(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 934 889 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
23.04.2014 Patentblatt 2014/17

(21) Anmeldenummer: **06792361.5**

(22) Anmeldetag: **04.10.2006**

(51) Int Cl.:
G06K 19/00 *(2006.01)* ***G07D 7/00*** *(2006.01)*
B41M 3/14 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/009603

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/039288 (12.04.2007 Gazette 2007/15)

(54) **ECHTHEITSSICHERUNG VON WERTDOKUMENTEN MITTELS MERKMALSSTOFFEN**

SECURING THE AUTHENTICITY OF VALUE DOCUMENTS BY MEANS OF CHARACTERISTIC SUBSTANCES

SIGNE DISTINCTIF D'AUTHENTICITE DE DOCUMENTS DE VALEUR PAR DES MATIERES CARACTERISTIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **05.10.2005 DE 102005047609**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.2008 Patentblatt 2008/26

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

(72) Erfinder:
- **SCHOLZ, Ulrich**
  84428 Buchbach (DE)
- **GRAUVOGL, Gregor**
  82041 Oberhaching (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 152 483 **US-A- 4 451 530**

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).

EP 1 934 889 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Merkmalsstoffe zur Echtheitssicherung von Wertdokumenten, Verfahren zu ihrer Herstellung, Sicherheitselemente und Wertdokumente, die den erfindungsgemäßen Merkmalsstoff enthalten, sowie Verfahren zur Echtheitssicherung von Sicherheitselementen und Wertdokumenten unter Verwendung des erfindungsgemäßen Merkmalsstoffs. Die erfindungsgemäßen Merkmalsstoffe enthalten sowohl mindestens einen Lumineszenzstoff als auch mindestens einen weiteren Stoff, der bevorzugt magnetisch oder elektrisch leitfähig ist.

[0002] Sicherheitselemente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Elemente mit Echtheitsmerkmalen, die zur Echtheitssicherung auf ein Wertdokument aufgebracht oder in ein Wertdokument eingebracht werden. 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] Wenn mehrere Merkmalsstoffe in Kombination eingesetzt werden sollten, gab es bislang nur die Möglichkeit, entweder ein physikalisches Gemisch der Stoffe herzustellen und das Gemisch auf die Oberfläche des Wertdokuments aufzubringen oder in das Volumen des Wertdokuments einzubringen, oder die Merkmalsstoffe separat aufzubringen. Das getrennte Aufbringen der Merkmalsstoffe in zwei oder mehr Schritten ist zeitraubend und umständlich. Kombinationen von Merkmalsstoffen werden daher vorwiegend als Gemische eingesetzt. Zur Herstellung der Gemische werden zuerst die einzelrien Merkmalsstoffe separat hergestellt, dann die fertigen Merkmalsstoffe, in der Regel trocken, zusammengemischt. In dem entstehenden physikalischen Gemisch sind die Partikel der verschiedenen Merkmalsstoffe zwar in Berührung miteinander, gehen aber in der Regel keine spezifischen Wechselwirkungen miteinander ein, d. h. die Merkmalsstoffe können, gewollt oder ungewollt, wieder voneinander getrennt werden. Eine Assoziierung der verschiedenen Merkmalsstoffe in einer Weise, dass ein nicht mehr in die Einzelbestandteile trennbares Produkt entsteht, findet nicht statt.

[0006] Diese Gemische haben den Nachteil, dass bei ihren Verarbeitungs- und Anwendungsprozessen eine mehr oder weniger ausgeprägte Entmischung eintreten kann, was zu Sicherheitsmerkmalen führt, die unterschiedliche Eigenschaften haben, abhängig davon, ob sie zu Beginn oder am Ende einer Charge hergestellt wurden. Häufig finden auch Entmischungen während der Lagerung eines Merkmalsstoffgemisches statt, insbesondere wenn die Lagerung in Form einer Dispersion, wie etwa einer Druckfarbe, geschieht. Es muß daher regelmäßig durch Qualitätstests überprüft werden, ob nicht ungewollt Entmischungen oder teilweise Entmischungen zur Inhomogenität und Unbrauchbarkeit des Gemisches geführt haben.

[0007] Sollten Merkmalsstoffe in Form eines bestimmten Musters vorgesehen werden, beispielsweise eine lumineszierende Codierung bilden, gab es bisher nur die Möglichkeit, den Merkmalsstoff bzw. das Merkmalsstoffgemisch auf die Oberfläche eines Sicherheitselements oder Wertdokuments in Form des gewünschten Musters, beispielsweise der Codierung, aufzudrucken. Eine unmittelbare Einbringung ins Volumen eines Wertdokuments oder Sicherheitselements in Form einer definierten Anordnung, oder die Erzeugung einer definierten Anordnung der Merkmalsstoffe auf der Oberfläche eines Wertdokuments oder Sicherheitselements durch andere Verfahren als Druckverfahren war bisher nicht möglich. Bei der Herstellung von Codierungen stellt eine Inhomogenität von Merkmalsstoffgemischen durch teilweise Entmischung ein besonders gravierendes Problem dar, da sie zu einer falschen oder unlesbaren Codierung führen kann.

[0008] Aus der US 4,152,483 ist ein mit Pigmenten überzogener Lumineszenzstoff bekannt. Damit die Pigmente auf dem Lumineszenzstoff anhaften, wird jedoch eine Schicht aus Gelatine-Gummiarabikum als Klebstoff verwendet, um eine Entmischung von Pigment und Lumineszenzstoff zu verhindern.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Merkmalsstoff-Kombination bereitzustellen, die mindestens zwei verschiedene Stoffe aufweist, die ein sich nicht entmischendes System bilden.

[0010] Die Merkmalsstoff-Kombination soll bevorzugt auch durch andere Verfahren als Druckverfahren in Form eines Musters auf oder in einem Wertdokument oder Sicherheitselement vorgesehen werden können.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen

Merkmalsstoff-Kombination bereitzustellen.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Echtheitssicherung eines Wertdokuments oder Sicherheitselements mittels einer derartigen Merkmalsstoff-Kombination bereitzustellen.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es darüber hinaus, ein Sicherheitselement oder ein Wertdokument bereitzustellen, das mindestens ein Echtheitsmerkmal auf der Basis einer derartigen Merkmalsstoff-Kombination aufweist.

