  
 $a, b, c, d, e, f, g, h, j, k, l, m, n, p, q, r, s, u, v, x$  de 0 à 1,

10  $[Y_a Gd_b Sc_c La_d Ln_e] [Al_f Fe_g Cr_h] O_{12}$  (11)

dans laquelle  $a + b + c + d + e = 3$  ;  
 $f + g + h = 5$  ;  
 $a, b, c, d, e$  de 0 à 3 et  
15  $f, g, h$  de 0 à 5,

$[Mg_a Ca_b Sr_c Ba_d] [Al_e Cr_f Fe_g Ga_h] O_4$  (12)

20 dans laquelle  $a + b + c + d = 1$  ;  
 $e + f + g + h = 2$  ;  
 $a, b, c, d$  de 0 à 1 et  
 $e, f, g, h$  de 0 à 2,

25  $[Mg_a Ca_b Sr_c Ba_d] [Al_e Cr_f Fe_g Ga_h] O_7$  (13)

dans laquelle  $a + b + c + d = 1$  ;  
 $e + f + g + h = 4$  ;  
 $a, b, c, d$  de 0 à 1 et  
30  $e, f, g, h$  de 0 à 4,

$Y_2 [Si_a Ti_b Zr_c] O_7$  ou  $MgCa_2 [Si_a Ti_b Zr_c] O_7$  (14)

dans laquelle  $a + b + c = 2$  et  
 $a, b$  et  $c$  de 0 à 2,

35  $[Ba_a Ca_b Sr_c] [Si_d Ti_e Zr_f] O_5$  (15)

dans laquelle  $a + b + c = 3$  ;  
 $d + e + f = 1$  ; et  
40  $a, b, c$  de 0 à 3 et  
 $d, e, f$  de 0 à 1,

$[Y_a La_b Zr_c] [P_d Si_e] O_4$  (16)

45 dans laquelle  $a + b + c = 1$  ;  
 $d + e = 1$  ; et  
 $a, b, c$  de 0 à 1 et  
 $d, e$  de 0 à 1,

50  $K [Ti_{2a} Zr_{2b}] (PO_4)_3$  (17)

dans laquelle  $a + b = 1$  ; et  
 $a, b$  de 0 à 1.

- 55 2. Document de valeur selon la revendication 1, dans lequel le réseau cristallin comprend un champ cristallin fort.
3. Document de valeur selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le document de valeur est constitué de papier ou de matière plastique.



## EP 1 370 424 B2

4. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 3, dans lequel la caractéristique d'authenticité est insérée dans le volume du document de valeur ou se trouve sur une couche disposée sur le document de valeur.
- 5 5. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 4, dans lequel la substance luminescente se présente sous la forme d'un revêtement au moins partiellement invisible sur le document de valeur.
6. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 5, dans lequel la substance luminescente est mélangée à une encre d'imprimerie.
- 10 7. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 6, dans lequel le revêtement se présente sous la forme d'une ou plusieurs bandes.
8. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 7, dans lequel le réseau cristallin est co-dopé, de manière supplémentaire, avec au moins un représentant du groupe des cations métalliques des terres rares.
- 15 9. Document de valeur selon la revendication 8, dans lequel le cation métallique de terre rare est choisi parmi le néodyme (Nd), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm) et l'ytterbium (Yb).
- 20 10. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 9, dans lequel le réseau cristallin est sélectionné dans la catégorie des apatites, spodiosites, palmiérites, forstérites, brushites, dahllites, ellestadites, francolites, monérites, morinites, whitlockites, wilkéites, voelkérites, pyromorphites, grenats, pérovskites, silicates, titanates, vanadates, phosphates.
- 25 11. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 10, dans lequel les chromophores du réseau cristallin sont dans une configuration tétroxyde.
12. Document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 11, dans lequel la substance luminescente se présente sous la forme de particules de pigments.
- 30 13. Élément de sécurité qui présente un matériau support et au moins une substance luminescente telle que définie à la revendication 1.
14. Élément de sécurité selon la revendication 13, dans lequel le réseau cristallin présente un champ cristallin fort.
- 35 15. Élément de sécurité selon la revendication 13 ou 14, dans lequel l'élément de sécurité se présente sous la forme d'une bande ou ruban.
16. Élément de sécurité selon au moins une des revendications 13 à 15, dans lequel le matériau support est conçu comme un fil de sécurité, une planchette ou une fibre.
- 40 17. Élément de sécurité selon au moins une des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce que** l'élément de sécurité est conçu comme une étiquette.
- 45 18. Élément de sécurité selon au moins une des revendications 13 à 17, **caractérisé en ce que** la substance luminescente est intégrée dans le matériau support ou appliquée sur le matériau support.
19. Procédé de fabrication d'un document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la substance luminescente est ajoutée à une encre d'imprimerie.
- 50 20. Procédé de fabrication d'un document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la substance luminescente est appliquée à l'aide d'un procédé de revêtement.
21. Procédé de fabrication d'un document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la substance luminescente est insérée dans le volume du document de valeur.
- 55 22. Procédé de fabrication d'un document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la substance luminescente est introduite dans le document de valeur à l'aide de fibres mélangées préparées de manière appropriée.

