

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 200 272 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.04.2003 Patentblatt 2003/16

(51) Int Cl.7: **B42D 15/00**, C09D 11/00,
D21H 21/48

(21) Anmeldenummer: **00941978.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/04694

(22) Anmeldetag: **23.05.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/071363 (30.11.2000 Gazette 2000/48)

(54) **WERTDOKUMENT**

VALUABLE 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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **HOPPE, Rainer**
D-90425 Nürnberg (DE)
- **ATTENBERGER, Thomas**
D-85586 Poing (DE)

(30) Priorität: **25.05.1999 DE 19923959**

(74) Vertreter: **Höhfeld, Jochen et al**
Klunker Schmitt-Nilson Hirsch
Patentanwälte
Winzererstrasse 106
80797 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 522 627 **WO-A-97/10307**
DE-A- 4 126 461 **DE-A- 19 708 543**
US-A- 5 100 587

(72) Erfinder:
• **GIERING, Thomas**
D-85614 Kirchseeon (DE)

EP 1 200 272 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Wertdokument, wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz. Die Erfindung betrifft ferner ein Sicherheitselement mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz sowie ein Verfahren zur Markierung von Produkten, wobei das Produkt mit einer lumineszierenden Substanz versehen wird.

[0002] Zur Markierung von Produkten werden insbesondere für Sicherheitsanwendungen seit langem lumineszierende Substanzen eingesetzt. Der Vorteil einer derartigen Markierung liegt darin, dass bei geeigneter Beleuchtung des markierten Objekts die lumineszierenden Substanzen mit hoher Intensität emittieren und damit detektierbar sind, während Bereiche ohne die lumineszierenden Substanzen im Wesentlichen dunkel erscheinen. Auf diese Weise lassen sich die Markierungen mit hoher Empfindlichkeit nachweisen. Zur Markierung wurden in der Vergangenheit zahlreiche Lumineszenzstoffe eingesetzt, die sehr breite Emissionsbanden besitzen. Typisch ist dies insbesondere für organische Farbstoffe, deren Lumineszenzlinienbreiten einige 50 nm und mehr betragen können. Ähnliche Linienbreiten besitzen auch viele klassische anorganische Lumineszenzstoffe.

[0003] EP 0 522 627 A1 beschreibt die Herstellung lumineszenzfähiger Molekularsiebe und deren Verwendung als Lampenleuchtstoff. Per Diffusion in Lösung werden die Reaktanden (Komplexbildner und Seltenerdionen) in die Hohlräume von Zeolithen eingebracht, wo sie zu Chelatkomplexen abreagieren. Der Chelatkomplex ist im Inneren der Hohlräume fixiert.

[0004] Des Weiteren sind farbige Molekularsiebe, die Metallsalze als farbgebende Komponente enthalten, seit langem unter dem Namen "Ultramarinfarbstoffe/-pigmente bekannt (Deutsches Reichspatent Nr. 1, 1877). Diese rein anorganischen Systeme werden beispielsweise durch Erhitzen von Zeolith-Molekularsieben mit Alkalimetallsulfiden in nicht oxidierender Atmosphäre und anschließend in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen über 300°C hergestellt (JP-A-63-017 217; JP-A55-071 762).

[0005] Organische Farbstoffe werden in der Regel durch Behandeln von farblosen Molekularsieben mit Farbstofflösungen auf die Molekularsiebe aufgebracht (siehe z.B. JP-A-63-0 17 217; JP-A-53-0 22 094 und JP-A-75-0 08 462). Dabei besteht insbesondere bei nur schwach an das Molekularsiebgerüst adsorbierten neutralen Farbstoffen die Gefahr, dass diese bei Zugabe von Lösungsmitteln wieder von dem Molekularsieb abgewaschen werden. Eine Verbesserung der Haftung wird mit stark basischen Farbstoffen erreicht.

[0006] Der Einsatz von Pigmenten, bestehend aus einem anorganischen Träger (oftmals Schichtminerale, Zeolithe oder zeolithähnliche Materialien) und einem

adsorbierten Färbemittel, in Lacken und Dispersionsfarben ist bekannt (JP-PS-75-0 08 452). Beim Einsatz dieser Pigmente ist es notwendig, die Zusammensetzung der Farbe so zu wählen, dass das Farbpigment nicht mit dem umgebenden Medium reagiert, in dem verwendeten Lösungsmittel unlöslich ist und einheitlich sedimentiert, was insbesondere bei Mischfarben von Bedeutung ist. Dadurch werden viele für die Farbherstellung interessante Löse- und Bindemittel ausgeschlossen und die Möglichkeiten der Mischfarbenherstellung unter Verwendung der beschriebenen Pigmente stark eingeschränkt.

[0007] Die genannten Nachteile werden durch eine irreversible Fixierung von Farbstoffen in den Hohlräumen von geeigneten Molekularsieben umgangen.

DE 41 26 461 beschreibt die Herstellung solcher Materialien sowie deren Einsatz als Pigment und optischen Datenspeicher. Farbstoffe, wie z.B. Phthalocyanine, Phenoxazine, Azofarbstoffe usw. werden irreversibel fixiert, indem das Molekularsieb um den Farbstoff herum in-Situ gebildet wird. Diese Technik wird allgemein als "Crystallisation-Inclusion" bezeichnet (G. Schulz-Ekloff "Nonlinear optical effects of dye-loaded molecular sieves" in Advanced Zeolite Science and Application Studies in Surface Sciences Catalysis, Vol. 85 (1994), 145 -175). Eine weitere Methode zur irreversiblen Fixierung von Farbstoffen in Molekularsieben, die "ship-in-the-bottle-Synthese", wurde z.B. von G. Meyer et al. beschrieben (Zeolites 4 (1984), 30). Hierzu werden Übergangsmetall-ausgetauschte Zeolithe mit o-Phthalodinitril umgesetzt, wobei der Farbstoff (Cobalt-, Nickel- oder Kupferphthalocyanin) in den ca. 12 Å großen Superkäfigen des Faujasits gebildet wird. Da diese Superkäfige nur durch ca. 7 Å bis 8 Å große Öffnungen zugänglich sind, kann zwar das Phthalodinitril in die Hohlräume hindiffundieren, ein Herausdiffundieren des gebildeten Farbstoffes ist jedoch aus sterischen Gründen nicht mehr möglich.