[0014] Die Lösungen der obigen Aufgaben ergeben sich aus den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche. Ausführungsformen der Erfindung sind in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0015] Die erfindungsgemäße Merkmalsstoff-Kombination weist mindestens einen Lumineszenzstoff auf, der durch Strahlung im infraroten und/oder sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich zur Lumineszenzemission, bevorzugt Fluoreszenzemission, anregbar ist. Außerdem weist die erfindungsgemäße Merkmalsstoff-Kombination Nanopartikel auf, die durch Adhäsionskräfte an die Oberflächen der Lumineszenzstoff-Partikel gebunden sind. Die Haftung ist ausreichend stark, dass bei Lagerung und Verarbeitung keine Trennung von Lumineszenzstoff und Nanopartikeln auftritt, zumindest nicht in einem für die Herstellung von Sicherheitsmerkmalen störendem Ausmaß. Auch bei einer Lagerung als Dispersion ist keine Entmischung zu befürchten.

[0016] Bei der erfindungsgemäßen Merkmalsstoff-Kombination handelt es sich somit um einen "Verbund-Merkmalsstoff", der zwar aus mindestens zwei verschiedenen Stoffen aufgebaut ist, sich aber wie ein einziger Merkmalsstoff verhält. Die Eigenschaften des Verbund-Merkmalsstoffs stellen eine Kombination der Eigenschaften des Lumineszenzstoffs und der Nanopartikel dar. Eine "Kombination" kann dabei eine rein additive Kombination und/oder eine Beeinflussung der Eigenschaften sein.

[0017] Die Erfindung macht sich ein Phänomen zunutze, das in ähnlicher Form zur Stabilisierung von Emulsionen und bei der Suspensionspolymerisation verwendet wird.

[0018] 1907 entdeckte Pickering, dass Öl-Wasser-Emulsionen durch Kolloide, die spontan an der Tröpfchengrenzfläche aggregieren, stabilisiert werden können. Bei den sogenannten "Pickering-Emulsionen" wirken winzige Feststoffpartikel als Emulgatoren, d. h., es lassen sich tensidfreie Emulsionssysteme herstellen. Die Feststoffpartikel ordnen sich an der Öl-Wasser-Grenzfläche an und bilden eine dichte Packung, die die Tröpfchen der Emulsion umgibt. Dieses Feststoffnetzwerk stellt eine mechanische Barriere dar, die die Koaleszenz der Tröpfchen verhindert und so die Emulsion stabilisiert.

[0019] Voraussetzung dafür, dass Feststoffpartikel als "Pickering-Emulgatoren" wirken können, ist, dass die Partikelgröße mindestens um den Faktor 10 kleiner ist als die gewünschte Tröpfchengröße, und dass der Feststoff von der Öl- und der Wasserphase benetzt wird, jedoch zu beiden Phasen eine unterschiedliche Affinität aufweist. In der chemischen Verfahrenstechnik verwendet man Pickering-Emulgatoren in der Suspensionspolymerisation als Stabilisatoren gegen das Verkleben der wachsenden Suspensionspartikel. Die Pickering-Emulgatoren ordnen sich an der Grenzfläche zwischen Suspensionspartikel und flüssiger Phase an, umhüllen die Suspensionspartikel und verhindern so ihre Koaleszenz. Die erste Voraussetzung für das Wirkungsprinzip als Pickering-Emulgator besteht darin, dass der Emulgator in der flüssigen Phase unlöslich ist und wesentlich kleiner ist als das zu stabilisierende Suspensionspartikel. Die Voraussetzung für den Anreicherungsprozeß in der Phasengrenzfläche ist eine geeignete Wechselwirkungskraft, d. h. Adhäsion zwischen dem zu stabilisierenden Suspensionspartikel und dem Pickering-Emulgator, gleichzeitig aber auch eine ausreichend gute Benetzbarkeit des Pickering-Emulgators mit der umgebenden Flüssigkeit.

[0020] Überfaschenderweise wurde nun gefunden, dass sich Substanzen von der Art der Pickering-Emulgatoren unter bestimmten Voraussetzungen zur Herstellung von Merkmalsstoffen für die Echtheitssicherung von Wertdokumenten einsetzen lassen, wobei Merkmalsstoffe mit bisher nicht erzielbaren Eigenschaften erhalten werden können.

[0021] Erfindungsgemäß werden Lumineszenzstoffpartikel mit Nanopartikeln umhüllt, wobei typischerweise eine Nanopartikel-Monoschicht, in der die Nanopartikel eine dichte Packung bilden, entsteht. Aber auch eine teilweise, bevorzugt weitgehende, Umhüllung kann ausreichend sein. Die Lumineszenzstoffpartikel weisen eine mittlere Teilchengröße von etwa 1 bis 100 μm auf. Die Volumina der Nanopartikel sind um mindestens eine Größenordnung, bevorzugt um 2 bis 3 Größenordnungen, geringer als die Volumina der Lumineszenzstoffpartikel.

[0022] Durch das Umhüllen eines Lumineszenzstoffpartikel-Kerns mit Nanopartikeln werden verschiedene Merkmalsstoffe zu einem einzigen Merkmalsstoff, bestehend aus Kern und Hülle, vereinigt. Der erfindungsgemäße Merkmalsstoff ist daher eigentlich ein System von Merkmalsstoffen, dessen Eigenschaften sich aus der Kombination der Eigenschaften der Einzelkomponenten ergeben.

[0023] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Merkmalsstoffe verwendbaren Lumineszenzstoffe sind nicht in irgendeiner Weise eingeschränkt. Grundsätzlich sind alle Stoffe, insbesondere Lumineszenzstoffe, geeignet, die durch Bestrahlung mit Licht im infraroten und/oder sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich zur Emission, insbesondere Lumineszenzemission, angeregt werden können. Die die Emission bzw. Lumineszenzemission erfolgt bevorzugt ebenfalls im infraroten und/oder sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich. Die Lumineszenzstoffe sind bevorzugt Fluoreszenzstoffe.

[0024] Als Beispiele für geeignete Lumineszenzstoffe können mit Seltenerdmetallen dotierte Wirtsgitter, beispielsweise mit Ytterbium, Praseodym, Neodym, etc. do-

tierte Granate oder Perovskite, genannt werden, auch Mineralphosphore wie Sulfide, Oxide, Selenide mit Spuren von Schwermetallen wie z. B. Silber, Kupfer, Mangan oder Europium sind geeignet. Diese Beispiele sollen jedoch nur Anhaltspunkte darstellen, und keinesfalls beschränkend verstanden werden. Ferner können auch organische Lumineszenzstoffe verwendet werden, zum Beispiel Rhodamine, Perylene, Isoindolinone, Quinophthalone und Oxazinone Verfahren zur Herstellung der Lumineszenzstoffe sind dem Fachmann bekannt. Herstellungsverfahren sind beispielsweise beschrieben in WO 81/03508 A1 Etliche Lumineszenzstoffe sind auch im Handel erhältlich, beispielsweise Paliosecure Gelb von BASF, und Cartax von Clariant.

