



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C09K 11/54 (2006.01)

C09K 11/58 (2006.01)

C09K 11/61 (2006.01)

C09K 11/62 (2006.01)

C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/74 (2006.01)

B42D 25/30 (2014.01)

B42D 25/36 (2014.01)

G07D 7/005 (2016.01)

G07D 7/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 11/584 (2018.02); C09K 11/612 (2018.02); C09K 11/623 (2018.02); C09K 11/642 (2018.02); C09K 11/7414 (2018.02); B42D 25/30 (2018.02); B42D 25/36 (2018.02); G07D 7/005 (2018.02); G07D 7/12 (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2016121448, 12.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.12.2014

Дата регистрации:
19.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
19.12.2013 DE 102013114496.9

(43) Дата публикации заявки: 05.12.2017 Бюл. №
34

(45) Опубликовано: 19.11.2018 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 31.05.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2014/077491 (12.12.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/091237 (25.06.2015)

Адрес для переписки:

111024, Москва, ул. Авиамоторная, д. 12,
Деловой дом "Лефортово", офис 508, ООО
"Патентный поверенный", Андрущак Г.Н.

(72) Автор(ы):

СТАРИК Детлеф (DE),
ПАЕСЧКЕ Манфред (DE),
РЁСЛЕР Свен (DE),
КУЕН Якоб (DE),
ДЕИЧСЕЛ Андреас (DE),
КУНАТХ Кристиан (DE),
ВОХ Моника (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БУНДЕСДРУККЕРАЙ ГМБХ (DE),
ЛЕУЧТСТОФФВЕРК БРАЙТУНГЕН
ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2008/0303035 A1, 11.12.2008. RU
2344046 C1, 20.01.2009. CN 101130689 A,
27.02.2008. RU 2390534 C2, 27.05.2010. RU
2328836 C1, 10.07.2008. WO 98/39163 A2,
11.09.1998. WO 00/46762 A2, 10.08.2000. WO
01/34723 A1, 17.05.2001. JP 0004112489 A,
14.04.1992. JP 0004270780 A, 28.09.1992. CN
1563268 A, 12.01.2005.

(54) ЦИНК-СУЛЬФИДНЫЙ ЛЮМИНОФОР С ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ, СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ, А ТАКЖЕ
ЗАЩИЩЕННЫЙ ДОКУМЕНТ, ЭЛЕМЕНТ ЗАЩИТЫ И СПОСОБ ЕГО ОБНАРУЖЕНИЯ

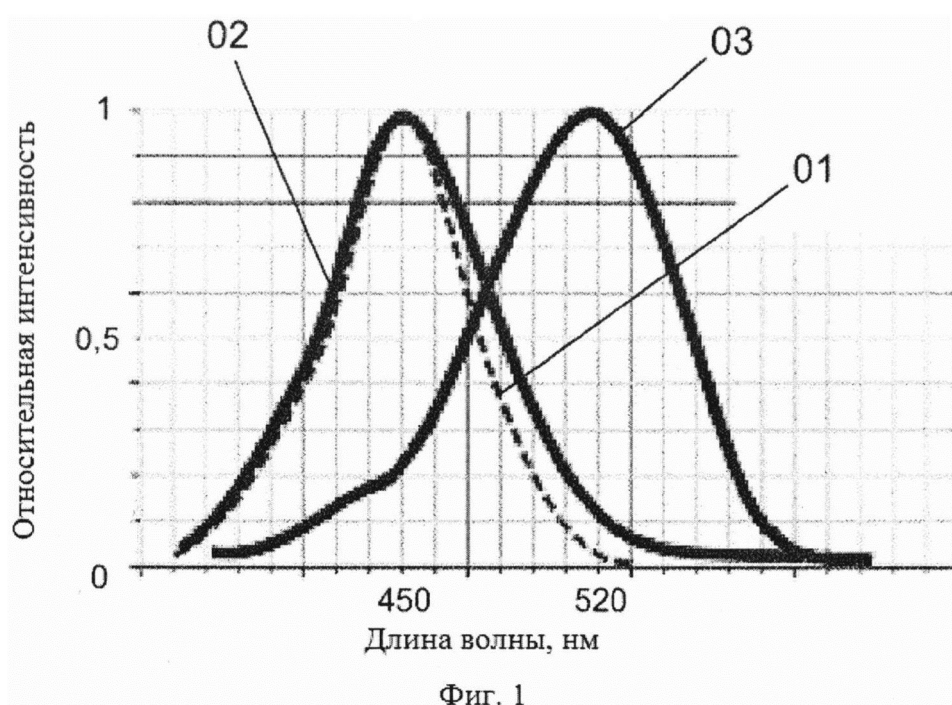
(57) Реферат:

Изобретение относится к неорганической химии и может быть использовано при изготовлении элементов защиты в защищенных или ценных документах. Цинк-сульфидный люминофор представляет собой порошок со средним размером зерна 2-20 мкм и имеет

химическую формулу $ZnS: A_a, M_b, X_c$, где A - это Cu, которая может быть заменена Ag и/или Au; M - Al, который может заменен Bi, Ga и/или In; X - хотя бы один из F, Cl, Br и I; $0 < (a+b+c) < 0,12$; $0,0001 < a < 0,008$; $0,6 \cdot a < b < 4 \cdot a$; $2 \cdot b < c < 4 \cdot b$. При возбуждении электрическим полем указанный

люминофор испускает синий свет, при возбуждении УФ-лучами с длиной волны 345-370 нм – синий свет, а при возбуждении УФ-лучами с длиной волны 310-335 нм – зелёный свет. Для получения указанного люминофора готовят шихту, состоящую из ZnS и соединений, содержащих Cu, Al и галогены F, Cl, Br или I. Полученную шихту прокаливают при 800-1300 °С в присутствии активированного угля. Прокаленную шихту охлаждают с получением полуфабриката, который протравливают минеральной кислотой, затем дополнительно добавляют Cu, сушат, отжигают при 200-600 °С, обрабатывают разбавленной минеральной кислотой, промывают, сушат и снова отжигают при 200-500 °С. Полученный цинк-сульфидный люминофор промывают, измельчают и просеивают. Прокаливание шихты можно проводить на воздухе или в атмосфере N₂,

содержащей H₂. Для обнаружения и/или удостоверения подлинности элемента защиты, включающего указанный люминофор, сначала возбуждают его УФ-лучами с длиной волны 345-370 нм и проверяют, наблюдается ли при этом излучение в синем участке видимого спектра. Затем возбуждают люминофор УФ-лучами с длиной волны 310-335 нм и проверяют, наблюдается ли излучение в зеленом участке видимого спектра. После этого возбуждают люминофор электрическим полем и проверяют, наблюдается ли излучение в синем участке видимого спектра. Если в ходе выполнения указанных этапов проверки обнаруживается соответствующее излучение, то генерируется подтверждающий сигнал. Изобретение обеспечивает надёжную защиту ценных документов. 5 н. и 7 з.п. ф-лы, 8 ил., 6 пр.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09K 11/54 (2006.01)*C09K 11/58* (2006.01)*C09K 11/61* (2006.01)*C09K 11/62* (2006.01)*C09K 11/64* (2006.01)*C09K 11/74* (2006.01)*B42D 25/30* (2014.01)*B42D 25/36* (2014.01)*G07D 7/005* (2016.01)*G07D 7/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09K 11/584 (2018.02); *C09K 11/612* (2018.02); *C09K 11/623* (2018.02); *C09K 11/642* (2018.02); *C09K 11/7414* (2018.02); *B42D 25/30* (2018.02); *B42D 25/36* (2018.02); *G07D 7/005* (2018.02); *G07D 7/12* (2018.02)

(21)(22) Application: 2016121448, 12.12.2014

(24) Effective date for property rights:
12.12.2014

Registration date:
19.11.2018

Priority:

(30) Convention priority:
19.12.2013 DE 102013114496.9

(43) Application published: 05.12.2017 Bull. № 34

(45) Date of publication: 19.11.2018 Bull. № 32

(85) Commencement of national phase: 31.05.2016

(86) PCT application:
EP 2014/077491 (12.12.2014)

(87) PCT publication:
WO 2015/091237 (25.06.2015)

Mail address:

111024, Moskva, ul. Aviamotornaya, d. 12, Delovoj
dom "Lefortovo", ofis 508, OOO "Patentnyj
poverennyj", Andrushchak G.N.

(72) Inventor(s):

STARIK Detlef (DE),
PAESCHKE Manfred (DE),
RESLER Sven (DE),
KUEN Yakob (DE),
DEICHSEL Andreas (DE),
KUNATKH Kristian (DE),
VOKH Monika (DE)

(73) Proprietor(s):

BUNDESDRUKKERAJ GMBKH (DE),
LEUCHTSTOFFVERK BRAJTUNGEN
GMBKH (DE)

(54) ZINC-SULPHIDE PHOSPHOR HAVING PHOTO- AND ELECTROLUMINESCENT PROPERTIES,
PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND SECURITY DOCUMENT, SECURITY FEATURE AND METHOD
FOR DETECTING SAME

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to inorganic chemistry and can be used in the manufacture of security features in security or value documents. Zinc-sulphide phosphor is a powder with an average grain size of 2–20 μm and has chemical formula ZnS: A_a, M_b, X_c, where A is Cu, which can be replaced with Ag and/or Au; M is Al, which can be replaced with Bi, Ga