## EP 1 370 424 B2

23. Procédé de fabrication d'un document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la substance luminescente est introduite dans le document de valeur à l'aide d'un fil de sécurité préparé de manière approprié.

5 24. Procédé de contrôle d'authenticité d'un document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 12 ou d'un élément de sécurité selon au moins une des revendications 13 à 18, **caractérisé en ce que** les longueurs d'ondes et/ou le nombre et/ou la forme et/ou les intensités des lignes d'émission et/ou des bandes d'excitation des substances luminescentes sont analysés.

10 25. Procédé de contrôle d'authenticité d'un document de valeur selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** les lignes d'émissions et/ou les bandes d'excitation constituent un codage et/ou un codage est constitué par la variation du réseau cristallin.

15 26. Procédé de contrôle d'authenticité d'un document de valeur selon au moins une des revendications 1 à 12 ou d'un élément de sécurité selon au moins une des revendications 13 à 18, **caractérisé en ce que** les durées de vie de luminescence de la substance luminescente sont analysées.

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1a

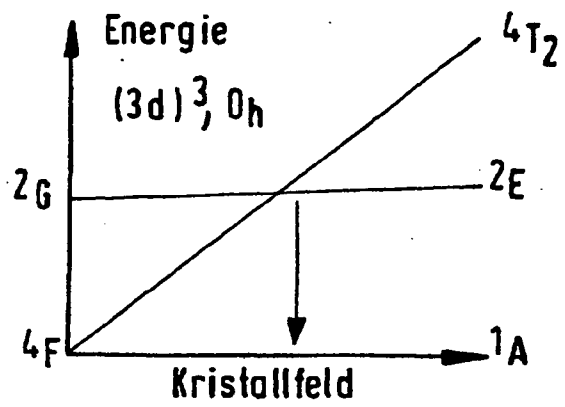


FIG.1b

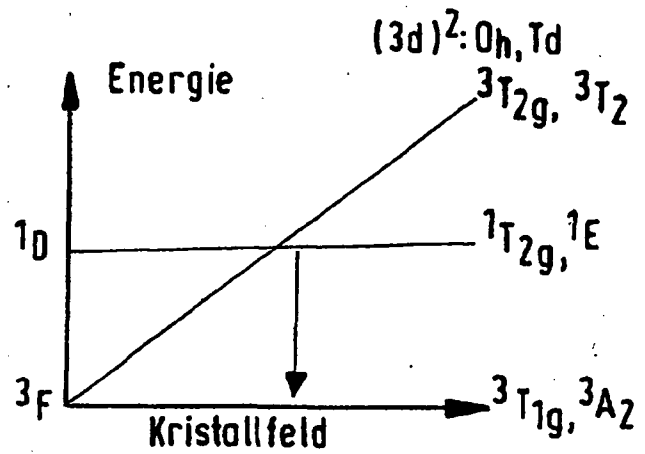
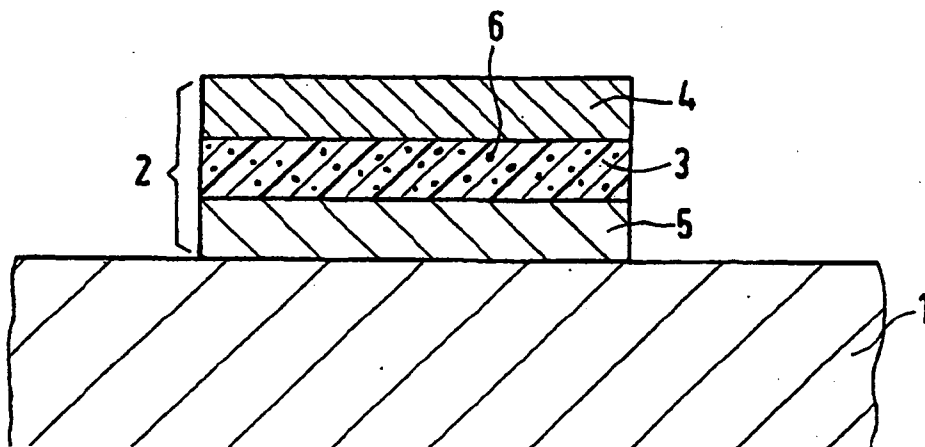


FIG.2



**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 19804021 A [0006]
- DE 4419089 A [0007]