[0025] Zur Bildung der Umhüllung um die Lumineszenzstoffpartikel sind grundsätzlich alle Feststoffe geeignet, die ausreichend fein zerkleinert werden können, sich im zerkleinerten Zustand, d. h. als Nanopartikel, an die Lumineszenzstoffpartikel anlagern, und die entweder selbst Merkmalsstoff-Eigenschaften haben oder zumindest die Lumineszenzeigenschaften des Lumineszenzstoffs modifizieren.

[0026] Stoffe, die die Lumineszenzeigenschaften des Lumineszenzstoffs modifizieren, sind beispielsweise solche, die in bestimmten Wellenlängenbereichen, in denen der Lumineszenzstoff emittiert, absorbieren und so das Lumineszenzspektrum verändern. Ein Beispiel für eine solche Kombination ist das Beispiel 9 aus der oben genannten WO 81/03508 A1 als Lumineszenzstoff und nanoskaliges Fe_3O_4 als Nanopartikel-Stoff.

[0027] Ferner können als Nanopartikel auch Lumineszenzstoffe verwendet werden, also grundsätzlich dieselben Stoffe, die auch zur Bildung des Kerns des erfindungsgemäßen Merkmalsstoffs geeignet sind. Eine Kombination verschiedener Lumineszenzstoffe ergibt ein Überlagerurigs-Lumineszenzspektrum.

[0028] Bevorzugt werden für die Umhüllung aus Nanopartikeln jedoch Stoffe verwendet, die über eine maschinell nachweisbare Eigenschaft verfügen, die von der nachweisbaren Eigenschaft des Kernmaterials verschieden ist, beispielsweise magnetische oder magnetisierbare Stoffe, elektrisch leitfähige Stoffe und Halbleiter. Diese Stoffe müssen im Anwendungsmedium stabil sein; so ist nanoskaliges Eisen in Wasser instabil, wandelt sich aber nach Benetzung mit Wasser in ein nicht näher definierbares magnetisches Oxid um (nanoskalige Metalle sind in der Regel pyrophor). Bei der Wahl der Materialien ist zu beachten, dass sie nicht in Bereichen, die für die Identifizierung des Lumineszenzspektrums wesentlich sind, stark absorbieren dürfen. Das Lumineszenzspektrum darf durch die Nanopartikel nicht in einem störenden Ausmaß beeinträchtigt werden. Wie stark eine Veränderung sein darf, um noch nicht als störende Beeinträchtigung empfunden zu werden, hängt im wesentlichen von der beabsichtigten Anwendung ab. In manchen Fällen kann eine Veränderung oder Schwächung des Lumineszenzspektrums und/oder Absorptionsspektrums durchaus erwünscht sein, um eine Identifizierung zu erschweren.

[0029] Ein Beispiel für ein Nanopartikelmaterial sind Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, carbon nano tubes). CNTs sind mikroskopisch kleine röhrenförmige Strukturen aus Kohlenstoff. In den Wänden der Röhren ist der Kohlenstoff sp^2-hybridisiert und bildet Waben wie bei den Ebenen des Graphits. Der Durchmesser der Röhren liegt meist im Bereich von 1 bis 50 nm, aber auch kleinere Röhren können hergestellt werden. Die Längen der einzelnen Röhren können bis zu mehrere Millimeter betragen. Mehrere einwandige Röhren (SWCNT, single walled carbon nano tubes) können konzentrisch ineinander liegen, so dass mehrwandige Röhren (MWCNT, multi walled carbon nano tubes) vorliegen. Abhängig von der genauen Struktur kann die elektrische Leitfähigkeit innerhalb einer Röhre metallisch oder halbleitend sein.

[0030] CNTs sind im Handel erhältlich (z. B. von MER Corporation oder NanoLab Inc.) und können durch konventionelle Zerkleinerungsverfahren wie Mahlen auf die erforderlichen Abmessungen gebracht werden.

[0031] Weitere Beispiele für Nanopartikel-Materialien, die mit Lumineszenzstoffen zu erfindungsgemässen Merkmalsstoffen kombiniert werden können, sind nano-α-Eisen, nano-Fe_3O_4 und nano-$NiFe_2O_4$. Die Merkmalsstoffe mit nano-α-Eisen, nano-Fe_3O_4 und mit nano-$NiFe_2O_4$ sind lumineszierend und magnetisch.

[0032] Im folgenden werden einige nicht beschränkende Beispiele für Zwei-Komponenten-Kombinationen eines Lumineszenzstoffs mit Nanopulvern aufgeführt. Beispiel 9 oben zitierter WO 81/03508 A1 als Lumineszenzstoff, mit

MWCNT (Partikelgröße 20-50 nm),
MWCNT (Partikelgröße 20-30 nm),
MWCNT (Partikelgröße 40-70 nm),
nano-α-Eisen (APS 25 nm),
nano-Fe_3O_4 (APS 20-30 nm), oder
nano-$NiFe_2O_4$ (APS 20-30 nm).

[0033] APS bezieht sich auf den Rörendurchmesser der Kohlenstoffröhren. Die Materialien sind beispielsweise erhältlich von MER Corporation.

[0034] Die mittleren Partikelgrößen der Nanopulver können im Bereich von etwa 1 bis 1000 nm liegen, wobei die optimalen Partikelgrößen auch von der Größe der

[0035] Lumineszenzstoffpartikel abhängen. Die Lumineszenzstoffpartikel haben typischerweise mittlere Partikelgrößen im Bereich von etwa 1 bis 100 μm, und die Nanopartikel sind um mindestens 1, bevorzugt 2 bis 3, Größenordnungen kleiner. Bevorzugte mittlere Partikelgrößen für die Nanopulver liegen im Bereich von 1 bis 500 nm, besonders bevorzugt 10 bis 100 nm.