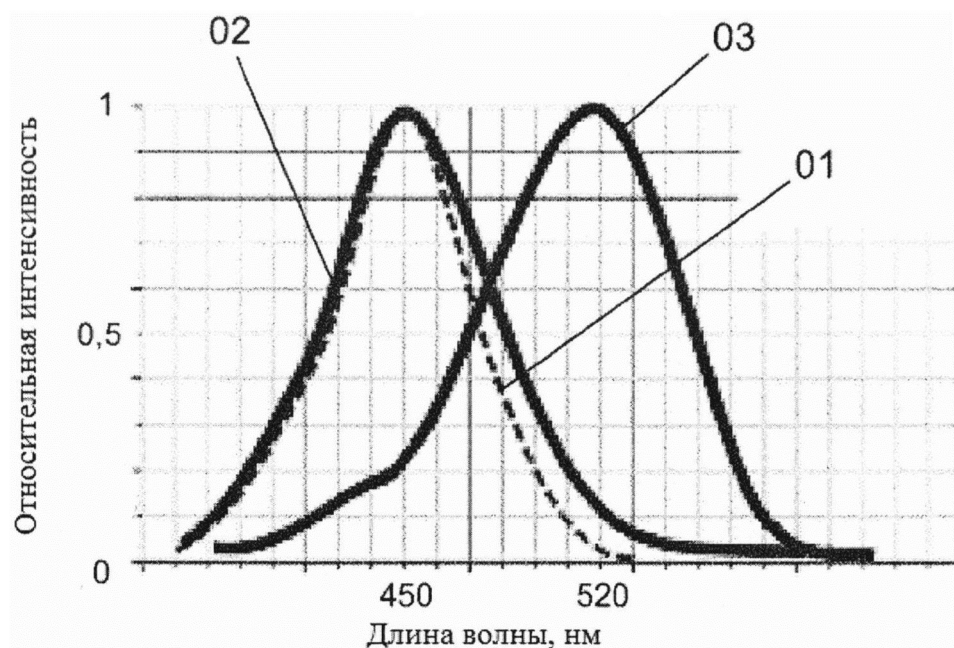
and/or In; X is at least one of F, Cl, Br and I; 0<(a+b+c)<0.12; 0.0001<a<0.008; 0.6·a<b<4·a; 2·b<c<4·b. When excited by an electric field, said phosphor emits blue light, when excited by ultraviolet rays with a wavelength of 345–370 nm it emits blue light, and when excited by UV rays with a wavelength of 310–335 nm - green light. To obtain said phosphor, a mixture consisting of ZnS and compounds containing Cu, Al

and halogens F, Cl, Br or I is prepared. Obtained mixture is annealed at 800–1300 °C in the presence of activated carbon. Calcined mixture is cooled to obtain a semi-finished product, which is etched with a mineral acid, followed by adding Cu, dried, annealed at 200–600 °C, treated with dilute mineral acid, washed, dried and again annealed at 200–500 °C. Resulting zinc sulphide phosphor is washed, ground and sieved. Annealing of the mixture can be carried out in air or in a N₂ atmosphere containing H₂. To detect and/or authenticate a security feature comprising said phosphor, it is first excited by UV rays at a wavelength of 345–370 nm and it is checked whether the radiation

is observed in the blue portion of the visible spectrum. Phosphor is then excited with UV rays with a wavelength of 310–335 nm and it is checked whether the emission is observed in the green portion of the visible spectrum. After that, the phosphor is excited with an electric field and it is checked whether the radiation is observed in the blue portion of the visible spectrum. If the corresponding radiation is detected during said verification stages, a confirmation signal is generated.

EFFECT: invention provides reliable protection of value documents.

12 cl, 8 dwg, 6 ex



Фиг. 1

Изобретение касается порошкового цинк-сульфидного люминофора, который в качестве электролюминофора возбуждается электрическим полем и, кроме этого, обладает особыми люминесцентными свойствами. В наибольшей степени изобретение касается цинк-сульфидного электролюминесцирующего пигмента, который характерно отличается от электролюминофоров, применяемых в традиционных порошковых электролюминесцентных устройствах переменного тока (AC Powder Electroluminescence, ACPEL), и который по этой причине предпочтительно использовать в качестве элемента защиты в защищенных документах. Кроме того, изобретение касается способа изготовления цинк-сульфидного люминофора, а также элемента защиты, защищенного документа и метода обнаружения и удостоверения подлинности такого элемента.

Порошковые цинк-сульфидные электролюминофоры и соответствующие устройства ACPEL известны уже давно. Способные к электролюминесценции цинк-сульфидные люминофоры в основном активируют медью (Cu) и/или марганцем (Mn), причем в основную решетку могут также встраиваться и другие одно- или трехвалентные ионы, выполняющие функции соактиваторов (например, ионы Cl, Br, I и/или Al). Размер зерен синтезированных материалов обычно лежит в микронном диапазоне. Применение происходит в основном в форме так называемых электролюминесцентных пленок, где частицы люминофора расположены между двумя электродами и изолирующими слоями (по схеме конденсатора). Под действием электрического переменного поля - обычно с напряжением 110 В и частотой 400 Гц - они испускают свечение в синем, зеленом или оранжевом участке видимого спектра. В качестве примеров применения таких электролюминесцентных пленок или ламп можно назвать подсветку дисплея, фоновую подсветку, осветительные и маркировочные элементы в самолетах, автомобилях, зданиях, а также рекламные инсталляции.

Чтобы увеличить срок службы пленок, частицы цинк-сульфидных люминофоров, применяемые для их изготовления, обычно покрывают тонким, непроницаемым для водяного пара, слоем. Этот процесс, также называемый микрокапсулированием, может осуществляться с помощью таких способов, как химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition).

Указанные слои, полностью покрывающие отдельные частицы люминофора, могут состоять, например, из SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 (ср. US 5156885 A, US 5220243 A), из оксинитридов химических элементов Al, B, Si, Ti (ср. WO 00/022064 A1), а также из нитрида алюминия (ср. EP 0938826 B1).

Известно также применение микрокапсулированных или некапсулированных порошковых цинк-сульфидных электролюминесцирующих пигментов в качестве элементов защиты в таких защищенных и ценных документах, как заграничные паспорта, банкноты, удостоверения личности, водительские удостоверения и пр. (ср. EP 0964791 B1). Цинк-сульфидные электролюминофоры, используемые в таких случаях для защиты от подделки (ср. EP 1151057 B1), чаще всего интегрируются в матрицу соответствующих защищенных документов, при этом классическая конденсаторная схема не является целью или не реализуется.

Такие защищенные документы могут быть изготовлены из бумаги, синтетических материалов, в том числе ламинированных, а также из других подходящих материалов, с помощью общепринятых технологий печати (например, глубокая, офсетная или трафаретная печать). Для проверки подлинности электролюминофоры, которые интегрированы вышеуказанным способом, предпочтительно дистанционно возбуждаются электрическим полем. При этом, чтобы обеспечить надежное стационарное и предпочтительно высокоскоростное обнаружение возникших

люминесцентных сигналов, в связи со специфическим нестандартным расположением электролюминесцирующих пигментов в матрице защищенного документа требуется высокочастотное поле высокого напряжения (ср. EP 1059619 B1, EP 1149364 B1 и DE 102008047636 A1).

5 Локальное повышение напряженности переменного электрического поля, действующего на люминофоры и необходимого для возбуждения их люминесценции, может быть достигнуто за счет того, что в дополнение к электролюминесцирующим пигментам и в непосредственной близости от них, в соответствующих защитных метках защищенных и/или ценных документов размещаются так называемые элементы
10 вытеснения поля (ср. EP 1631461 B1, EP 1748903 B1). Они представляют собой изолированные электропроводящие пигменты с высокой диэлектрической проницаемостью. Для этого применяются либо металлические частицы, состоящие из железа (Fe), меди (Cu), алюминия (Al) и/или серебра (Ag), либо определенные прозрачные, оптически изменяющиеся многослойные эффектные пигменты.

15 Электролюминесцирующие элементы защиты описанного вида характеризуются высоким уровнем защиты и обычно причисляются к так называемым элементам защиты 3-го уровня. Проверка подлинности соответствующих защищенных документов требует специальных знаний о принципе действия элемента и связана с крайне высокими затратами и требованиями к используемому контрольному оборудованию.

20 Если, как описано в патенте EP 1748903 B1, для локального повышения напряженности возбуждающего электрического поля и, вследствие этого, усиления интенсивности сигнала возникающей электролюминесценции элемента защиты, в дополнение к электролюминесцентным люминофорам, применяются так называемые элементы вытеснения поля в виде электропроводящих, оптически изменяющихся
25 эффектных пигментов, то такой элемент помимо характеристики 3-го уровня может обладать соответствующей характеристикой 1-го уровня. Оптический эффект этих пигментов, а именно заметное для наблюдателя изменение цвета в зависимости от угла освещения и зрения, может использоваться в качестве дополнительного элемента защиты при проверке подлинности.

30 Для создания люминесценции активированные различными примесями цинк-сульфидные люминофоры могут также возбуждаться электромагнитным излучением (например, УФ- или рентгеновскими лучами) или потоком электронов. Соответствующее применение люминофоров в классических цветных кинескопах или в качестве пигментов с послесвечением имеет давнюю традицию. Однако цинк-сульфидные люминофоры,
35 оптимизированные для эффективной фото-, катодо- или рентгенолюминесценции, как правило, не обладают электролюминесценцией или обладают ей в степени, недостаточной для практического использования.

Верно и обратное: в электролюминесцирующих пигментах, применяемых как в традиционных областях техники, так и в защищенных и ценных документах,
40 электромагнитное излучение и поток электронов обычно не возбуждают или возбуждают очень слабую люминесценцию, что обусловлено ее принципиально различными механизмами действия, а также специально подобранным составом электролюминесцирующих пигментов для высокоэффективной электролюминесценции и специальными технологиями изготовления (ср. С. Шионойя; В. Йен; М: "Phosphor Handbook", CRC Press, 1999, с. 581-621).
45

Цинк-сульфидные люминофоры обычно изготавливаются на основе многостадийного процесса с использованием твердофазных реакций. Из существующего уровня техники, в частности из патента EP 1151057 B1, известны следующие последовательные стадии

такого процесса:

1. интенсивное смешивание порошковых исходных компонентов;
2. высокотемпературное прокаливание при температуре от 900°C до 1300°C;
3. промывка прокаленного материала H_2O и/или в некоторых случаях разбавленными
- 5 минеральными кислотами; мокрое измельчение частиц прокаленного материала;
4. последующее смешивание полуфабриката путем повторного добавления навески $CuSO_4$;
5. отжиг высушенного материала при температуре от 500°C до 900°C;
6. промывка продукта после отжига H_2O , минеральными кислотами, например, HCl
- 10 или HNO_3 , либо в присутствии KCN для удаления выделившегося на поверхности Cu_2S ;
7. повторный отжиг высушенного порошкового люминофора при температуре от 300°C до 500°C.