[0008] Basierend auf dieser sog. "ship-in-the-bottle"-Synthesetechnik beschreiben WO 93/17965, DE 42 07 339 A1 und DE 41 31 447 A1 die Herstellung von auf Molekularsieben basierenden Farbmitteln. Es werden indigoide Farbstoffe, Azofarbstoffe sowie Chinizarinfarbstoffe in Molekularsiebe aus den Klassen Zeolithe und zeolithähnliche Materialien eingebaut.

[0009] Den beschriebenen Systemen und Verwendungszwecken gemein ist, dass die Lumineszenzstoffe ihre charakteristischen Eigenschaften behalten, die sie auch in Lösungen oder als Pulver besitzen. Durch den Einbau in den Zeolithen werden insbesondere bei organischen Farbstoffen lediglich leichte Verschiebungen und Verbreiterungen der Spektralbanden beobachtet. Für die Anwendung als Markierung sind diese Effekte jedoch nicht von Vorteil. Da sie die Emissionsbanden zahlreicher verschiedener Lumineszenzstoffe überlappen, wird die Selektivität des Nachweises der Substanzen stark eingeschränkt. Obwohl chemisch unterschiedliche Stoffe vorliegen, sind die Unterschiede ihrer

Emissionsbanden oft so gering, dass ihre Lumineszenz über einen breiten Spektralbereich mit aufwändigen Mitteln untersucht werden muss, damit eine Identifizierung überhaupt möglich ist. Für viele Anwendungen ist der Aufwand einer eindeutigen Identifizierung deshalb so hoch, dass er nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden kann.

[0010] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Wertdokument sowie ein Sicherheitselement zur Markierung von beliebigen Produkten mit wenigstens einem Lumineszenzstoff vorzuschlagen, der einfach nachweisbar und identifizierbar ist.

[0011] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen

[0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird als Echtheitsmerkmal für Wertdokumente ein lumineszierendes System verwendet, bei dem die Linienbreite von Farbstoffen durch den Effekt der stimulierten Emission stark verringert wird, um in einem ausgewählten Spektralbereich eine möglichst große Anzahl charakteristischer schmalbandiger Lumineszenzlinien verschiedener Farbstoff-Matrix-Systeme unterscheiden zu können. Die stimulierten Emissionsprozesse werden dadurch hervorgerufen, dass sich die Farbstoffe in einem Resonator befinden, der die Farbstoffe umschließt. Der Resonator wird von einem Molekularsieb-Kristallit gebildet, dessen Oberflächen die Lumineszenz der Farbstoffmoleküle einschließt. Die Lumineszenzstrahlung wird dabei über Mikrodefekte in diesen Oberflächen ausgekoppelt.

[0013] Bei diesen Systemen handelt es sich um farbstoffbeladene Molekularsiebe, welche stimulierte Emission zeigen. Sie wurden erstmals auf der 10. Deutschen Zeolith-Tagung vorgestellt. Es handelte sich hierbei um mit Pyridin-2 beladene Molekularsiebe vom Typ A1 PO-5. Der Effekt wurde ebenfalls an einem Molekularsieb A1 PO-5 beobachtet, das mit Rhodamin dotiert und mittels "Crystallisation-Inclusion" hergestellt wurde.

[0014] Gemäß der Erfindung können jedoch auch beliebige andere farbstoffbeladene Molekularsiebe, die eine stimulierte Emission zeigen, verwendet werden. Als Farbstoffe können neben Vertretern aus den Klassen der Pyridine und Rhodamine auch Farbstoffe aus der Klasse der Cyanine oder Coumarine oder beliebige andere Farbstoffe aus der Klasse der Laserfarbstoffe eingesetzt werden. Die Spektraleigenschaften der Farbstoffe können dabei durch eine entsprechende chemische Modifikation des Chromophors eingestellt werden. Es können auch mehrere unterschiedliche Farbstoffe in einem Molekularsieb vorgesehen werden.

[0015] Bei dem verwendeten Molekularsieb handelt es sich vorzugsweise um ein Molekularsieb mit Kanalstruktur und geeigneter Morphologie, wie z.B. aus den Klassen AFI, LTL, MFI, M41S. Im Speziellen können beispielsweise ALPO-5, SAPO-5 (AFI-Klasse) sowie weiterhin MAPO und MAPSO, ELAPO und ELAPSO verwendet werden. Hierbei steht M für ein beliebiges

Metall, wie z.B. Mn, Mg, Co, Fe, Cr, Zn und EL für ein Element, wie z.B. Li, Be, B, Ti, As, Ga, Ge.

[0016] Um die Lichtecktheit des Materials zu erhöhen, kann zusätzlich zum Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiefs ein UV-Absorber und/oder ein UV-Stabilisator auf der Basis von sterisch gehinderten Amininen (HALS), vorzugsweise in einer Dosierung von 0,5 bis 3 Gew.% eingelagert werden. Auf diese Weise wird zusätzlich eine Photo-Stabilisierung außerhalb des UV-Bereichs, insbesondere bei der Wellenlänge des Farbstoffs erreicht. Als UV-Absorber kann beispielsweise Tinuvin-P, Tinuvin 928 (Ciba Geigy) verwendet werden. Bei den sterisch gehinderten Amininen handelt es sich beispielsweise um Tinuvin 144 (Ciba Geigy), Tinuvin 123 (Ciba Geigy), HALS 3051 (Clariant) oder Derivate derselben.

[0017] Diese die Lichtecktheit erhöhenden Stoffe müssen nicht notwendigerweise in die Hohlräume des Molekularsieves eingebracht werden, sondern können sich auch in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsieves befinden.

[0018] Soll neben der Lichtecktheit auch die chemische Stabilität erhöht werden, so können statt der oder zusätzlich zu den UV-Stabilisatoren bzw. UV-Absorber auch Antioxidante mit in die Hohlräume eingebaut werden.