[0036] Die Gewichtsverhältnisse von Lumineszenzstoff und Nanopartikelmaterial hängen ab von Art und Partikelgröße der Materialien. Außerdem hängen sie von der genauen Beschaffenheit des erwünschten Merkmalsstoffs ab, d. h., davon, ob ein Merkmalsstoff erwünscht ist, dessen Lumineszenzstoffpartikel möglichst optimal mit einer Nanopartikel-Umhüllung umgeben sind, ob auch eine teilweise Umhüllung als ausreichend

erachtet wird, oder ob gegebenenfalls auch freie (nicht umhüllte) Lumineszenzstoffpartikel oder freie Nanopartikel vorliegen sollen. Wenn ein Merkmalsstoff erwünscht ist, der aus möglichst vollständig von Nanopartikeln umhüllten Lumineszenzstoffpartikeln besteht, aber keine freien Lumineszenzstoffpartikel und keine freien Nanopartikel enthält, liegt das Gewichtsverhältnis von Lumineszenzstoff zu Nanopulver typischerweise etwa im Bereich von 1:1.

[0037] Die Gewichtsverhältnisse können aber auch in einem wesentlich breiteren Bereich variieren, etwa von 100:1 bis 1:100, bevorzugt etwa 5:1 bis 1:3, insbesondere dann, wenn der erfindungsgemäße Merkmalsstoff zusätzliche freie Lumineszenzstoffe und/oder Nanopartikel enthält. Bei derartigen Zusätzen ist durch vorangehende Versuche zu testen, ob das erhaltene System stabil gegen Entmischung ist.

[0038] Der erfindungsgemäße Merkmalsstoff ist nicht auf Kombinationen einer Art von Lumineszenzstoff mit einer Art von Nanopartikel beschränkt. Vielmehr können 2 oder mehr verschiedene Lumineszenzstoffe und/oder 2 oder mehr verschiedene Nanopartikel miteinander kombiniert werden. Auf diese Weise kann man beispielsweise einen Lumineszenzstoff erhalten, der auch magnetisch und elektrisch leitfähig ist.

[0039] Der Nachweis der kombinierten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Merkmalsstoffs erfolgt in derselben Weise, wie konventionell die Lumineszenzeigenschaften, magnetischen Eigenschaften und elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften der einzelnen Merkmalsstoffe nachgewiesen werden. Die erforderlichen Spektrometer, Kontrollgeräte für Lumineszenz oder Magnetismus, und Leitfähigkeitsmessgeräte sind im Handel erhältlich.

[0040] Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Merkmalsstoffs erfolgt in sehr einfacher Weise, indem der Lumineszenzstoff oder die Lumineszenzstoffe und ein Material in Form eines Nanopulvers, oder gegebenenfalls mehrere verschiedene Nanopulver-Materialien, in ein Dispersionsmittel gegeben und so lange miteinander verrührt werden, bis eine Dispersion erhalten wird. Die Dispersion kann als solche verwendet werden, aber bevorzugt wird der Merkmalsstoff aus der Dispersion abgetrennt, in der Regel durch Filtrieren, und getrocknet.

[0041] Als Dispersionsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet. Die Ausgangsmaterialien, insbesondere das Nanopulver, sind darin nur schwer dispergierbar, aber im Laufe der Zeit werden immer mehr Nanopartikel an den Oberflächen der Lumineszenzstoffpartikel durch Adhäsion gebunden, und wenn kein Überschuß an Nanopartikeln vorhanden ist, erhält man schließlich eine Dispersion des Merkmalsstoffs, in der keine Nanopartikel-"Klumpen" mehr vorhanden sind. Die Assoziierung der Nanopartikel an die Lumineszenzstoffpartikel nimmt mehrere Stunden in Anspruch. Die Assoziierung wird bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt, es kann aber auch leicht erwärmt werden, wobei eine Erwärmung aber nur selten zu einer Beschleunigung der Anlagerung der Nanopartikel an die Lumineszenzstoffpartikel führt. Das Trocknen des aus der Dispersion abfiltrierten Merkmalsstoffs findet bevorzugt bei erhöhter Temperatur statt, wobei die Temperatur von dem gewählten Dispersionsmittel abhängig ist. Bei Wasser als Dispersionsmittel wird bevorzugt bei etwa 110° C getrocknet.

[0042] Die dispergierten Nanopartikel werden bei einer Filtration durch übliche Standardfilter nicht zurückgehalten. Ihre Rückhaltung ist allenfalls durch Spezialfilter möglich. Wenn man also einen Merkmalsstoff herstellen will, der aus Lumineszenzstoffpartikeln besteht, deren Oberflächen möglichst vollständig mit Nanopartikeln überzogen sind, wobei aber keine freien Nanopartikel mehr vorliegen sollen, so kann die Herstellung in einfacher Weise dadurch erfolgen, dass man eine deutliche Überschussmenge an Nanopulver verwendet, ausreichend lange (etwa 10 Stunden) rührt und dann filtriert. Nanopartikel, die nicht in Form eines Überzugs an Lumineszenzstoffpartikel gebunden sind, gehen durch den Filter hindurch oder schwimmen je nach Dichte auf der Dispersion, während der Merkmalsstoff absinkt und später auf dem Filter verbleibt. Sollten noch Nanopartikel-Klumpen in der Dispersion vorhanden sein, die ebenfalls vom Filter zurückgehalten werden, schafft vorsichtiges Verreiben und Nachwaschen mit Dispersionsmittel oder vorheriges Abschöpfen (z.B. bei spezifisch leichteren MWCNTs oder großvolumige Lufteinschlüsse der nanoskaligen Oxide)Abhilfe.

[0043] Die erfindungsgemäßen Merkmalsstoffe sind sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Lumineszenz, Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit) als auch ihres Aussehens, wie z. B. ihrer Farbe, Mischprodukte aus den Ausgangskomponenten. Wird beispielsweise ein weißer oder farbloser Lumineszenzstoff mit einem schwarzen oder einem braunen Nanopulver überzogen, resultiert ein homogenes Merkmalsstoff-Pulver mit grauer bzw. hellbrauner Farbe.

[0044] Der erfindungsgemäße Merkmalsstoff wird zur Echtheitssicherung von Wertdokumenten oder Sicherheitselementen verwendet.

[0045] Wertdokumente und Sicherheitselemente bestehen jeweils mindestens aus einer Schicht Trägermaterial sowie gegebenenfalls weiteren Schichten. Außerdem weisen sie mindestens ein Echtheitsmerkmal auf, das von einem oder mehreren Merkmalsstoffen gebildet wird. Im Unterschied zu einem Wertdokument wird ein Sicherheitselement nicht als solches in den Verkehr gebracht, sondern in Verbindung mit einem Wertdokument, auf das es aufgebracht oder in das es eingebracht wird.