Высокотемпературный процесс, имеющий решающее значение для формирования

15 основной решетки люминофора, активированного добавленными примесями, осуществляется, как правило, в восстановительной атмосфере, т.е. прокаливание проходит в присутствии смеси азота и водорода, содержание водорода в которой обычно составляет до 10%.

Недостатком инновационных элементов защиты 3-го уровня в защищенных

20 документах, например в банкнотах, заграничных паспортах, удостоверениях личности, водительских удостоверениях, является то, что нет никакой возможности достоверно доказать присутствие соответствующего элемента защиты, если отсутствует необходимое лабораторное оборудование или сенсорная техника, либо их использование сопряжено с неприемлемыми расходами. Это в особенности относится к электролюминесцирующим

25 элементам защиты. Прочие причины, препятствующие применению таких элементов, заключаются среди прочего в том, что, например, экологические нормы или техника безопасности могут запрещать создание возбуждения электролюминесцирующих пигментов, необходимого для проверки подлинности, с помощью высокочастотного переменного электрического поля высокого напряжения. Такого рода ограничения

30 могут затруднять верификацию электролюминесцирующих элементов защиты на банкнотах, если подлинность необходимо устанавливать в автономных сортировочных устройствах либо в банкоматах для получения или внесения наличных денежных средств.

В подобных случаях очень желательно, чтобы электролюминесцирующий элемент защиты обладал другими свойствами, не зависящими от его признака 3-го уровня,

35 которые также могли бы использоваться для проверки подлинности, не отказываясь при этом от механизма действия признака защиты 3-го уровня. При альтернативном способе (статус 2-го уровня) предпочтительно проверять подлинность элемента защиты, применяя относительно простые в обращении средства обнаружения.

Исходя из такого целеполагания, в основу изобретения положена задача создать

40 измененный цинк-сульфидный электролюминофор, у которого сохранены электролюминесцентные свойства и помимо этого имеется как минимум еще одно свойство, которое можно использовать в качестве элемента защиты. Кроме того, задачей изобретения является представление соответствующего способа изготовления, а также элемента защиты, основанного на указанном люминофоре, защищенного

45 документа с таким элементом защиты и метода обнаружения дополнительных особых свойств элемента защиты в соответствующих защищенных документах.

Указанная задача решается посредством цинк-сульфидного люминофора в соответствии с прилагаемым пунктом 1 формулы изобретения. Далее задача решается

посредством способа изготовления цинк-сульфидного люминофора в соответствии с прилагаемым дополнительным пунктом 4 формулы изобретения, а также посредством изготавливаемого таким способом люминофора в соответствии с прилагаемым дополнительным пунктом 9 формулы изобретения. Далее задача решается посредством

5 элемента защиты в соответствии с прилагаемым дополнительным пунктом 10 формулы изобретения, посредством защищенного или ценного документа в соответствии с прилагаемым дополнительным пунктом 11 формулы изобретения и посредством способа обнаружения элемента защиты в защищенном документе в соответствии с прилагаемым дополнительным пунктом 12 формулы изобретения.

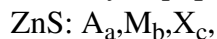
10 Предложенный в изобретении цинк-сульфидный люминофор, предпочтительно порошковый, помимо специфической электролюминесценции обладает интенсивной и благодаря этому обнаруживаемой стандартными датчиками фотолюминесценцией, которая, кроме прочего, отличается характерным изменением цвета при варьировании условий УФ-возбуждения.

15 В частности, предложенный в изобретении цинк-сульфидный люминофор обладает характерной синей и/или зеленой электролюминесценцией, а также свойством испускать свечение в синей области спектра при возбуждении в диапазоне длины волн от 345-370 нм. В противоположность этому при возбуждении коротковолновым УФ-излучением в диапазоне длины волн 310-335 нм цинк-сульфидный люминофор испускает зеленое

20 свечение. Другими словами, люминофор обладает синей или зеленой фотолюминесценцией. Такое независимое от электролюминесценции изменение цвета при фотолюминесценции под действием УФ-лучей может использоваться в качестве дополнительного критерия подлинности при применении предложенного в изобретении люминофора в элементах защиты. Описанные исключительность и сложность

25 люминесцентных свойств связаны с указанным ниже специальным составом люминофора.

Предложенный в изобретении цинк-сульфидный люминофор имеет следующую химическую формулу:



30 где $0 < (a+b+c) < 0,12$;

$0,0001 < a < 0,008$;

$0,6 \cdot a < b < 4 \cdot a$ и

$2 \cdot b < c < 4 \cdot b$.

А обозначает медь (Cu), которая может быть пропорционально заменена серебром

35 (Ag) и/или золотом (Au). В любом случае Cu играет роль основного активатора люминофора. Предпочтительно, чтобы А обозначало исключительно Cu.

М обозначает алюминий (Al), который может быть пропорционально заменен другими металлами из группы, включающей элементы Bi, Ga и In. Al, а в некоторых

40 случаях также Bi, Ga и/или In, участвуют в виде трехвалентных катионов M^{3+} . В любом случае люминофор охватывает, в основном, Al. Предпочтительно, чтобы М обозначало исключительно Al.

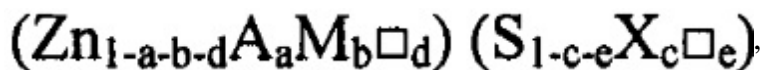
Х обозначает один или несколько галогенидов, которые участвуют в виде

одновалентных анионов X^- и выбираются из группы, включающей F, Cl, Br и I.

45 Ионы M^{3+} и X^- играют роль соактиваторов.

Точное положение ионов А, М и Х в решетке после их внедрения определить невозможно. В научной литературе также нет единого мнения по поводу положения замещающих ионов в решетке у сравнимых люминофоров. Таким образом, сугубо

формальное альтернативное условное обозначение общей химической формулы предложенного в изобретении люминофора представляет собой:



где символ $\Box$ обозначает дефекты и/или междоузлия решетки, а переменные d и e - соответственно долю таких дефектов и/или междоузлий.

Альтернативное упрощенное условное обозначение общей химической формулы предложенного в изобретении люминофора:



В данном упрощенном обозначении отсутствуют индексы a, b и c.

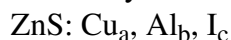
При этом одна из характерных особенностей предложенного в изобретении люминофора заключается в том, что он помимо меди (Cu) в качестве активатора всегда содержит, с одной стороны, выполняющие функции соактиваторов трехвалентные катионы M^{3+} , а с другой стороны, одновалентные анионы X^- , которые также выступают в роли соактиваторов.

Одновременное присутствие меди и двух различных соактиваторов в основной цинк-сульфидной решетке обуславливает тот факт, что в любой момент имеется два различных активируемых центра излучения, которые, возможно, являются причиной неожиданно обнаруженных особых люминесцентных свойств предложенного в изобретении электролюминофора.

Предложенный в изобретении люминофор может в незначительных количествах содержать и другие элементы, если они не влияют на его вышеуказанные характерные особенности и не снижают интенсивность излучения в недопустимой степени.

Практические испытания показали, что, несмотря на интенсивное вымывание, в конечном продукте в отдельных случаях можно аналитическими методами обнаружить щелочные или щелочноземельные металлы, если они были добавлены в исходную шихту в виде галогенидов. Пока не удалось точно определить, встроены ли эти элементы в основную решетку или они находятся в структуре люминофора в виде невымываемых включений. Тем не менее, их присутствие не приводит к изменению свойств предложенного в изобретении люминофора. Следовательно, присутствие или отсутствие ионов щелочных или щелочноземельных металлов не является признаком, выходящим за рамки настоящего изобретения.

В предпочтительной форме исполнения предложенный в изобретении люминофор имеет следующий состав:



В данной форме исполнения: $A=Cu$, $M=Al$, $X=I$.

Предпочтительно, чтобы предложенный в изобретении люминофор изготавливался в форме порошка, при этом предпочтительный средний размер зерен лежит в диапазоне от 2 мкм до 50 мкм; особенно предпочтительным является диапазон 2-20 мкм.

Другим предметом изобретения является способ изготовления цинк-сульфидного люминофора, в частности предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора.

Предложенный в изобретении синтез цинк-сульфидного электролюминофора, для которого помимо эффективной электролюминесценции характерны фотолюминесценция и четко фиксируемое изменение цвета при фотолюминесценции под действием УФ-лучей, требует соблюдения специальных условий. Согласно современному уровню знаний это можно объяснить в том числе и тем, что манифестация и действенность как минимум двух различных активируемых центров излучения в цинк-сульфидной матрице

зависят не только от особого состава предложенного в изобретении люминофора, но также в значительной степени и от препаративных факторов.

В первую очередь, способ включает стадию подготовки исходных соединений. Основным компонентом шихты является сульфид цинка (ZnS), к которому в некоторых случаях могут дополнительно добавлять навеску серы (S). Предпочтительно использовать элементарную серу в качестве дополнительного исходного компонента и при необходимости смешивать ее с другими веществами.