[0019] Die Erfindung beruht nun auf der Erkenntnis, dass sich diese Systeme sehr vorteilhaft für Markierungsanwendungen eignen, da ein teilcheninterner Resonator dazu benutzt wird, die Lumineszenzlinienbreite des Systems bei geeigneter Anregung stark zu verringern. Es lässt sich deshalb eine große Anzahl verschiedener Farbstoffe über die spektrale Lage ihrer Lumineszenzspektren unterscheiden. D.h., mit Hilfe dieser Farbstoffe kann eine Vielzahl von Codierungen dargestellt werden. Die Zahl der unterschiedlichen Markierungen kann noch weiter erhöht werden, wenn zusätzlich die Intensität der emittierten Strahlung ausgewertet wird, die proportional zur Menge des vorhandenen Lumineszenz- bzw. Farbstoffes ist.

[0020] Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Idee können so unterschiedlichste Codierungssysteme gebildet werden. Beispielsweise kann ein Objekt mit verschiedenen der oben beschriebenen Farbstoffe markiert werden. Die Codierung entsteht dabei durch das Vorhandensein bzw. Fehlen eines oder mehrerer Partikel.

[0021] Es sind jedoch auch Codierungssysteme denkbar, bei welchen sowohl die Zahl als auch der Aufbau (Auswahl der Farbstoff-Molekularsieb-Kombination) variiert werden. Bei schwacher Anregung entsteht so ein undurchsichtiges und spektral nur schwer zu trennendes Mischspektrum. Erst bei starker Anregung offenbaren die oben beschriebenen Partikel ihre besondere Eigenschaft und treten aus dem breitbandigen Lumineszenzspektrum der Mischung hervor.

[0022] Die charakteristischen Eigenschaften der Farbstoff-Molekularsieb-Systeme zeigen sich erst bei intensiver optischer Anregung mit Licht geeigneter Wel-

lenlänge. Aufgrund des Schwellenverhaltens der Systeme muss die optische Bestrahlungsstärke einen für die Systeme charakteristischen Schwellenwert überschreiten. Typische Schwellenwerte betragen 0,2-4 MW/cm². Als Anregungsquelle kommen Lichtquellen geeigneter Wellenlänge mit ausreichender Strahlungsleistung in Frage. Eine optische Vorrichtung kann verwendet werden, um das Licht der Anregungsquelle auf einen hinreichend kleinen Fleck zu konzentrieren und so die Bestrahlungsstärke der Systeme zu erhöhen.

[0023] Im Folgenden werden einige Beispiele der erfindungsgemäß verwendbaren Farbstoffe bzw. Echtheitsmerkmale angegeben.

Beispiel 1

[0024] Es werden Farbstoffe aus der Klasse der Pyridine in ein geeignetes Molekularsieb, wie z.B. ein SAPO-5 Molekularsieb eingeschlossen. Bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser absorbiert das farbstoffbeladene Molekularsieb im Bereich der Laserwellenlänge von 532 nm. Bei einer Laserleistungsdichte von 4 MW/cm² zeigt das farbstoffbeladene Molekularsieb im Bereich von ca. 680 nm ein sehr schmalbandiges laserartiges Fluoreszenzspektrum.

Beispiel 2

[0025] Es wird ein Farbstoff aus der Klasse der Rhodamine in ein geeignetes Molekularsieb, welches z.B. zum Strukturtyp MFI, LTL, EMT, M41S, AFI, CHA gehört. Bei Anregung mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser und einer Laserleistungsdichte von 4 MW/cm² zeigt dieser Stoff im Bereich von 560 nm ein sehr schmalbandiges laserartiges Fluoreszenzspektrum.

Beispiel 3

[0026] Es wird ein Farbstoff aus der Klasse der Coumarine in ein geeignetes Molekularsieb, wie z.B. ein A1 PO-5 Molekularsieb eingeschlossen. Bei Anregung mit einem Xe Cl-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 308 nm und einer Laserleistungsdichte von 4 MW/cm² zeigt das Molekularsieb im Bereich von 530 nm ein sehr schmalbandiges laserartiges Fluoreszenzspektrum.

[0027] Der Nachweis der Systeme muss den Nachweis mindestens einer der folgenden charakteristischen Eigenschaften der Systeme beinhalten, um eine Abgrenzung gegenüber herkömmlichen, nicht stimuliert emittierenden Lumineszenzstoffen zu ermöglichen.

[0028] Der charakteristische Intensitätsanstieg in einem schmalen Wellenlängenbereich bei überschwelliger Anregung kann bei Beobachtung durch das charakteristische Schwellenverhalten des Intensitätsanstiegs bei Erhöhung der Bestrahlungsstärke mittels eines geeigneten spektral einengenden Elements im Nachweis kanal nachgewiesen werden.

[0029] Die charakteristische Lumineszenzlinienver-

schmälerung kann durch den Vergleich der Intensitäten in dem für das Farbstoffsystem charakteristischen engen Wellenlängenbereich mit der Intensität in anderen Wellenlängenbereichen nachgewiesen werden. Dies geschieht z.B. mittels eines Spektrometernaufbaus hinreichender spektraler Auflösung oder durch Messung in verschiedenen Nachweis Kanälen, die durch geeignete spektral selektive Elemente die Intensität in dem benötigten Spektralbereich messen. Bei überschwelliger Anregung beobachtet man eine charakteristische Spektralverteilung mit einem Intensitätsmaximum bei der charakteristischen Wellenlänge bzw. charakteristische Intensitätsverhältnisse in den verschiedenen Kanälen, die mit herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffen nicht auftreten.

[0030] Die charakteristische Verkürzung der Lumineszenzlebensdauer bei der charakteristischen Wellenlänge des Farbstoffsystems auf typischerweise < 300 ps ermöglicht ebenfalls die Unterscheidung der Systeme von herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffen (typische Lebensdauer > 3 ns). Hierfür werden Anregungsquellen benötigt, deren Abschaltzeiten deutlich kürzer sind als die Lebensdauer der herkömmlichen Lumineszenzfarbstoffe. Auch die Abklingzeiten von Detektor und Nachweiselektronik müssen vergleichbar schnell sein.