[0046] Die erfindungsgemäßen Sicherheitselemente und Wertdokumente weisen mindestens ein Echtheitsmerkmal auf, das von einem erfindungsgemäßen Merkmalsstoff gebildet wird.

[0047] Hinsichtlich seiner Anbringungsmöglichkeiten unterscheidet sich der erfindungsgemäße Merkmalsstoff nicht von konventionellen Lumineszenzstoffen. Er kann beispielsweise in das Volumen oder in Teilbereiche des Volumens eines Sicherheitselements oder Wertdoku-

ments eingebracht werden, wobei das Trägermaterial aus Papier oder Kunststoff bestehen kann. Alternativ kann der Merkmalsstoff in Form einer Beschichtung auf mindestens einer Oberfläche oder auf Teilbereichen mindestens einer Oberfläche eines Sicherheitselements oder Wertdokuments vorgesehen werden.

[0048] Als weitere Alternative kann der Merkmalsstoff in einer Druckfarbe enthalten sein, die auf ein Sicherheitselement oder Wertdokument aufgedruckt wird. Der erfindungsgemäße Merkmalsstoff wird jeweils in Konzentrationen verwendet, wie sie in dem jeweiligen Anwendungsbereich für Lumineszenzstoffe üblich sind, d. h. etwa 0,05 bis 1 Gew.%, wenn der Merkmalsstoff im Volumen einer Papierschicht enthalten ist, und etwa 10 bis 40 Gew.%., wenn der Merkmalsstoff in einer Druckfarbe enthalten ist.

[0049] Sicherheitselemente mit dem erfindungsgemäßen Merkmalsstoff sind bevorzugt Sicherheitsfäden, Melierfasern, Planchetten und Etiketten, die in das Volumen eines Wertdokument-Trägermaterials eingebracht werden oder auf eine Oberfläche des Trägermaterials oder einer anderen Schicht eines Wertdokuments aufgeklebt werden.

[0050] Zur Herstellung eines Sicherheitselements kann der erfindungsgemäße Merkmalsstoff beispielsweise in einen Lack eingerieben werden, der dann zu einem Lackfilm ausgezogen und auf eine für ein Sicherheitselement geeignete Größe zugeschnitten wird. Ein geeigneter Lack ist ein Polyamid-Lack, und geeignete Konzentrationen liegen im Bereich von etwa 0,1 bis 1 Gew. %.

[0051] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Merkmalsstoffe wird erkennbar, wenn ein erfindungsgemäßer Merkmalsstoff in einer definierten Verteilung vorgesehen werden soll, wenn der Merkmalsstoff beispielsweise einen Code bilden soll. Bei einem derartigen Code wechseln Bereiche mit hoher Konzentration an Merkmalsstoff mit Bereichen geringer Konzentration an Merkmalsstoff bzw. ganz ohne Merkmalsstoff in einer vorbestimmten Weise ab. Die Anordnung der Bereiche mit hoher Konzentration an Merkmalsstoff und mit niedriger Konzentration an Merkmalsstoff (bzw. ohne Merkmalsstoff) ist maschinell auslesbar. Bisher konnten derartige Codes nur durch Aufdrucken von Lumineszenzstoffen in einem bestimmten Muster hergestellt werden. Im Volumen eines Wertdokuments konnten sie nicht unmittelbar gebildet werden.

[0052] Die erfindungsgemäßen Merkmalsstoffe jedoch weisen die Besonderheit auf, dass sie nicht nur Lumineszenzeigenschaften haben, sondern bevorzugt auch magnetisch oder magnetisierbar oder elektrisch leitfähig sind. In einem elektrischen oder magnetischen Feld richten sich die Nanopartikel der Umhüllung der Lumineszenzstoffpartikel in dem Feld aus, und der Merkmalsstoff hat die Tendenz, in dem Feld zu wandern. Voraussetzung für eine derartige Ausrichtung und gegebenenfalls Wanderung ist, dass das umgebende Medium des Merkmalsstoffs ausreichend flüssig ist, um eine Bewegung des Merkmalsstoffs zu erlauben. Das bedeutet in der Praxis, dass der erfindungsgemäße Merkmalsstoff in einem Trägermaterial oder einer Druckfarbe durch Anlegen eines geeigneten magnetischen oder elektrischen Feldes in einer gewünschten Weise ausgerichtet oder bewegt werden kann, solange das Trägermaterial noch ausreichend weich oder feucht, bzw. die Druckfarbe noch ausreichend flüssig ist. Ein Muster aus Bereichen hoher Konzentration an Merkmalsstoff und Bereichen niedriger Konzentration an Merkmalsstoff in einer Papierschicht kann beispielsweise dadurch erzeugt werden, dass ein erfindungsgemäßer Merkmalsstoff mit lumineszierenden und magnetischen Eigenschaften in der Papiermaschine in das feuchte Papier eingebracht wird, während sich an dem Papier eine Anordnung von Magneten in dem gewünschten Code-Muster befindet. Die magnetischen Nanopartikel des Merkmalsstoffs richten sich dann in der feuchten Papiermasse aus, und die Merkmalsstoffpartikel wandern zu den Magneten, wobei sie das Anordnungsmuster der Magneten, also den Code, reproduzieren. Der Code kann z. B. spektrometrisch ausgelesen werden.

[0053] Nachfolgend wird ein allgemeines Herstellungsverfahren für einen erfindungsgemäßen Merkmalsstoff angegeben.

[0054] In ein Becherglas mit ca. 50 ml Wasser werden 2 g des oben genannten Beispiels 9 aus WO 81/03508 A1, und 1,5 g MWCNT-Nanopulver eingewogen und einen Tag bei Zimmertemperatur gerührt. Zu Beginn des Mischvorgangs schwimmt das Nanopulver auf und bildet teilweise große Klumpen. Nachdem das schwer dispergierbare Nanopulver in der entstandenen Dispersion fein verteilt vorliegt, wird das Material filtriert. Es findet kein Filterdurchbruch des Nano-Materials durch die Filterporen statt. Das filtrierte Material wird bei 110° C beispielsweise über Nacht getrocknet.

[0055] Anschließend kann das so gewonnene Material beispielsweise bei der Herstellung von Banknotenpapier, z. B. in einer Dosierung von 0,4 Gew. %, eingebracht werden.

[0056] Ebenso kann das Material in einen Polyamidlack eingerieben und der Lack zu einem Lackfilm ausgezogen werden, wobei die Konzentration an Merkmalsstoff ebenfalls beispielsweise 0,4 Gew.% beträgt. Der Lackfilm ist zum Aufkleben auf Banknoten geeignet.