Таким же образом в качестве исходного компонента подготавливают химическое соединение, содержащее медь (Cu). Медь (Cu), играющую роль активатора для предложенного в изобретении синтеза цинк-сульфидного электролюминофора, как правило, вводят в шихту исходных компонентов в виде сульфата меди (CuSO_4). Тем самым, если речь идет о медьсодержащем химическом соединении, предпочтительно говорить о сульфате меди. В качестве дополнительных компонентов могут использовать химические соединения с содержанием Ag и/или Au . В случае соединения с содержанием Ag предпочтительным вариантом является AgNO_3 . В случае соединения с содержанием Au предпочтительным вариантом является $\text{Na}_3 [\text{AuCl}_4]$.

Далее подготавливают химическое соединение с содержанием Al . В качестве дополнительного исходного компонента могут использовать химическое соединение с содержанием Bi , Ga и/или In . Химическое соединение с содержанием алюминия (Al) может быть, например, оксидом алюминия (Al_2O_3), или соответствующим предшественником, например, гидроксидом алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), сульфатом алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), нитратом алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) или сульфидом алюминия (Al_2S_3), а также галогенидом алюминия (AlX_3 , где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) или нитридом алюминия (AlN). Это также соответствующим образом относится к химическому соединению с содержанием Bi , химическому соединению с содержанием Ga и химическому соединению с содержанием In , которые могут применяться в качестве дополнительных компонентов.

Далее подготавливают химическое соединение с содержанием галогенида X . Символ X обозначает один или несколько элементов из группы, включающей F , Cl , Br и I . Символ X предпочтительно обозначает I . Йод (I), так же, как и другие галогениды, описанные в общей формуле, берут обычно в виде соответствующего соединения с щелочными (например, LiI , NaI , KI), щелочноземельными металлами (например, MgI_2 , CaI_2 , BaI_2) или алюминием (NH_4I), либо в виде иодида висмута (BiI_3). Химическое соединение с содержанием йода (I) в предпочтительном варианте может представлять собой, например, LiI , NaI , KI , MgI_2 , CaI_2 , BaI_2 , NH_4I и/или BiI_3 . Это соответствующим образом относится также к $\text{X}=\text{F}$, $\text{X}=\text{Cl}$ и $\text{X}=\text{Br}$.

Соединение с содержанием Al , Bi , Ga или In и соединение с содержанием галогенида X могут быть идентичны, например, галогенид алюминия (AlX_3) или галогенид висмута (BiX_3).

Некоторые химические соединения, подготовленные для осуществления способа, могут при последующем прокаливании также выполнять функции флюса.

Подготовленные химические соединения при необходимости измельчают. Из порошкообразных химических соединений следует предварительно приготовить шихту.

Затем ее прокаливают при температуре от 800°C до 1200°C , в некоторых случаях до 1300°C , в ходе которого содержащиеся в шихте исходные компоненты образуют цинк-сульфидный люминофор. В соответствии с изобретением шихту прокаливают в присутствии активированного угля, который играет важную роль в поддержании

локальной атмосферы, необходимой для получения предложенного в изобретении люминофора. Высокотемпературное прокаливание предпочтительно осуществлять в слабой восстановительной среде (в атмосфере из смеси N_2+H_2 с содержанием водорода до 6%). Прокаливание также возможно в слабой окислительной атмосфере (на

Однако на основании существующего уровня техники высокотемпературное прокаливание чаще всего проводят в восстановительной атмосфере в присутствии газовой смеси азота и водорода, при этом содержание водорода может обычно составлять до 10%. Как уже сказано выше, для изобретения большое значение имеет возможность точного регулирования локальной атмосферы прокаливания за счет присутствия активированного угля.

Шихту прокаливают предпочтительно в слабой восстановительной атмосфере из смеси азота N_2 и водорода H_2 , где содержание водорода составляет от 1% до 6%. Слабая восстановительная атмосфера предпочтительно состоит из 5% водорода и 95% азота; альтернативным предпочтительным вариантом является 1,5% и 98,5% азота.

При одной из предпочтительных форм исполнения прокаливание происходит при неподвижном воздухе.

Во время прокаливания шихта предпочтительно находится в тигле, например в чашке из плавленного кварца или лодочке из оксида алюминия. При этом точная настройка локальной атмосферы прокаливания в отдельном тигле осуществляют так, чтобы внутри закрытого тигля и над уплотненной смесью располагался активированный уголь. Для этого может использоваться, например, графитовый тигель меньших размеров, заполненный активированным углем. Таким способом обеспечивают присутствие активированного угля, что позволяет регулировать атмосферу прокаливания и предотвращать преждевременную возгонку флюсов и/или примесей соактиваторов.

Масса присутствующего активированного угля предпочтительно составляет от 0,0001 до 0,1 массы сульфида цинка, наиболее предпочтительно - от 0,0005 до 0,05 массы сульфида цинка. Активированный уголь предпочтительно держать в графитовой чашке, расположенной над уплотненной смесью.

Шихту прокаливают предпочтительно минимум два часа при температуре от 850°C до 1200°C.

Далее полученный люминофор охлаждают.

В заключение, его в соответствии с одной из форм исполнения измельчают, промывают, сушат и просеивают. В данном упрощенном случае люминофор готов к использованию без дальнейшей обработки.

Неожиданно было обнаружено, что для формирования специальных свойств предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора преимуществом может явиться отказ от последующего введения дополнительного количества меди в материал, полученный после высокотемпературного прокаливания. Желаемых люминесцентных свойств предложенного в изобретении люминофора можно достичь, значительно сократив технологические затраты, а именно исключив требуемое на существующем уровне техники последующее введение добавок в случае цинк-сульфидных люминофоров, обладающих исключительно или преимущественно электролюминесцентными свойствами. При этом переработку прокаленного материала легко осуществить путем щадящего мокрого измельчения с деагломерацией и нескольких промывок. При таких формах осуществления не выполняют последующую обработку разбавленной минеральной кислотой, в полуфабрикат не вводят дополнительную медь, а также не

производят повторную обработку разбавленной кислотой и повторную термическую обработку.

При измененных формах осуществления предложенного в изобретении способа люминофор, полученный в результате высокотемпературного прокаливания, сначала представляет собой полуфабрикат, который перед выполнением следующих этапов охлаждаются и промывают H_2O . Далее осуществляют деагломерацию полуфабриката с использованием керамических шариков и с добавлением интенсификатора помола, например холинового основания, раствора пиррофосфата или калийного жидкого стекла. В конце производят обработку разбавленной минеральной кислотой, за счет чего, в частности, модифицируются поверхности гранул полуфабриката. В качестве минеральной кислоты предпочтительно использовать соляную кислоту. При таких формах осуществления в полуфабрикат далее вводят медь, благодаря чему образуется конечный продукт, люминофор. Последующее введение представляет собой добавление в медь в виде химического соединения с содержанием Cu , например CuSO_4 .

После введения меди предпочтительно выполнить отжиг люминофора при температуре от 200°C до 600°C , наиболее предпочтительно от 300°C до 500°C . Предпочтительная продолжительность отжига - не менее часа.

Люминофор с добавлением меди также может рассматриваться как полуфабрикат в других измененных формах исполнения. В этом случае после отжига люминофор обрабатывают разбавленной минеральной кислотой. Предпочтительно использовать азотную кислоту. После обработки разбавленной кислотой данный полуфабрикат повторно промывают, сушат и отжигают. Повторный отжиг предпочтительно проводить при температуре от 200°C до 500°C . Результатом отжига после охлаждения является измененный цинк-сульфидный люминофор.

Соблюдение требуемых препаративных условий имеет значение для предложенного в изобретении изготовления цинк-сульфидного люминофора. На основе описанных в настоящей заявке этапов процесса изготовления нетрудно при необходимости оптимизировать условия синтеза опытным путем, несмотря на сложность характерных свойств электролюминофора и влияние различных препаративных факторов. В некоторых случаях для этого достаточно нескольких опытов в лабораторных условиях. С другой стороны, в этой связи следует особо подчеркнуть, что предложенный в изобретении синтез люминофора может быть дополнен другими, уже известными в технике, стадиями технологического процесса.

В ходе исследований, проводимых с целью поиска подходящих условий изготовления предложенного люминофора, было также обнаружено, что предпочтительные свойства электролюминофоров могут достигаться независимо от температуры высокотемпературного прокаливания, выбранный диапазон которого составляет от 800°C до 1300°C . Это также означает, что они формируются независимо от кристаллической решетки матрицы ZnS - в большинстве случаев кубической и/или гексагональной. Из литературы известно, что ZnS при температуре ниже 1020°C кристаллизуется исключительно с образованием кубической решетки, в то время как при более высокой температуре образуются гексагональные решетки или, в зависимости от режима охлаждения, комбинации гексагональных и кубических решеток кристаллов или кристаллитов.

Изготавливаемый описанным способом люминофор в целом имеет хорошо деагломерированные частицы со средним размером зерна примерно 2-20 мкм. Гранулометрический состав можно регулировать, изменяя условия приготовления. Средний размер зерен предложенного в изобретении электролюминофора не

ограничивается вышеуказанным диапазоном, который является ориентировочным.

Люминофор согласно изобретению отличается предложенным в изобретении способом его изготовления, а также описанным специфическим составом люминофора.

Другим предметом изобретения является цинк-сульфидный люминофор, который
5 изготавливается предложенным в изобретении способом.

Такой люминофор предпочтительно изготавливать с применением предпочтительных вариантов осуществления способа согласно изобретению. Этот цинк-сульфидный люминофор обладает, в частности, описанными выше признаками предложенного в изобретении люминофора. Преимуществом такого цинк-сульфидного люминофора
10 является описанный выше признак: Cu выступает в роли активатора, а М и Х- в роли соактиваторов, причем за счет Cu, а также М и Х в цинк-сульфидном люминофоре образуются два различных активируемых центра излучения.

Предложенный в изобретении элемент защиты охватывает одну или несколько форм исполнения предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора.