[0031] Als weitere charakteristische Eigenschaft der Systeme tritt die Sättigung des optischen Übergangs erst bei sehr viel höheren Lumineszenzintensitäten auf, so dass mit diesen Systemen wesentlich höhere Lumineszenzintensitäten beobachtet werden können als bei herkömmlichen Lumineszenzstoffen.

[0032] Die beschriebenen Molekularsiebe bilden bei geeigneter Synthese Mikrokristalle oder kristallähnliche Strukturen, die im Folgenden als Partikel bezeichnet werden. Die Partikel können direkt zur Markierung beliebiger Gegenstände, insbesondere von Wertpapieren, Pässen, Formularen, CDs oder sonstigen Produkten des täglichen Bedarfs benutzt werden. Die einfachste Möglichkeit besteht dabei darin, die Partikel einer Druckfarbe zuzusetzen. Die Partikel können jedoch auch direkt dem Material des Gegenstandes zugesetzt werden. Dies ist beispielsweise sinnvoll, wenn der zu sichernde Gegenstand ein Wertdokument, wie eine Banknote oder eine Ausweiskarte ist. Im Fall der Banknote werden die Partikel vorzugsweise der Papiermasse während der Herstellung des Banknotenpapiers zugesetzt. Bei Ausweiskarten dagegegen kann eine der Deck- oder Inlettschichten im Volumen mit den Partikeln versetzt sein. Ebenso können die Partikel auch direkt in ein Polymer eingebettet werden.

[0033] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Echtheitsmerkmal bzw. der oder die farbstoffbeladenen Molekularsiebe auch mit einer Art Tarnstoff kombiniert werden. In diesem Fall werden für die Erzeugung einer Markierung zwei Lumineszenzstoffe verwendet, wobei einer der Stoffe ein herkömmlicher Lumineszenzstoff und der andere ein erfin-

dungsgemäßes farbstoffbeladenes Molekularsieb ist. Bei unterschwelliger Anregung verhalten sich beide Stoffe gleich, während sich bei überschwelliger Anregung das Emissionsverhalten des farbstoffbeladenen Molekularsiebs, wie bereits erläutert, verändert. Wird nun beispielsweise ein Barcode mit den erfindungsgemäßen Partikeln gedruckt und die Zwischenräume des Barcodes mit dem herkömmlichen Lumineszenzstoff, so ist bei unterschwelliger Anregung lediglich ein einheitlich lumineszierendes Feld nachzuweisen. Bei überschwelliger Anregung der erfindungsgemäßen Partikel ergeben sich im Emissionsspektrum im Bereich der Balken des Barcodes schmale Lumineszenzpeaks und machen auf diese Weise den Code sichtbar. Mit Hilfe dieses Prinzips können selbstverständlich auch beliebige andere Codierungen oder Informationen dargestellt werden.

[0034] Die Stoffe, herkömmlicher Lumineszenzstoff und erfindungsgemäßes Molekularsieb, können auch gemeinsam in einer Druckfarbe oder einem anderen Trägermaterial enthalten sein. In diesem Fall dient die überschwellige Anregung des Molekularsiebes als zusätzliches Echtheitsmerkmal und erhöht somit die Fälschungssicherheit.

[0035] Weitere Ausführungsbeispiele sowie Vorteile der Erfindung werden anhand der Figuren erläutert. Es wird darauf hingewiesen, dass es sich hierbei lediglich um Prinzipskizzen handelt, die keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit oder maßstabgetreue Darstellung erheben.

[0036] Es zeigen:

- Fig. 1 erfindungsgemäßes Wertdokument mit einem erfindungsgemäßen Echtheitsmerkmal,
- Fig. 2 Schnitt entlang A - A des Wertdokuments in Fig. 1,
- Fig. 3 Schnitt entlang A - A einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wertdokuments,
- Fig. 4 Absorptionsspektrum eines erfindungsgemäßen Echtheitsmerkmals,
- Fig. 5 Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Echtheitsmerkmals,
- Fig. 6 Verhalten der Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Anregungsintensität eines erfindungsgemäßen Echtheitsmerkmals.

[0037] Fig. 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Wertdokument 1 mit einem erfindungsgemäßen Sicherheitselement 2. Im gezeigten Beispiel besteht das Sicherheitselement 2 aus einem strichliert gezeichneten Bereich, in dem das eigentliche Echtheitsmerkmal, ein Aufdruck 3, angeordnet ist. Dieser Aufdruck 3 enthält die erfin-

dungsgemäßen farbstoffbeladenen Molekularsiebpartikel.

[0038] Alternativ könnte das Sicherheitselement 2 auch in Form eines Etiketts ausgebildet sein, welches das Echtheitsmerkmal 3 in Form eines Aufdrucks trägt. Ebenso ist es denkbar, das Sicherheitselement 2 in Form eines Fadens oder Bandes auszubilden, wobei das Echtheitsmerkmal 3 auf einem Trägermaterial, vorzugsweise einer Kunststoffolie angeordnet wird. Dieses Band kann entweder vollflächig auf der Oberfläche des Wertdokuments 1 angeordnet werden oder zumindest teilweise in das Wertdokument eingebettet sein. Diese Art der Einbringung bietet sich insbesondere bei Banknoten an, die häufig mit sogenannten "Fenster sicherheitsfäden" versehen werden. Hier wird der Sicherheitsfaden quasi in das Papier während dessen Herstellung eingewebt, so dass er in bestimmten Bereichen direkt an die Oberfläche des Papiers tritt.

[0039] Fig. 2 zeigt das in Fig. 1 dargestellte Wertdokument entlang der Linie A - A im Querschnitt. Der Aufdruck 3 auf dem Wertdokument 1, welcher im vorliegenden Fall das Echtheitsmerkmal bildet, enthält Partikel, die von einem farbstoffbeladenen Molekularsieb gebildet werden. Unter normaler Beleuchtung ist das Echtheitsmerkmal 3 üblicherweise nicht sichtbar, sondern wird erst nach Anregung mit entsprechender Strahlung erkennbar. Je nach gewünschtem Effekt kann das Echtheitsmerkmal 3 bzw. der das Echtheitsmerkmal 3 bildende Aufdruck auch weitere visuell durchaus sichtbare Farbstoffe enthalten. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass diese zusätzlichen Farbstoffe im Emissionswellenlängenbereich der erfindungsgemäßen Partikel keine nennenswerte Absorption aufweisen.