[0057] Die Echtheit der Banknote kann nun sowohl durch Messung der Infrarot-Lumineszenz als auch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, die durch das Nanopulver bedingt wird, verifiziert werden. Selbstverständlich kann die Echtheit auch durch eine Messung beider Eigenschaften festgestellt werden.

[0058] Statt des angegebenen Beispiels können auch die oben im Zusammenhang mit WO 81/03508 A1 erwähnten Nanopulver verwendet werden. Ebenso können andere Lumineszenzstoffe verwendet werden.

Patentansprüche

1. Merkmalsstoff zur Echtheitssicherung von Wertdokumenten umfassend mindestens einen Lumineszenzstoff, der durch Strahlung im infraroten und/oder sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich zur Lumineszenzemission anregbar ist, in Partikelform, mit Nanopartikeln, die die Oberflächen der Lumineszenzstoffpartikel zumindest zum Teil umhüllen, wobei sich Eigenschaften des Merkmalsstoffs aus dem Zusammenwirken der Lumineszenzemissionseigenschaften des Lumineszenzstoffs und Eigenschaften der Nanopartikel ergeben, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Kohlenstoffnanoröhren, nano-α-Eisen, nano-Fe_3O_4, nano-$NiFe_2O_4$ und Gemischen davon besteht.

2. Merkmalsstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lumineszenzstoff im infraroten und/oder sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich emittiert.

3. Merkmalsstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lumineszenzstoffpartikel im wesentlichen mit einer Monoschicht von Nanopartikeln im wesentlichen vollständig umhüllt sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lumineszenzstoff aus Lumineszenzstoffen auf der Basis von mit mindestens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgittern ausgewählt ist.

5. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lumineszenzstoff aus den Mineralphosphoren ausgewählt ist.

6. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lumineszenzstoff aus organischen Lumineszenzstoffen ausgewählt ist.

7. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Lumineszenzstoff in Form von Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 1 bis 100 μm vorliegt.

8. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel aus magnetischen Materialien, magnetisierbaren Materialien, elektrisch leitfähigen Materialien, Halbleitermaterialien und Gemischen davon ausgewählt sind.

9. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 1 bis 1000 nm, bevorzugt 1 bis 500 nm, besonders bevorzugt 10 bis 100 nm, haben.

10. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von Lumineszenzstoffpartikeln zu Nanopartikeln im Bereich von 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5:1 bis 1:3, besonders bevorzugt 2:1 bis 1:1, liegt.

11. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** er außerdem Lumineszenzstoffpartikel, die nicht mit Nanopartikeln umhüllt sind, und/oder freie Nanopartikel aufweist.

12. Merkmalsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mindestens zwei verschiedene Lumineszenzstoffe und/oder mindestens zwei verschiedene Arten von Nanopartikeln aufweist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Merkmalsstoffs zur Echtheitssicherung von Wertdokumenten, umfassend mindestens einen Lumineszenzstoff, der durch Strahlung im infraroten und/oder sichtbaren und/oder ultravioletten Bereich zur Lumineszenzemission anregbar ist, mit Nanopartikeln, die die Oberflächen des Lumineszenzstoffs zumindest zum Teil umhüllen, wobei sich die Eigenschaften des Merkmalsstoffs aus dem Zusammenwirken der Lumineszenzstoffeingenschaften des Lumineszenzstoffs und Eigenschaften der Nanopartikel ergeben, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Lumineszenzstoff in Partikelform und die Nanopartikel in Form eines Nanopulvers in ein Dispersionsmittel gegeben und so lange miteinander verrührt werden, bis eine Dispersion erhalten wird, wobei die Nanopartikel durch Adhäsionskräfte an die Oberflächen der Lumineszenzstoffpartikel gebunden werden, und die Assoziierung der Nanopartikel an die Lumineszenzstoffpartikel mehrere Stunden in Anspruch nimmt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** Dispersion zur Abtrennung des Merkmalsstoffs filtriert wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der abgetrennte Merkmalsstoff getrocknet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Dispersionsmittel Wasser verwendet wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüchen 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Merkmalsstoff mit mindestens einem weiteren Merkmalsstoff und/oder mindestens einer weiteren Art von Nano-

partikeln gemischt wird.

18. Verfahren zur Echtheitssicherung eines Sicherheitselements oder Wertdokuments, **gekennzeichnet durch** den Schritt:

Aufbringen eines Merkmalsstoffs, wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, auf mindestens Teilbereiche mindestens einer Oberfläche des Sicherheitselements oder Wertdokuments, oder
Einbringen eines Merkmalsstoffs, wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert, in mindestens einen Teilbereich des Volumens des Wertdokuments oder Sicherheitselements.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitselement oder Wertdokument während der Aufbringung oder Einbringung des Merkmalsstoffs dergestalt elektrischen oder magnetischen Feldern ausgesetzt wird, dass eine Ausrichtung und gewünschtenfalls Wanderung der Merkmalsstoffpartikel in dem elektrischen oder magnetischen Feld stattfindet.

20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wanderung zu einer definierten Verteilung der Merkmalsstoffpartikel führt, die maschinell oder visuell verifizierbar ist.

21. Verfahren nach Anspruch 20, **gekennzeichnet dadurch, dass** die definierte Verteilung einen Code bildet.

22. Wertdokument oder Sicherheitselement, das mindestens ein Trägermaterial und auf oder in dem Trägermaterial mindestens ein Echtheitsmerkmal auf der Basis eines Merkmalsstoffs umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Merkmalsstoff ein solcher ist, wie er in einem der Ansprüche 1 bis 12 definiert ist.

23. Wertdokument oder Sicherheitselement nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermaterial aus Papier oder Kunststoff besteht.

24. Wertdokument oder Sicherheitselement nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Merkmalsstoff im Volumen des Trägermaterials vorgesehen ist.

25. Wertdokument oder Sicherheitselement nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Merkmalsstoff in einer mindestens auf Teilbereiche einer Oberfläche des Trägermaterials aufgebrachten Schicht vorliegt.

26. Wertdokument oder Sicherheitselement nach Anspruch 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Merkmalsstoff in einer auf eine Oberfläche des Wertdokuments oder Sicherheitselements aufgebrachten Druckfarbe vorliegt.

27. Wertdokument oder Sicherheitselement nach einem der Ansprüche 22 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Merkmalsstoff in einer definierten Verteilung vorliegt, die visuell oder maschinell verifizierbar ist.