Предложенный в изобретении защищенный и/или ценный документ может представлять собой, например, банкноту, заграничный паспорт, удостоверение личности, водительское удостоверение или почтовую марку. Он имеет элемент защиты, который охватывает одну или несколько форм исполнения предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора. Элемент защиты может наноситься на защищенный документ
20 или внедряться в его структуру различными способами, предпочтительно при помощи подходящих технологий печати, таких как глубокая, офсетная и трафаретная печать.

Предпочтительно в защищенном или ценном документе, предложенных в изобретении, помимо цинк-сульфидного люминофора согласно изобретению дополнительно размещать элементы вытеснения поля. Данные электропроводящие
25 элементы электрически изолированы внутри защищенного документа и отличаются высокой диэлектрической проницаемостью. Предпочтительно располагать их в непосредственной близости от частиц цинк-сульфидного люминофора. Элементы вытеснения поля предпочтительно состоят из частиц таких металлов, как железо (Fe), медь (Cu), алюминий (Al) и/или серебро (Ag), либо также из прозрачных, оптически
30 изменяющихся многослойных эффектных пигментов. Элементы вытеснения поля служат для повышения локальной напряженности электрического поля, которое воздействует на цинк-сульфидный люминофор.

Другим предметом изобретения является способ обнаружения и/или установления подлинности элемента защиты с люминофором в защищенном или ценном документе.
35 Предпочтительно использовать данный способ для обнаружения и/или установления подлинности предложенного в изобретении люминофора, а именно созданного с его помощью элемента защиты в соответствующем защищенном документе.

В ходе одного из этапов данного способа электрическое поле возбуждает люминофор, который тем самым становится электролюминофором. При этом проверяют,
40 наблюдается ли электролюминесценция в синем и/или зеленом участке видимого спектра, возникающая в люминофоре вследствие возбуждения электрическим полем. Предпочтительно вызывать возбуждение с помощью высокочастотного поля высокого напряжения, которое направляется на люминофор, обеспечивая надежное стационарное и предпочтительно высокоскоростное обнаружение принимаемых люминесцентных
45 сигналов.

Другой этап предложенного в изобретении способа заключается в возбуждении люминофора путем облучения его УФ-лучами с диапазоном волн 345-370 нм. При этом проверяют, наблюдается ли фотолюминесценция в синем участке видимого спектра,

возникающая в люминофоре вследствие возбуждения его УФ-лучами в диапазоне 345-370 нм.

В ходе еще одного этапа предложенного в изобретении способа люминофор возбуждается под действием облучения УФ-лучами с диапазоном волн 310-335 нм. При этом проверяют, наблюдается ли фотолюминесценция в зеленом участке видимого спектра, возникающая в люминофоре вследствие возбуждения его УФ-лучами в диапазоне 310-335 нм.

Если с помощью указанного способа необходимо проверить предложенный в изобретении люминофор или соответствующий элемент защиты с высокой степенью надежности (выше 3-го уровня), то проверяют и верифицируют все три вида возникающего излучения. В частности, помимо электролюминесценции предложенного в изобретении люминофора проверяют, обнаруживается ли независимое от электролюминесценции изменение цвета фотолюминесценции, возбуждаемой коротко- или длинноволновыми УФ-лучами. Описанные виды возбуждения и обнаружения могут осуществляться одновременно, последовательно или в качестве альтернативы друг для друга.

В измененной форме исполнения отказываются от возбуждения электролюминесценции элемента защиты 3-го уровня и проверяют только элемент защиты 2-го уровня, основанный на изменении цвета, испускаемого вследствие фотолюминесценции, которая возникает при возбуждении УФ-лучами с переменной длиной волны. В этом случае возбуждение и обнаружение также могут осуществляться как отдельно в пространственном и временном отношении, так и одновременно в компактной аппаратуре.

Обнаруживать и/или удостоверить подлинность элемента защиты на защищенном документе предпочтительно при испускании электролюминесценции в синем и/или зеленом участке видимого спектра, фотолюминесценции в синем участке видимого спектра и фотолюминесценции в зеленом участке видимого спектра. Другое условие для этого заключается в том, чтобы фотолюминесценция испускалась в синем участке видимого спектра исключительно во время возбуждения люминофора УФ-лучами с диапазоном волн 345-370 нм, а фотолюминесценция в зеленом участке видимого спектра - исключительно во время возбуждения люминофора УФ-лучами с диапазоном волн 310-335 нм.

Другие детали и преимущества изобретения поясняются нижеследующими примерами исполнения и рисунками. На рисунках изображены:

Фиг. 1. Спектры излучения первой общей формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Фиг. 2. Спектры излучения второй общей формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Фиг. 3 Спектры излучения первой предпочтительной формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Фиг. 4. Спектры излучения второй предпочтительной формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Фиг. 5. Спектры излучения третьей предпочтительной формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Фиг. 6. Спектры излучения четвертой предпочтительной формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Фиг. 7. Спектры излучения пятой предпочтительной формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Фиг. 8: Спектры излучения шестой предпочтительной формы исполнения предложенного в изобретении люминофора.

Из фиг. 1 следует, что в случае выбранного здесь состава люминофора и использованных условий изготовления для электролюминесценции 01 первой общей формы исполнения предложенного в изобретении люминофора и для фотолюминесценции 02, возбуждаемой лучами с длиной волны 365 нм, были получены практически идентичные спектры излучения. Люминофор как при электролюминесценции, так и при возбуждении ультрафиолетом А, излучает синий свет в широком диапазоне с максимальной длиной волны $\lambda_{\max}$ около 450 нм. Если люминофор возбуждается УФ-лучами диапазона В (ультрафиолетом В) с длиной волны 313 нм, то он излучает зеленый свет 03 с максимальной длиной волны около 520 нм. Другими словами, фотолюминесценция 02, 03 характеризуется значительным цветовым сдвигом, который составляет около 70 нм, если принять за основу расстояние между максимальными длинами волн.

На фиг. 2 изображены соответствующие спектры излучения 11, 12, 13 для другой общей формы исполнения предложенного в изобретении люминофора. В этом случае аналогично наблюдается значительный цветовой сдвиг между фотолюминесценцией 12 под действием ультрафиолета А и фотолюминесценцией 13 под действием ультрафиолета В у предложенного в изобретении электролюминофора: вышеуказанный критерий составляет около 50 нм. С другой стороны, следует отметить, что при выбранной здесь форме исполнения предложенного в изобретении люминофора между спектром излучения 11 (электролюминесценция) и спектром излучения 12 при возбуждении волной 365 нм также наблюдается спектральный сдвиг в сторону увеличения длины волны.

Предложенный в изобретении цинк-сульфидный люминофор, наряду с известными из уровня техники электролюминесцирующими пигментами, а предпочтительно вместо них, может использоваться для защиты от подделки в качестве элемента защиты в защищенных и ценных документах, таких как банкноты, заграничные паспорта, удостоверения личности, водительские удостоверения, идентификационные карты, пропуска, медицинские карты, почтовые марки, банковские (в том числе кредитные) карты, чип-карты, билеты и этикетки. Для этого люминофор наносят на поверхность или внедряют в матрицу материалов защищенного документа при помощи подходящих технологий печати, таких как флексографская, глубокая, офсетная и трафаретная печать. Чтобы усилить интенсивность электролюминесценции, предложенный в изобретении электролюминофор также могут смешивать с описанными выше элементами вытеснения поля. В этом случае выбор подходящей технологии печати зависит, в частности, от заданного гранулометрического состава предложенного в изобретении электролюминофора и добавленных элементов вытеснения поля.

Выделение признака 3-го уровня у элемента защиты, основанного на предложенном в изобретении люминофоре, осуществляется путем возбуждения частиц люминофора высокочастотным переменным электрическим полем высокого напряжения.

Однако решающее преимущество предложенного в изобретении люминофора и основанного на нем предложенного в изобретении элемента защиты состоит в том, что они помимо специфической электролюминесцентной характеристики обладают как минимум еще одним исключительным свойством люминофора 2-го уровня, которое может использоваться для проверки подлинности соответствующих защищенных или ценных документов, дополнительно или в качестве альтернативы феномену электролюминесценции. Это касается описанного выше характерного изменения цвета

фотолюминесценции для предложенного в изобретении люминофора при изменении условий УФ-возбуждения.

Если, как в предпочтительной форме исполнения предложенного в изобретении люминофора, элемента защиты и соответствующего защищенного или ценного документа, для повышения локальной напряженности возбуждающего электрического поля и - вследствие этого - интенсивности сигнала возникающей в элементе защиты электролюминесценции в дополнение к электролюминесцентным люминофорам применяются так называемые элементы вытеснения поля в виде электропроводящих оптически изменяющихся эффектных пигментов, то такой элемент помимо признаков 3-го и 2-го уровней может также обладать соответствующим признаком 1-го уровня. Оптический эффект этих пигментов, а именно заметное для наблюдателя изменение цвета в зависимости от угла освещения и зрения, может использоваться в качестве дополнительного элемента защиты при проверке подлинности.

Итак, описанные особенности предложенного в изобретении люминофора обеспечивают создание люминесцирующих элементов защиты, которые обладают свойствами подлинности и которые можно соотнести со всеми классифицированными различными уровнями безопасности. Это позволяет, с одной стороны, повысить степень уникальности соответствующих элементов защиты, и, с другой стороны, расширить возможности оптимизации расходов на проверку подлинности документов.

Характерные для предложенного в изобретении люминофора, значимые сдвиги излучения, возникающего в видимой области спектра при возбуждении ультрафиолетом А или В, можно легко обнаружить и надежно идентифицировать. Для этого специалисты используют знания в области оптической спектроскопии.

Так, люминофор, предложенный в изобретении, можно возбудить УФ-лучами с различным волновым диапазоном, например, с помощью ламп UV-LED, которые работают в стационарном или пульсирующем режиме, или УФ-люминесцентных ламп, предпочтительно с холодным катодом.