[0040] Fig. 3 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wertdokuments 1 im Querschnitt entlang der Linie A - A. Hier besteht das Sicherheitselement 2 nicht nur aus dem Echtheitsmerkmal 3 in Form eines Aufdrucks, sondern es weist zusätzlich einen Tarnaufdruck 4 auf, der das Echtheitsmerkmal 3 im gesamten Bereich des Sicherheitselements 2 umgibt. D.h., die in Fig. 1 strichliert dargestellte Fläche ist vollständig mit dem Tarnaufdruck 4 versehen, ausgenommen der Bereich des Echtheitsmerkmals 3. Dieser Tarnaufdruck 4 enthält einen gewöhnlichen Lumineszenzstoff, der ebenfalls vorzugsweise im visuellen Spektralbereich transparent ist. Zusätzlich zeigt dieser Lumineszenzstoff das gleiche Absorptions- und Emissionsverhalten wie die erfindungsgemäßen Partikel, so lange sie mit einer Laserleistungsdichte unterhalb des für diese Partikel charakteristischen Schwellwerts angeregt werden. Auf diese Weise kann ein entsprechender Detektor bei unterschwelliger Anregung das Sicherheitselement 2 lediglich als einheitlich lumineszierende Fläche wahrnehmen. Bei überschwelliger Anregung ändert sich das Emissionsverhalten des Echtheitsmerkmals 3 und die durch das Echtheitsmerkmal 3 dargestellte Markierung tritt in Form von schmalen, sehr intensitätsstarken Emissionslinien aus dem lumineszierenden Untergrund, der

durch den Tarnaufdruck 4 gebildet wird, hervor.

[0041] Fig. 4 zeigt das Absorptionsspektrum eines erfindungsgemäßen farbstoffbeladenen Molekularsiebs im Bereich von 530 nm.

[0042] Wird für die Bestrahlung des Echtheitsmerkmals 3 eine Lichtquelle mit einer geringen Strahlungsdichte verwendet, so zeigt das Echtheitsmerkmal eine relativ breitbandige Lumineszenzemission, die auf spontaner Emission beruht und in Figur 5 durch die Kurve A dargestellt wird. Liegt die Strahlungsdichte der Anregungslichtquelle allerdings oberhalb eines bestimmten Schwellwerts, so zeigen die in dem Molekularsieb eingeschlossenen Farbstoffe eine stimulierte Emission. Hier zeigt das Material eine sehr schmalbandige Emission im Bereich von 680 nm, wie durch die Kurve B in Fig. 5 dargestellt.

[0043] Diesen Sachverhalt verdeutlicht Fig. 6. Die Emissionsintensität I_E wächst unterhalb der Schwelle I_S nur langsam mit der Anregungsintensität. Oberhalb des Schwellwerts I_S setzt die stimulierte Emission des farbstoffbeladenen Molekularsiebs ein, so daß die Emissionsintensität sehr viel schneller mit der Anregungsintensität wächst. Hier wirkt das den Farbstoff umgebende Molekularsieb wie ein Laserresonator, der die vom Farbstoff emittierte Lumineszenzstrahlung laserähnlich verstärkt.

[0044] Gemäß der Erfindung können auch mehrere Partikel, die aus unterschiedlichen farbstoffbeladenen Molekularsieben bestehen, miteinander gemischt werden. Bei unterschwelliger Anregung entsteht hierbei ein praktisch nicht auflösbares Emissionsspektrum, da sich die relativ breiten Emissionsbande der einzelnen Lumineszenzfarbstoffe stark überlappen. Erst bei überschwelliger Anregung verengen sich die Emissionslinien der einzelnen Farbstoffe sehr stark und zeigen das oben beschriebene laserartige Verhalten. In diesem Zustand können die einzelnen Spektrallinien der Farbstoffe sehr gut voneinander unterschieden werden.

Patentansprüche

1. Wertdokument (1), wie Wertpapier, Ausweiskarte oder dergleichen, mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal (3) in Form einer lumineszierenden Substanz, wobei die lumineszierende Substanz (3) Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht.

2. Wertdokument (1) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz (3) verschiedene Partikel aufweist, die aus unterschiedlichen farbstoffbeladenen Molekularsieben bestehen.

3. Wertdokument (1) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Molekularsiebe mit Kanalstruktur, wie z.B. aus den Klassen Alumino-phosphate eingesetzt werden.

4. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbstoffmoleküle aus der Klasse der Laserfarbstoffe eingesetzt werden.

5. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spektraleigenschaften des Farbstoffs durch Wahl der Endgruppen eingestellt wird.

6. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molekularsieb verschiedene anregbare Farbstoffe aufweist.

7. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wertdokument (1) ein weiteres Echtheitsmerkmal aufweist.

8. Wertdokument (1) nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Echtheitsmerkmal ein weiterer Lumineszenzstoff ist, der vorzugsweise die gleiche Körperfarbe aufweist wie die lumineszierende Substanz.

9. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz (3) im Volumen des Wertdokuments (1) vorliegt.

10. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz (3) einer Druckfarbe zugemischt ist.

11. Wertdokument (1) nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckfarbe in Form einer Codierung, insbesondere eines Barcodes aufgebracht ist.

12. Wertdokument (1) nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckfarbe mit der lumineszierenden Substanz von einer zweiten Druckfarbe mit einer weiteren lumineszierenden Substanz umgeben ist.

13. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Druckfarbe zumindest bereichsweise auf dem Wertdokument (1) oder einem Träger aufgebracht ist, der mit dem Wertdokument (1) verbunden ist. 5
14. Wertdokument (1) nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lumineszierende Substanz (3) in oder auf einem Sicherheitselement (2) angeordnet ist, das mit dem Wertdokument verbunden ist. 10
15. Sicherheitselement (2) mit wenigstens einem Echtheitsmerkmal (3) in Form einer lumineszierenden Substanz, wobei die lumineszierende Substanz (3) Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht. 20 25
16. Sicherheitselement (2) nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitselement (2) wenigstens ein Trägermaterial aufweist, in dessen Volumen oder auf dessen Oberfläche die lumineszierende Substanz (3) angeordnet ist. 30
17. Sicherheitselement (2) nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitselement (2) die Form eines Streifens, Bandes oder Etiketts aufweist. 35
18. Verfahren zur Markierung von Produkten, wobei das Produkt mit einer lumineszierenden Substanz versehen wird, die Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht. 40 45 50
19. Verfahren zur Überprüfung einer lumineszierenden Substanz, die Partikel aufweist, die aus einem farbstoffbeladenen Molekularsieb bestehen, dessen Struktur einen optischen Resonator ausbildet, in dem zumindest ein Farbstoff zu stimulierter

Emission angeregt werden kann, wobei der Farbstoff in den Hohlräumen des Molekularsiebs eingebaut ist bzw. sich in oder an den inneren und äußeren Oberflächen des Molekularsiebs befindet und der Übergang zur stimulierten Emission mit einer nachweisbaren Veränderung der Lumineszenzeigenschaften des Farbstoffs einhergeht, wobei die Linienverschmälerung und -verschiebung und/oder das Schwellenverhalten und/oder die Lebensdauerverkürzung als Echtheitsmerkmal verwendet werden.

20. Verwendung von farbstoffbeladenen Molekularsieben, welche ohne äußeren Resonator eine stimulierte Lumineszenz zeigen, zur Markierung von Produkten.

Claims

1. A document of value (1), such as a paper of value, ID card or the like, having at least one authenticity feature (3) in the form of a luminescent substance, the luminescent substance (3) having particles consisting of a dye-laden molecular sieve whose structure forms an optical resonator in which at least one dye can be excited to show stimulated emission, the dye being incorporated in the cavities of the molecular sieve or located in or on the internal and external surfaces of the molecular sieve and the transition to stimulated emission being accompanied by a detectable change in the luminescent properties of the dye.
2. A document of value (1) according to claim 1, **characterized in that** the luminescent substance (3) has different particles consisting of different dye-laden molecular sieves.
3. A document of value (1) according to claim 1 or 2, **characterized in that** molecular sieves with a channel structure, e.g. from the classes of aluminophosphates, are used.
4. A document of value (1) according to at least one of claims 1 to 3, **characterized in that** the dye molecules from the class of laser dyes are used.
5. A document of value (1) according to at least one of claims 1 to 4, **characterized in that** the spectral properties of the dye are adjusted by selection of the end groups.
6. A document of value (1) according to at least one of claims 1 to 5, **characterized in that** the molecular sieve has different excitable dyes.
7. A document of value (1) according to at least one

of claims 1 to 6, **characterized in that** the document of value (1) has a further authenticity feature.

8. A document of value (1) according to claim 7, **characterized in that** the second authenticity feature is a further luminescent material which preferably has the same body color as the luminescent substance. 5
9. A document of value (1) according to at least one of claims 1 to 8, **characterized in that** the luminescent substance (3) is present in the volume of the document of value (1). 10
10. A document of value (1) according to at least one of claims 1 to 8, **characterized in that** the luminescent substance (3) is admixed to a printing ink. 15
11. A document of value (1) according to claim 10, **characterized in that** the printing ink is applied in the form of a coding, in particular a bar code. 20
12. A document of value (1) according to claim 10 or 11, **characterized in that** the printing ink with the luminescent substance is surrounded by a second printing ink with a further luminescent substance. 25
13. A document of value (1) according to at least one of claims 10 to 12, **characterized in that** the printing ink is applied at least in certain areas to the document of value (1) or to a carrier connected with the document of value (1). 30
14. A document of value (1) according to at least one of claims 1 to 8, **characterized in that** the luminescent substance (3) is disposed in or on a security element (2) connected with the document of value. 35
15. A security element (2) having at least one authenticity feature (3) in the form of a luminescent substance, the luminescent substance (3) having particles consisting of a dye-laden molecular sieve whose structure forms an optical resonator in which at least one dye can be excited to show stimulated emission, the dye being incorporated in the cavities of the molecular sieve or located in or on the internal and external surfaces of the molecular sieve, and the transition to stimulated emission being accompanied by a detectable change in the luminescent properties of the dye. 40 45
16. A security element (2) according to claim 15, **characterized in that** the security element (2) has at least one carrier material in the volume or on the surface of which the luminescent substance (3) is disposed. 50 55
17. A security element (2) according to claim 15 or 16, **characterized in that** the security element (2) has

the form of a strip, band or label.

18. A method for marking products whereby the product is provided with a luminescent substance having particles consisting of a dye-laden molecular sieve whose structure forms an optical resonator in which at least one dye can be excited to show stimulated emission, the dye being incorporated in the cavities of the molecular sieve or located in or on the internal and external surfaces of the molecular sieve, and the transition to stimulated emission being accompanied by a detectable change in the luminescent properties of the dye.
19. A method for checking a luminescent substance having particles consisting of a dye-laden molecular sieve whose structure forms an optical resonator in which at least one dye can be excited to show stimulated emission, the dye being incorporated in the cavities of the molecular sieve or located in or on the internal and external surfaces of the molecular sieve, and the transition to stimulated emission being accompanied by a detectable change in the luminescent properties of the dye, the line narrowing and line shift and/or the threshold behavior and/or the shortening of the lifetime being used as an authenticity feature.
20. Use of dye-laden molecular sieves showing stimulated luminescence without an external resonator for marking products.