28. Wertdokument oder Sicherheitselement nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** die definierte Verteilung einen Code bildet.

29. Sicherheitselement nach einem der Ansprüche 22 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Sicherheitsfaden oder Melierfaser oder Planchette oder Etikett ausgebildet ist.

30. Wertdokument nach einem der Ansprüche 22 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mit einem Sicherheitselement nach einem der Ansprüche 22 bis 29 ausgestattet ist.

Claims

1. A feature substance for securing the authenticity of value documents, comprising at least one luminescent substance that can be excited to luminescence emission by radiation in the infrared and/or visible and/or ultraviolet spectrum, in particle form, with nanoparticles enveloping the surfaces of the luminescent substance particles at least partially, wherein properties of the feature substance result from the interaction of the luminescence emission properties of the luminescent substance and properties of the nanoparticles, **characterized in that** the nanoparticles are chosen from the group consisting of carbon nano tubes, nano α iron, nano Fe_3O_4, nano $NiFe_2O_4$ and mixtures thereof.

2. The feature substance according to claim 1, **characterized in that** the luminescent substance emits in the infrared and/or visible and/or ultraviolet spectrum.

3. The feature substance according to claim 1 or 2, **characterized in that** the luminescent substance particles are enveloped substantially completely by substantially a monolayer of nanoparticles.

4. The method according to any of the claims 1 to 3, **characterized in that** the luminescent substance is selected from luminescent substances on the basis of host lattices doped with at least one rare earth metal.

5. The feature substance according to any of the claims 1 to 3, **characterized in that** the luminescent substance is selected from the mineral phosphors.

6. The feature substance according to any of the claims 1 to 3, **characterized in that** the luminescent substance is chosen from organic luminescent substances.

7. The feature substance according to any of the claims 1 to 6, **characterized in that** the luminescent substance is present in the form of particles with an average particle size in the range of 1 to 100 μm.

8. The feature substance according to any of the claims 1 to 7, **characterized in that** the nanoparticles are chosen from magnetic materials, magnetizable materials, electroconductive materials, semiconductor materials and mixtures thereof.

9. The feature substance according to any of the claims 1 to 8, **characterized in that** the nanoparticles have an average particle size in the range of 1 to 1000 nm, preferably 1 to 500 nm, particularly preferably 10 to 100 nm.

10. The feature substance according to any of the claims 1 to 9, **characterized in that** the weight ratio of luminescent substance particles to nanoparticles is in the range of 10:1 to 1:10, preferably 5:1 to 1:3, particularly preferably 2:1 to 1:1.

11. The feature substance according to any of the claims 1 to 10, **characterized in that** it additionally has luminescent substance particles that are not enveloped by nanoparticles, and/or free nanoparticles.

12. The feature substance according to any of the claims 1 to 11, **characterized in that** it has at least two different luminescent substances and/or at least two different types of nanoparticles.

13. A method for manufacturing a feature substance for securing the authenticity of value documents, comprising at least one luminescent substance that can be excited to luminescence emission by radiation in the infrared and/or visible and/or ultraviolet spectrum, with nanoparticles enveloping the surfaces of the luminescent substance at least partially, wherein the properties of the feature substance result from the interaction of the luminescent substance properties of the luminescent substance and properties of the nanoparticles, **characterized in that** the at least one luminescent substance in particle form and the nanoparticles in the form of a nano powder are added to a dispersant and mixed with each other until a dispersion is yielded, wherein the nanoparticles are bound to the surfaces of the luminescent substance particles by adhesive forces, and the association of the nanoparticles to the luminescent substance particles takes several hours.

14. The method according to claim 13, **characterized in that** the dispersion is filtered to separate the feature substance.

15. The method according to claim 14, **characterized in that** the separated feature substance is dried.

16. The method according to any of the claims 13 to 15, **characterized in that** water is used as dispersant.

17. The method according to any of the claims 13 to 16, **characterized in that** the feature substance is mixed with at least one further feature substance and/or at least one further type of nanoparticles.

18. A method for securing the authenticity of a security element or value document, **characterized by** the step of:

applying a feature substance as defined in any of the claims 1 to 12 to at least partial areas of at least one surface of the security element or value document, or
integrating a feature substance as defined in any of the claims 1 to 12 in at least a partial area of the volume of the value document or security element.

19. The method according to claim 18, **characterized in that** the security element or value document is subjected to electrical or magnetic fields during the application or integration of the feature substance in such a fashion that an orientation and, if desired, migration of the feature substance particles takes place within the electrical or magnetic field.

20. The method according to claim 19, **characterized in that** the migration leads to a defined distribution of the feature substance particles that is machine-verifiable or visually verifiable.

21. The method according to claim 20, **characterized in that** the defined distribution forms a code.

22. A value document or security element comprising at least one carrier material and, on or in the carrier material, at least one authenticity feature on the basis of a feature substance, **characterized in that** the feature substance is such a substance as defined in any of the claims 1 to 12.

23. The value document or security element according to claim 22, **characterized in that** the carrier material consists of paper or plastic.

24. The value document or security element according to claim 22 or 23, **characterized in that** the feature substance is provided in the volume of the carrier material.

25. The value document or security element according to claim 22 or 23, **characterized in that** the feature substance is present in a layer applied to at least partial areas of a surface of the carrier material.

26. The value document or security element according to claim 22 or 23, **characterized in that** the feature substance is present in a printing ink applied to a surface of the value document or security element.

27. The value document or security element according to any of the claims 22 to 26, **characterized in that** the feature substance is present in a defined distribution which is visually verifiable or machine-verifiable.

28. The value document or security element according to claim 27, **characterized in that** the defined distribution forms a code.

29. The security element according to any of the claims 22 to 28, **characterized in that** it is configured as a security thread or mottling fiber or planchet or label.

30. The value document according to any of the claims 22 to 28, **characterized in that** it is equipped with a security element according to any of the claims 22 to 29.

Revendications

1. Substance caractéristique destinée à la protection de l'authenticité de documents de valeur, comprenant au moins une substance luminescente qui est, par rayonnement dans le domaine spectral infrarouge et/ou visible et/ou ultraviolet, excitable de manière à émettre de la luminescence, sous forme de particules, comportant des nanoparticules qui enrobent au moins partiellement les surfaces des particules de substance luminescente, des propriétés de la substance caractéristique découlant de la synergie des propriétés d'émission de luminescence de la substance luminescente et de propriétés des nanoparticules, **caractérisée en ce que** les nanoparticules sont choisies dans le groupe se composant de nanotubes de carbone, nanofer-α, nano-Fe_3O_4, nano-$NiFe_2O_4$ et mélanges de ces matériaux.