Для регистрации люминесценции, возникающей при различных условиях возбуждения, могут применяться, например, подходящие видеокамеры, фотодиоды (при необходимости в комбинации с оптическими светофильтрами), однострочные ПЗС-датчики или подходящие спектрофотометры.

Синтез предложенного в изобретении люминофора иллюстрирован ниже с помощью примеров.

Пример 1

Интенсивно перемешивают 1 742,6 г ZnS, 2,3948 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 4,352 г BiI_3 , 2,614 г AlF_3 и 52,275 г S. Для этого подходят все известные виды смесителей, например V-образные смесители, барабанные смесители, шаровые смесители. Шихту засыпают в чашки из плавленого кварца и накрывают графитовой чашкой, содержащей 1,74 г активированного угля; тигель закрывают крышкой из плавленого кварца. Реакция протекает в камерной печи в атмосфере из 5% H_2 и 95% N_2 при температуре 1000°C в течение 3 ч.

После многократного промывания горячей водой и деагломерации с помощью керамических шариков и интенсификатора помола - холинового основания - материал в течение нескольких часов обрабатывают соляной кислотой в концентрации 32%. Во вновь промытый люминофор добавляют 0,1 г Cu на каждый килограмм люминофора, сушат его и затем отжигают в течение 2 ч при температуре около 500°C. После этого люминофор обрабатывают азотной кислотой, разбавленной в пропорции 1:10, повторно

промывают водой, сушат, отжигают при температуре 300°C и окончательно просеивают. Итоговый образец предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора имеет следующую химическую формулу, получаемую при помощи стандартного метода измерения:

5 ZnS: Cu_{0,00069}Al_{0,00174}Bi_{0,00041}I_{0,00124}F_{0,00522}. На фиг. 3 изображены спектры излучения данного примера предложенного в изобретении люминофора, а именно спектр излучения 21 - электролюминесценция, спектр излучения 22 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета А и спектр излучения 23 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета В.

10 Пример 2

Интенсивно перемешивают 11 592 г ZnS, 33,526 г CuSO₄*5H₂O, 4,032 г BiI₃, 36,596 г AlF₃ и 365,925 г S аналогично примеру 1. Каждую 1/6 шихты засыпают в чашку из плавленного кварца и накрывают ее графитовой чашкой, содержащей 12 г активированного угля на каждый килограмм люминофора; тигель закрывают крышкой
15 из плавленного кварца. Реакция протекает в конвейерной печи в атмосфере из 5% H₂ и 95% N₂ при температуре от 850°C до 1000°C в течение 3 ч. После многократного промывания горячей водой и деагломерации с помощью керамических шариков и интенсификатора помола - калийного жидкого стекла - материал в течение нескольких часов обрабатывают соляной кислотой в концентрации 32%. Во вновь промытый люминофор добавляют 0,15 г Cu на каждый килограмм люминофора, сушат его и затем отжигают в течение 2 ч при температуре около 500°C. После этого люминофор обрабатывают азотной кислотой, разбавленной в пропорции 1:10, повторно промывают водой, сушат, отжигают при 300°C и окончательно просеивают. Итоговый образец
20 предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора имеет следующую химическую формулу, получаемую при помощи стандартного метода измерения:

ZnS: Cu_{0,00128}Al_{0,00366}Bi_{0,000058}I_{0,00017}F_{0,01099}. На фиг. 4 изображены спектры излучения данного примера предложенного в изобретении люминофора, а именно спектр излучения 31 - электролюминесценция, спектр излучения 32 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета А и спектр излучения 33 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета В.
30

Пример 3

Интенсивно перемешивают 11 592 г ZnS, 33,526 г CuSO₄*5H₂O, 4,269 г BiI₃, 6,2 г AlCl₃, 69,552 г MgAl₂O₄, 10 г BaI₂, 30 г NaI, 30 г NH₄Br и 365,925 г S аналогично примеру 1,
35 обращая особое внимание на отсутствие влаги.

Каждую 1/6 шихты засыпают в чашку из плавленного кварца и накрывают ее графитовой чашкой, содержащей 12 г активированного угля на каждый килограмм люминофора; тигель закрывают крышкой из плавленного кварца. Реакция протекает в конвейерной печи в атмосфере из 1,5% H₂ и 98,5% N₂ при температуре от 850°C до
40 1100°C в течение 3 ч. После многократного промывания горячей водой и деагломерации с помощью керамических шариков и интенсификатора помола - раствора пирофосфата - материал в течение нескольких часов обрабатывают соляной кислотой в концентрации 32%. Во вновь промытый люминофор добавляют 0,1 г Cu на каждый килограмм люминофора, сушат его и затем отжигают в течение 2 ч при температуре около 500°C.

После этого люминофор обрабатывают азотной кислотой, разбавленной в пропорции 1:10, повторно промывают водой, сушат, отжигают при температуре 300°C и окончательно просеивают.

Итоговый образец предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора имеет следующую химическую формулу, получаемую при помощи стандартного метода измерения:

$\text{ZnS: Cu}_{0,00127}\text{Al}_{0,0086}\text{Bi}_{0,00006}\text{I}_{0,00229}\text{Cl}_{0,00177}\text{Br}_{0,00257}$. На фиг. 5 изображены спектры излучения данного примера предложенного в изобретении люминофора, а именно спектр излучения 41 - электролюминесценция, спектр излучения 42 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета А и спектр излучения 43 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета В.

Пример 4

Интенсивно перемешивают 3 325,13 г ZnS, 9,1456 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 6,62 г AgNO_3 , 8,704 г InBr_3 , 10,455 г AlF_3 и 104,55 г S аналогично примеру 1. Каждую 1/2 шихты засыпают в чашку из плавленного кварца; на шихту ставят лодочку из оксида алюминия с 18 г активированного угля на каждый килограмм люминофора. Тигель закрывают крышкой из плавленного кварца. Реакция протекает в конвейерной печи в атмосфере из 1,5% H_2 и 98,5% N_2 при температуре 1150°C в течение 3 ч. После многократного промывания горячей водой и деагломерации с помощью керамических шариков и интенсификатора помола - раствора пирофосфата - материал в течение нескольких часов обрабатывают соляной кислотой в концентрации 32%. Во вновь промытый люминофор добавляют 0,1 г Си на каждый килограмм люминофора, сушат его и затем отжигают в течение 2 ч при температуре около 500°C. После этого люминофор обрабатывают азотной кислотой, разбавленной в пропорции 1:10, повторно промывают водой, сушат, отжигают при температуре 300°C и окончательно просеивают. Итоговый образец предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора имеет следующую химическую формулу, получаемую при помощи стандартного метода измерения:

$\text{ZnS: Cu}_{0,00122}\text{Ag}_{0,00144}\text{Al}_{0,00364}\text{In}_{0,00072}\text{Br}_{0,00216}\text{F}_{0,0109}$. На фиг. 6 изображены спектры излучения данного примера предложенного в изобретении люминофора, а именно спектр излучения 51 - электролюминесценция, спектр излучения 52 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета А и спектр излучения 53 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета В.

Пример 5

Интенсивно перемешивают 3 325,13 г ZnS, 9,1456 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 8,704 г BiI_3 , 10,455 г AlF_3 и 104,55 г S аналогично примеру 1. Шихту засыпают в чашки из плавленного кварца и покрывают графитовой чашкой, содержащей 22 г активированного угля на каждый килограмм люминофора; тигель закрывают крышкой из плавленного кварца. Реакция протекает в конвейерной печи на воздухе при температуре от 1000°C до 1100°C в течение 3 ч.

После многократного промывания горячей водой и деагломерации с помощью керамических шариков и интенсификатора помола - холинового основания - материал еще раз промывают. После сушки материал окончательно просеивают. Последующее добавление Си не производится. Итоговый образец предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора имеет следующую химическую формулу, получаемую при помощи стандартного метода измерения: $\text{ZnS: Cu}_{0,00122}\text{Al}_{0,003649}\text{Bi}_{0,00043}\text{I}_{0,00129}\text{F}_{0,0109}$.

На фиг. 7 изображены спектры излучения данного примера предложенного в изобретении люминофора, а именно спектр излучения 61 - электролюминесценция, спектр излучения 62 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета А и спектр излучения 63 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета В.

Пример 6

Интенсивно перемешивают 3 325,13 г ZnS, 8,5 г CuSO₄*5H₂O, 2,1 г Na₃[AuCl₄], 6,225 г NaBr, 8,704 г BaI₂, 1,98 г GaF₃, 8,55 г AlF₃ и 104,55 г S аналогично примеру 1. Смесь засыпают в чашки из плавленого кварца и накрывают графитовой чашкой; тигель закрывают крышкой из плавленого кварца. Реакция протекает в конвейерной печи в атмосфере из 5% H₂ и 95% N₂ при температуре 1000°C в течение 3 ч. После многократного промывания горячей водой и деагломерации с помощью керамических шариков и интенсификатора помола - холинового основания - материал в течение нескольких часов обрабатывают соляной кислотой в концентрации 32%. Во вновь промытый люминофор добавляют 0,1 г Cu на каждый килограмм люминофора, сушат его и затем отжигают в течение 2 ч при температуре около 500°C. После этого люминофор обрабатывают азотной кислотой, разбавленной в пропорции 1:10, повторно промывают водой, сушат, отжигают при температуре 300°C и окончательно просеивают. Итоговый образец предложенного в изобретении цинк-сульфидного люминофора имеет следующую химическую формулу, получаемую при помощи стандартного метода измерения:

ZnS: Cu_{0,001151}Au_{0,000151}Al_{0,00298}Ga_{0,000458}I_{0,0013}F_{0,00895}Br_{0,00177}. На фиг. 8 изображены спектры излучения данного примера предложенного в изобретении люминофора, а именно спектр излучения 71 - электролюминесценция, спектр излучения 72 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета А и спектр излучения 73 - фотолюминесценция под действием ультрафиолета В.