Revendications

1. Document de valeur (1) tel que titres, cartes d'identité ou apparentés, comportant au moins une marque d'authenticité (3) sous forme d'une substance luminescente, ladite substance luminescente (3) présentant des particules qui se composent d'un filtre moléculaire imbibé de colorants, dont la structure forme un résonateur optique dans lequel au moins un colorant peut être excité pour produire une émission stimulante, le colorant étant inséré dans les espaces creux du filtre moléculaire ou se trouvant sur la surface interne et externe du filtre moléculaire, et le passage à une émission stimulante s'accompagnant d'un changement constatable des propriétés luminescentes du colorant.
2. Document de valeur (1) selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la substance luminescente (3) présente différentes particules qui se composent de divers filtres moléculaires imbibés de colorants.
3. Document de valeur (1) selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les filtres moléculaires

- présentent une structure en canal, comme par exemple ceux appartenant aux classes de phosphates d'aluminium.
4. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** utilise des molécules de colorant appartenant à la classe des colorants laser.
5. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les propriétés spectrales du colorant sont déterminées par le choix des groupes terminaux.
6. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le filtre moléculaire présente différents colorants pouvant être excités.
7. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le document de valeur (1) présente une autre marque d'authenticité.
8. Document de valeur (1) selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la deuxième marque d'authenticité est un autre colorant luminescent qui présente de préférence la même couleur propre que la substance luminescente.
9. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la substance luminescente (3) existe dans le volume du document de valeur (1).
10. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la substance luminescente (3) est mélangée à une encre d'imprimerie.
11. Document de valeur (1) selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** l'encre d'imprimerie est déposée sous la forme d'un codage, plus particulièrement d'un code-barre.
12. Document de valeur (1) selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'encre d'imprimerie avec la substance luminescente est recouverte d'une deuxième encre d'imprimerie avec une autre substance luminescente.
13. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 10 à 12, **caractérisé en ce que** l'encre d'imprimerie est déposée au moins sur des zones du document de valeur (1) ou sur un support relié au document de valeur.
14. Document de valeur (1) selon au moins une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la substance luminescente (3) est déposée dans ou sur un élément de sécurité (2) relié au document de valeur.
- 5 15. Élément de sécurité (2) avec au moins une marque d'authenticité (3) sous forme d'une substance luminescente, ladite substance luminescente (3) présentant des particules qui se composent d'un filtre moléculaire imbibé de colorants dont la structure forme un résonateur optique dans lequel au moins un colorant peut être excité pour produire une émission stimulante, le colorant étant inséré dans les espaces creux du filtre moléculaire ou se trouvant sur la surface interne et externe du filtre moléculaire, et le passage à une émission stimulante s'accompagnant d'un changement constatable des propriétés luminescentes du colorant.
- 10 16. Élément de sécurité (2) selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'élément de sécurité (2) présente au moins un matériau de support dans le volume ou sur la surface duquel la substance luminescente (3) est déposée.
- 15 17. Élément de sécurité (2) selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** l'élément de sécurité (2) présente la forme d'une languette, d'une bande ou d'une étiquette.
- 20 18. Procédé de marquage de produits, le produit étant pourvu d'une substance luminescente qui présente des particules qui se composent d'un filtre moléculaire imbibé de colorants dont la structure forme un résonateur optique dans lequel au moins un colorant peut être excité pour produire une émission stimulante, le colorant étant inséré dans les espaces creux du filtre moléculaire ou se trouvant sur la surface interne et externe du filtre moléculaire, et le passage à une émission stimulante s'accompagnant d'un changement constatable des propriétés luminescentes du colorant.
- 25 19. Procédé de contrôle d'une substance luminescente présentant des particules qui se composent d'un filtre moléculaire imbibé de colorants dont la structure forme un résonateur optique dans lequel au moins un colorant peut être excité pour produire une émission stimulante, le colorant étant inséré dans les espaces creux du filtre moléculaire ou se trouvant sur la surface interne et externe du filtre moléculaire, et le passage à une émission stimulante s'accompagnant d'un changement constatable des propriétés luminescentes du colorant, la réduction et/ou le déplacement des lignes et l'augmentation ou le raccourcissement de la durée de vie étant utilisé comme marque d'authenticité.
- 30 35 40 45 50 55
20. Utilisation de filtres moléculaires imbibés de colo-

rants qui présentent une luminescence stimulée sans résonateur externe pour le marquage de produits.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.1