2. Substance caractéristique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la substance luminescente émet dans le domaine infrarouge et/ou visible et/ou ultraviolet.

3. Substance caractéristique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les particules de substance luminescente sont essentiellement entièrement enrobées essentiellement d'une monocouche de nanoparticules.

4. Procédé selon une des revendications de 1 à 3, **caractérisé en ce que** la substance luminescente est choisie parmi des substances luminescentes sur la base de réseaux hôtes dotés d'au moins un métal des terres rares.

5. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 3, **caractérisée en ce que** la substance luminescente est choisie parmi les phosphores minéraux.

6. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 3, **caractérisée en ce que** la substance luminescente est choisie parmi des substances luminescentes organiques.

7. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 6, **caractérisée en ce que** la substance luminescente se présente sous forme de particules dont la taille moyenne de particule est de l'ordre de 1 à 100 μm.

8. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 7, **caractérisée en ce que** les nanoparticules sont choisies parmi des matériaux magnétiques, matériaux magnétisables, matériaux électroconducteurs, matériaux semi-conducteurs et mélanges de ces matériaux.

9. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 8, **caractérisée en ce que** les nanoparticules ont une taille moyenne de particule est de l'ordre de 1 à 1000 nm, de préférence de 1 à 500 nm, particulièrement de préférence de 10 à 100 nm.

10. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 9, **caractérisée en ce que** le rapport pondéral des particules de substance luminescente par rapport aux nanoparticules est de l'ordre de 10:1 à 1:10, de préférence de 5:1 à 1:3, particulièrement de préférence de 2:1 à 1:1.

11. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 10, **caractérisée en ce qu'**elle comporte en outre des particules de substance luminescente non enrobées de nanoparticules et/ou des nanoparticules libres.

12. Substance caractéristique selon une des revendications de 1 à 11, **caractérisée en ce qu'**elle comporte au moins deux substances luminescentes différentes et/ou au moins deux sortes différentes de nano-

particules.

13. Procédé de fabrication d'une substance caractéristique destinée à la protection de l'authenticité de documents de valeur, comprenant au moins une substance luminescente qui est, par rayonnement dans le domaine spectral infrarouge et/ou visible et/ou ultraviolet, excitable de manière à émettre de la luminescence, comportant des nanoparticules qui enrobent au moins partiellement les surfaces de la substance luminescente, les propriétés de la substance caractéristique découlant de la synergie des propriétés de substance luminescente de la substance luminescente et de propriétés des nanoparticules, **caractérisé en ce que** la au moins une substance luminescente sous forme de particules et les nanoparticules sous forme d'une nanopoudre sont mises dans un agent dispersant puis mélangées entres elles jusqu'à obtention d'une dispersion, les nanoparticules étant liées par des forces d'adhésion aux surfaces des particules de substance luminescente, et l'association des nanoparticules aux particules de substance luminescente prenant plusieurs heures.

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** de la dispersion est filtrée pour la séparation de la substance caractéristique.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** la substance caractéristique séparée est séchée.

16. Procédé selon une des revendications de 13 à 15, **caractérisée en ce que** c'est de l'eau qui est utilisée en tant qu'agent dispersant.

17. Procédé selon une des revendications de 13 à 16, **caractérisée en ce que** la substance caractéristique est mélangée à au moins une autre substance caractéristique et/ou à au moins une autre sorte de nanoparticules.

18. Procédé de protection de l'authenticité d'un élément de sécurité ou document de valeur, **caractérisé par** l'étape:

application d'une substance caractéristique, comme défini dans une des revendications de 1 à 12, sur au moins des zones partielles d'au moins une surface de l'élément de sécurité ou du document de valeur,ou
insertion d'une substance caractéristique, comme défini dans une des revendications de 1 à 12, dans au moins une zone partielle du volume du document de valeur ou de l'élément de sécurité.

19. Procédé selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** l'élément de sécurité ou le document de valeur est, pendant l'application ou l'insertion de la substance caractéristique, exposé de telle sorte à des champs électriques ou magnétiques qu'un alignement et, si désiré, une migration des particules de substance caractéristique a lieu dans le champ électrique ou magnétique.

20. Procédé selon la revendication 19, **caractérisé en ce que** la migration conduit à une répartition définie des particules de substance caractéristique qui est vérifiable par machine ou visuellement.

21. Procédé selon la revendication 20, **caractérisé en ce que** la répartition définie constitue un code.

22. Document de valeur ou élément de sécurité qui comprend au moins un matériau support et sur ou dans le matériau support au moins une caractéristique d'authenticité sur la base d'une substance caractéristique, **caractérisé en ce que** la substance caractéristique est une substance telle que définie dans une des revendications de 1 à 12.

23. Document de valeur ou élément de sécurité selon la revendication 22, **caractérisé en ce que** le matériau support consiste en du papier ou de la matière plastique.

24. Document de valeur ou élément de sécurité selon la revendication 22 ou 23, **caractérisé en ce que** la substance caractéristique est prévue dans le volume du matériau support.

25. Document de valeur ou élément de sécurité selon la revendication 22 ou 23, **caractérisé en ce que** la substance caractéristique se trouve dans une couche appliquée au moins sur des zones partielles d'une surface du matériau support.

26. Document de valeur ou élément de sécurité selon la revendication 22 ou 23, **caractérisé en ce que** la substance caractéristique se trouve dans une encre d'impression appliquée sur une surface du document de valeur ou élément de sécurité.

27. Document de valeur ou élément de sécurité selon une des revendications de 22 à 26, **caractérisé en ce que** la substance caractéristique se trouve dans une répartition définie qui est vérifiable visuellement ou par machine.

28. Document de valeur ou élément de sécurité selon la revendication 27, **caractérisé en ce que** la répartition définie constitue un code.

29. Elément de sécurité selon une des revendications de 22 à 28, **caractérisé en ce qu'**il est réalisé sous

forme de fil de sécurité ou fibre chinée ou planchette ou étiquette.

30. Document de valeur selon une des revendications de 22 à 28, **caractérisé en ce qu'**il est équipé d'un élément de sécurité selon une des revendications de 22 à 29.

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

- US 4152483 A **[0008]**
- WO 8103508 A1 **[0024] [0026] [0032] [0054] [0058]**