Список условных обозначений

01 - Спектр излучения электролюминесценции

02 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

03 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

11 - Спектр излучения электролюминесценции

12 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

13 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

21 - Спектр излучения электролюминесценции

22 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

23 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

31 - Спектр излучения электролюминесценции

32 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

33 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

41 - Спектр излучения электролюминесценции

42 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

43 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

51 - Спектр излучения электролюминесценции

52 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

53 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

61 - Спектр излучения электролюминесценции

62 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

63 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

71 - Спектр излучения электролюминесценции

72 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом А

73 - Спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетом В

(57) Формула изобретения

1. Цинк-сульфидный люминофор, который при возбуждении электрическим полем испускает излучение в синем участке видимого спектра, при возбуждении УФ-лучами с длиной волны 345-370 нм - излучение в синем участке видимого спектра, а при возбуждении УФ-лучами с длиной волны 310-335 нм - излучение в зеленом участке видимого спектра, при этом излучение при возбуждении УФ-лучами с диапазоном волн 345-370 нм отличается от излучения при возбуждении УФ-лучами с диапазоном волн 310-335 нм; люминофор при этом имеет следующую общую химическую формулу:

$\text{ZnS: A}_a, \text{M}_b, \text{X}_c$, где:

• $\text{A}=\text{Cu}$, которая может быть пропорционально заменена серебром (Ag) и/или золотом (Au);

• $\text{M}=\text{Al}$, который может быть пропорционально заменен Bi, Ga и/или In;

• X = один или несколько галогенидов из группы, включающей F, Cl, Br и I;

• $0 < (a+b+c) < 0,12$;

• $0,0001 < a < 0,008$;

• $0,6 \cdot a < b < 4 \cdot a$ и

• $2 \cdot b < c < 4 \cdot b$,

причем Cu выступает в роли активатора, а M и X - в роли соактиваторов, причем, благодаря Cu, а также M и X, в цинк-сульфидном люминофоре образуются два различных активируемых центра излучения.

2. Цинк-сульфидный люминофор по п. 1, отличающийся тем, что он выполнен в порошковой форме и имеет средний размер зерна 2-20 мкм.

3. Способ изготовления цинк-сульфидного люминофора по п. 1 подразумевает следующие этапы:

- приготовление шихты, которая как минимум состоит из:

• ZnS ;

• соединения с содержанием Cu;

• соединения с содержанием галогена X, причем X выбирают из группы, включающей элементы F, Cl, Br и I;

- соединения с содержанием Al;

- прокаливание шихты при температуре от 800°C до 1300°C, в ходе которого протекают реакции с образованием цинк-сульфидного люминофора, причем прокаливание осуществляется в присутствии активированного угля;

- охлаждение прокаленной шихты;

- промывка и при необходимости измельчение и просеивание полученного цинк-сульфидного люминофора.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что охлажденный цинк-сульфидный люминофор вначале представляет собой полуфабрикат и впоследствии выполняются другие стадии процесса:

- травление полуфабриката минеральной кислотой;

- дополнительное добавление Cu в полуфабрикат;

- сушка полуфабриката, в который добавлена медь;

- отжиг высушенного полуфабриката при температуре от 200°C до 600°C;

- обработка отожденного полуфабриката разбавленной минеральной кислотой;

- промывка и сушка полуфабриката;

- отжиг полуфабриката при температуре от 200°C до 500°C, в ходе которого получают готовый цинк-сульфидный люминофор.

5. Способ по п. 3 или 4, отличающийся тем, что в качестве дополнительного компонента подготавливается элементарная сера, которую смешивают с остальными

подготовленными компонентами.

6. Способ по любому из пп. 3, 4, отличающийся тем, что прокаливание шихты осуществляется на неподвижном воздухе.

7. Способ по любому из пп. 3, 4, отличающийся тем, что прокаливание шихты
5 осуществляется в атмосфере из N_2 и H_2 с содержанием водорода 1% и 6%.

8. Элемент защиты, включающий цинк-сульфидный люминофор в соответствии с п.
1.

9. Защищенный или ценный документ с элементом защиты, включающий цинк-
сульфидный люминофор в соответствии с п. 1.

10. Способ обнаружения и/или удостоверения подлинности элемента защиты,
10 включающего люминофор в соответствии с п. 1, в защищенном или ценном документе, который состоит из следующих этапов:

а. возбуждение люминофора УФ-лучами с диапазоном волн 345-370 нм;

15 б. проверка на предмет того, наблюдается ли излучение в синем участке видимого спектра, возникающее в люминофоре под воздействием УФ-лучей с длиной волны 345-
370 нм;

с. возбуждение люминофора УФ-лучами с диапазоном волн 310-335 нм;

20 д. проверка на предмет того, наблюдается ли излучение в зеленом участке видимого спектра, возникающее в люминофоре под воздействием УФ-лучами с длиной волны
310-335 нм;

е. возбуждение люминофора электрическим полем;

ф. проверка на предмет того, возникает ли вследствие возбуждения электрическим
полем излучение в синем участке видимого спектра.

25 11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в каждом случае генерируется подтверждающий сигнал, если в ходе выполнения одного из этапов проверки b, d и/или
f обнаруживается соответствующее излучение.

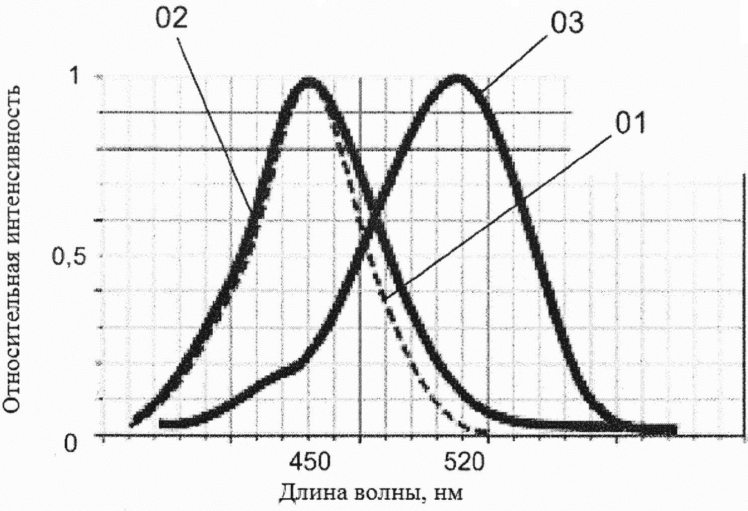
12. Способ по п. 10, отличающийся тем, что выдается подтверждающий сигнал 2-го
уровня, если на этапе проверки b и d обнаруживается проверенное излучение, и выдается
30 подтверждающий сигнал 3-го уровня, если на этапах проверки b, d и f обнаруживается
проверенное излучение.