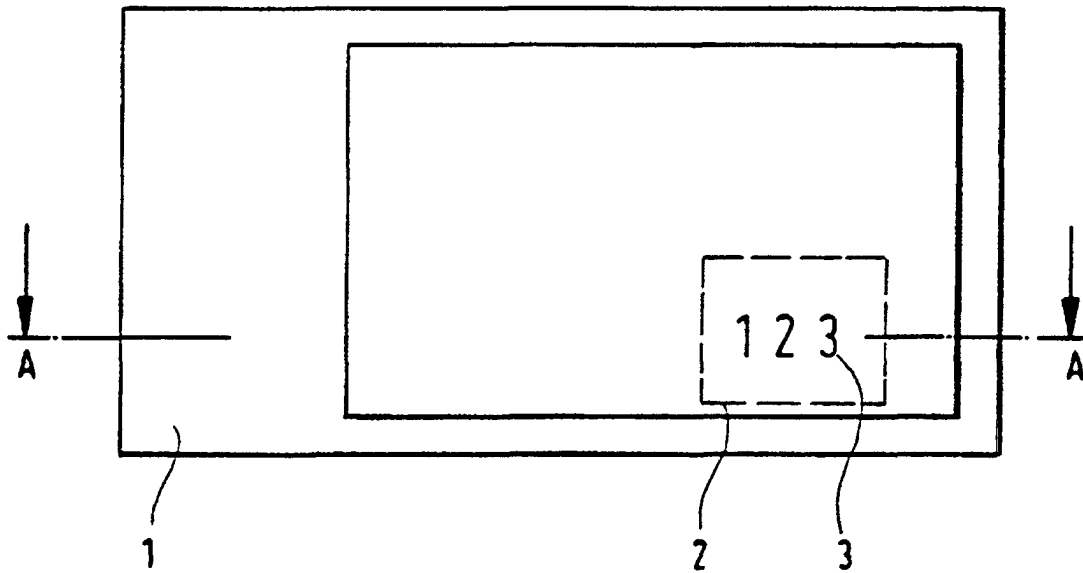


FIG.2

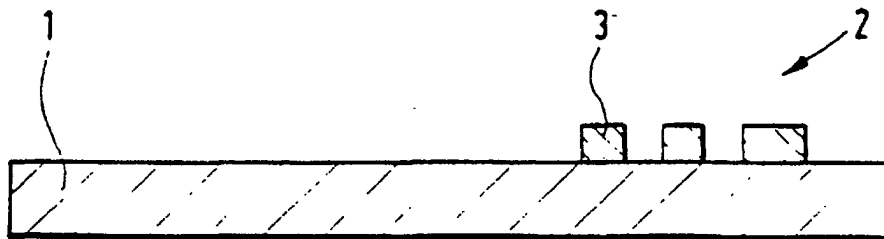


FIG. 3

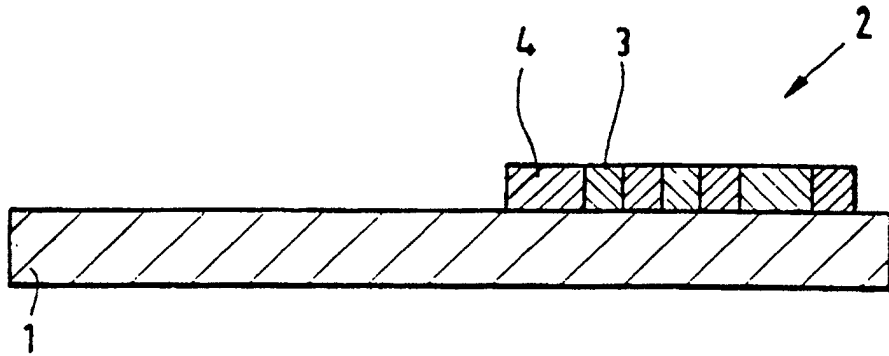


FIG. 4

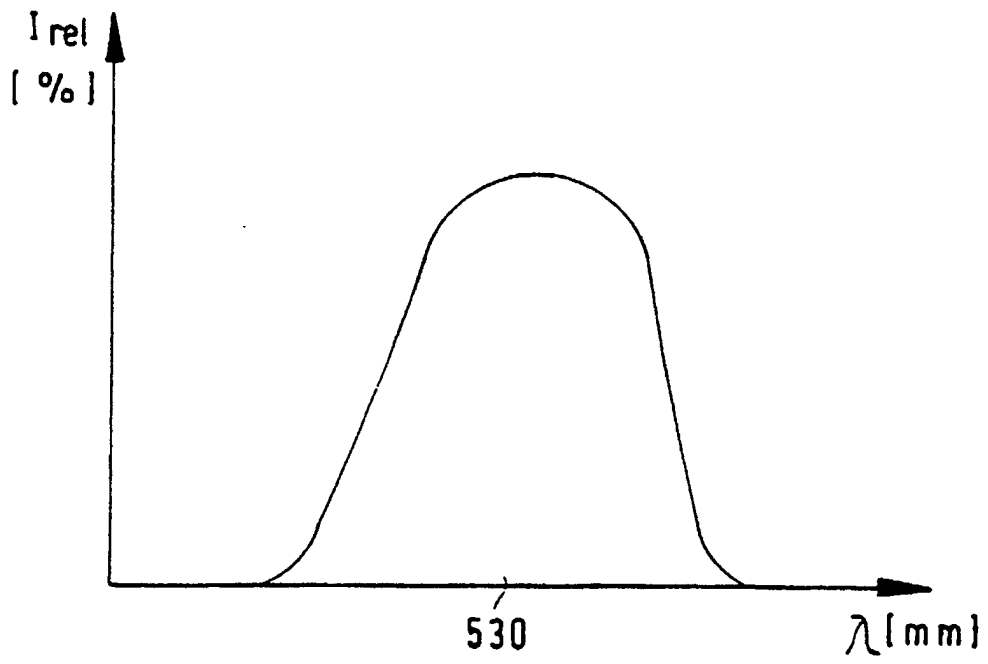


FIG.5

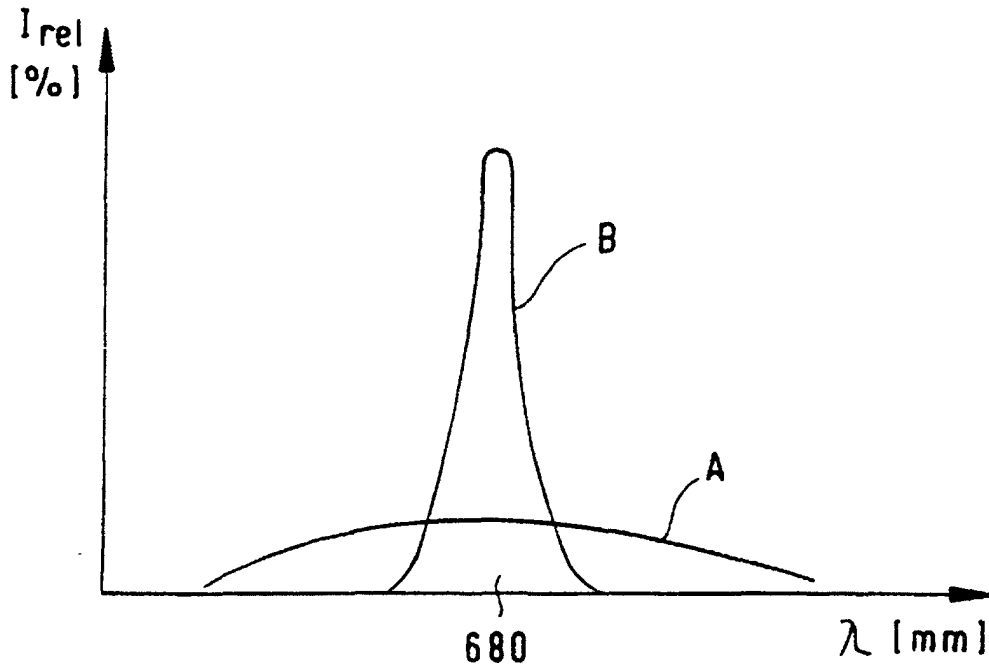


FIG.6