35

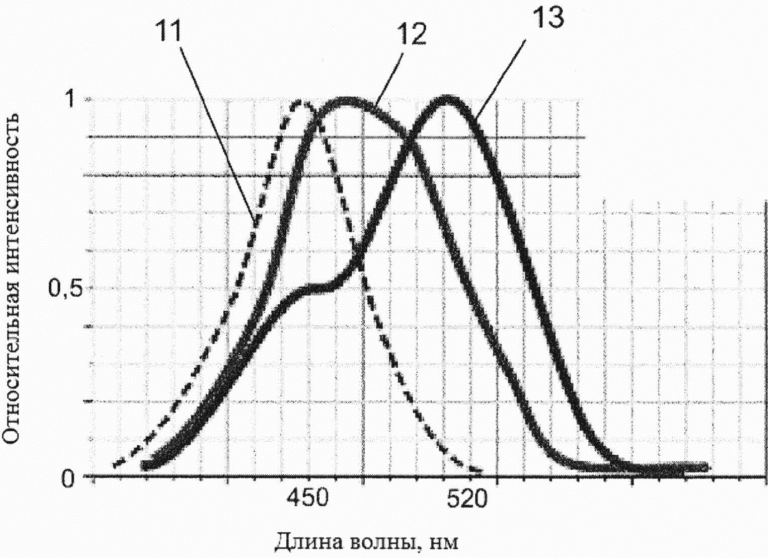
40

45

1



Фиг. 1



Фиг. 2

2

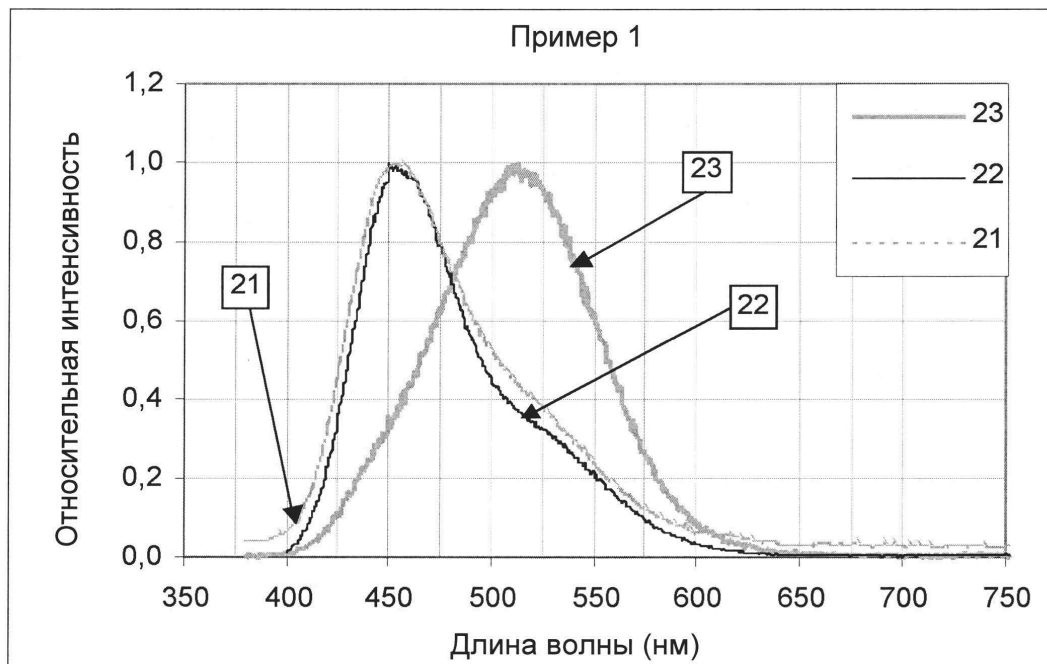


Рис. 3

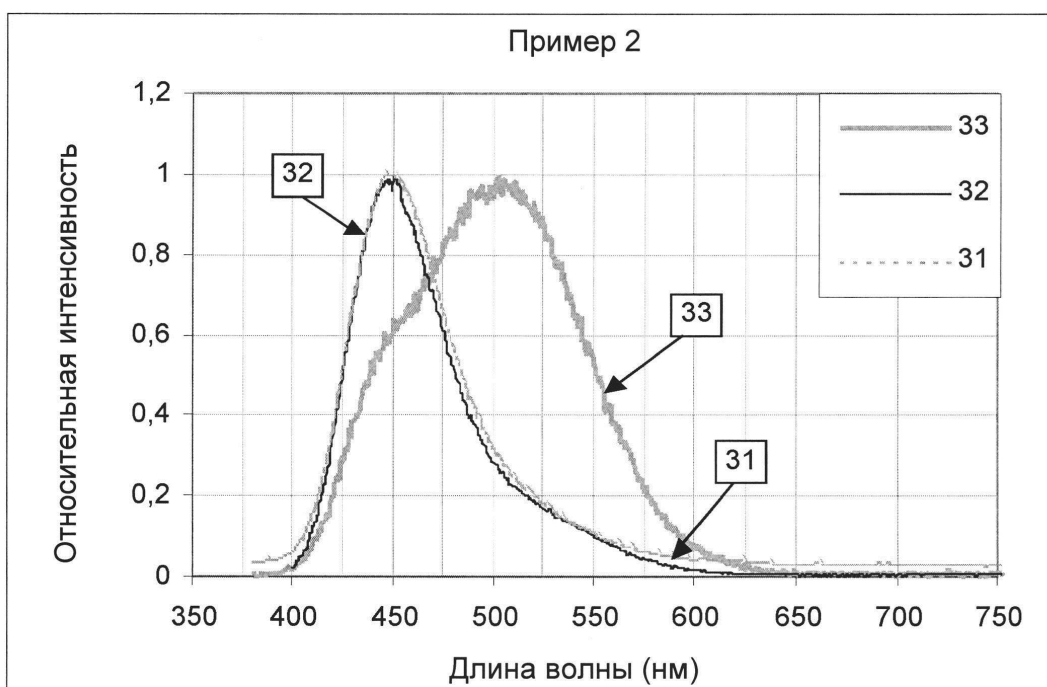


Рис. 4

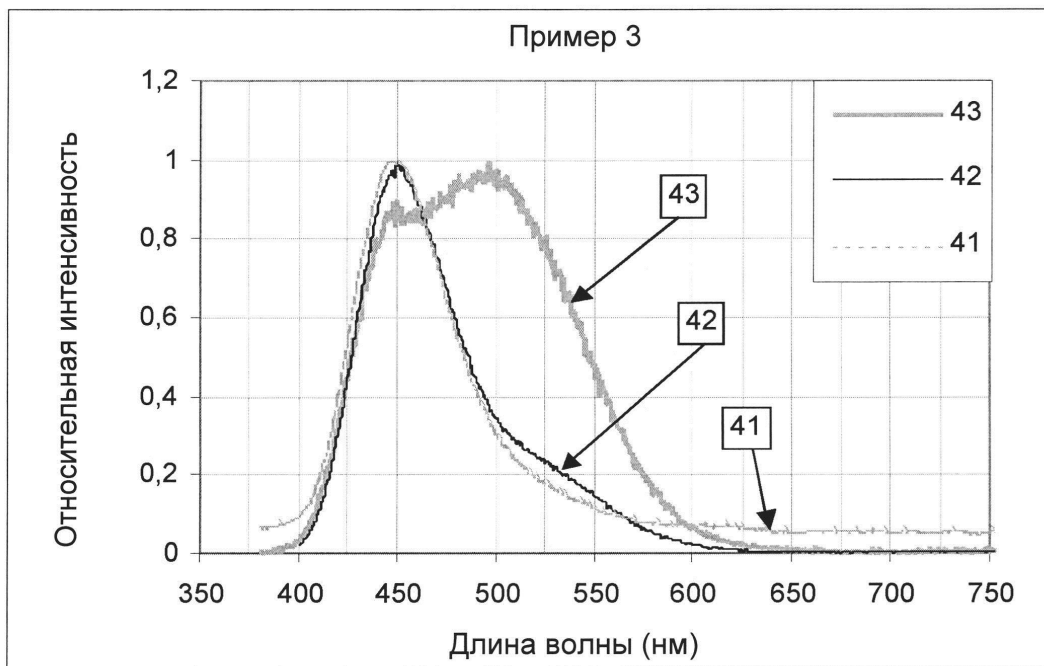


Рис. 5

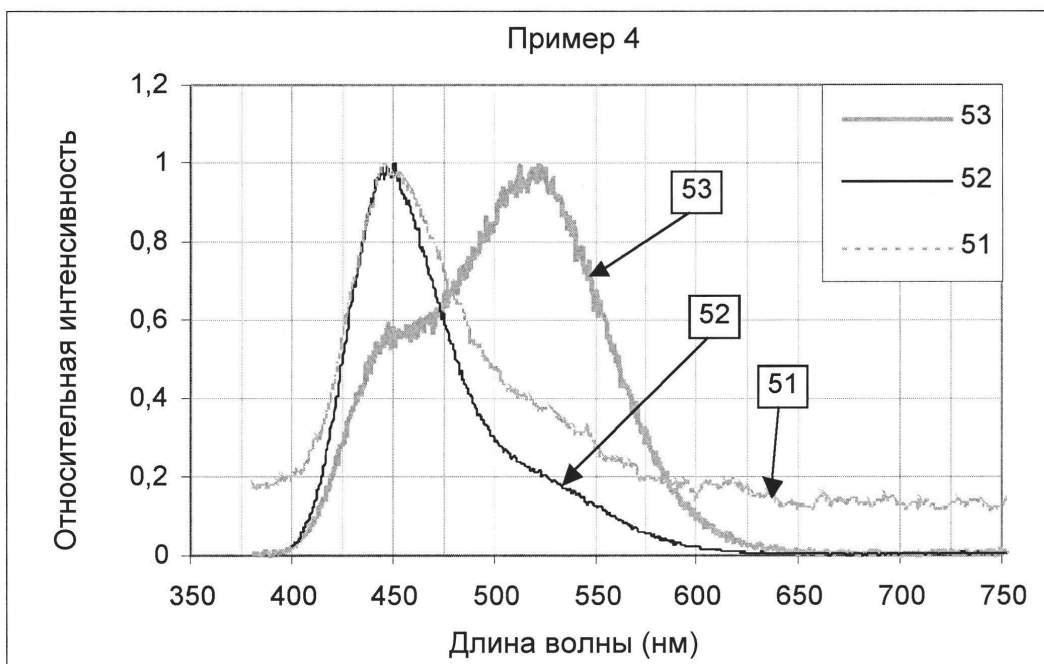


Рис. 6

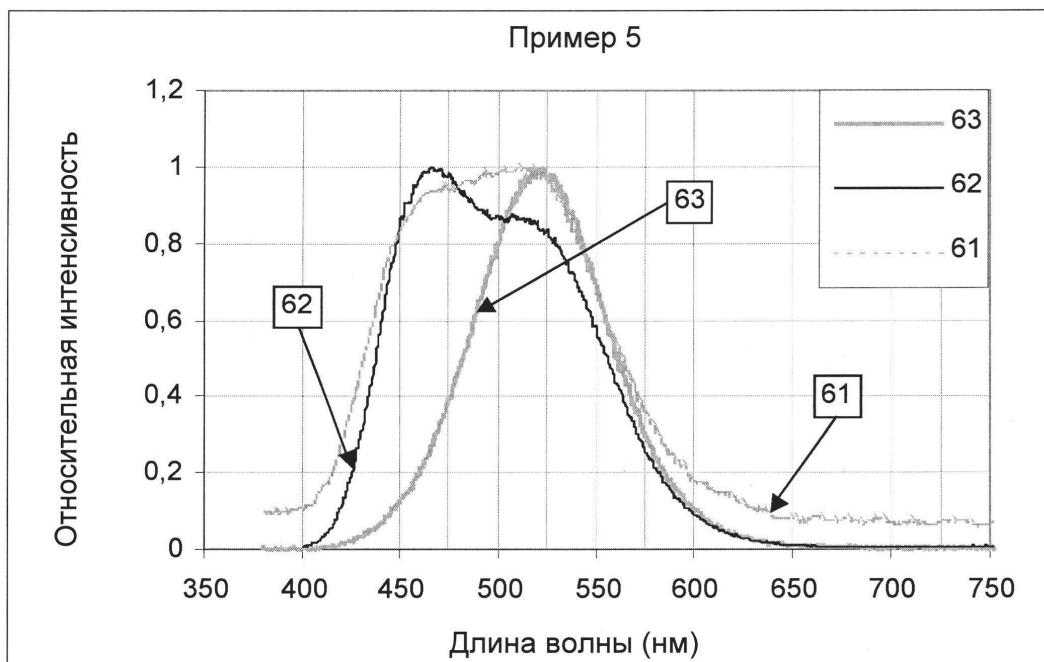


Рис. 7

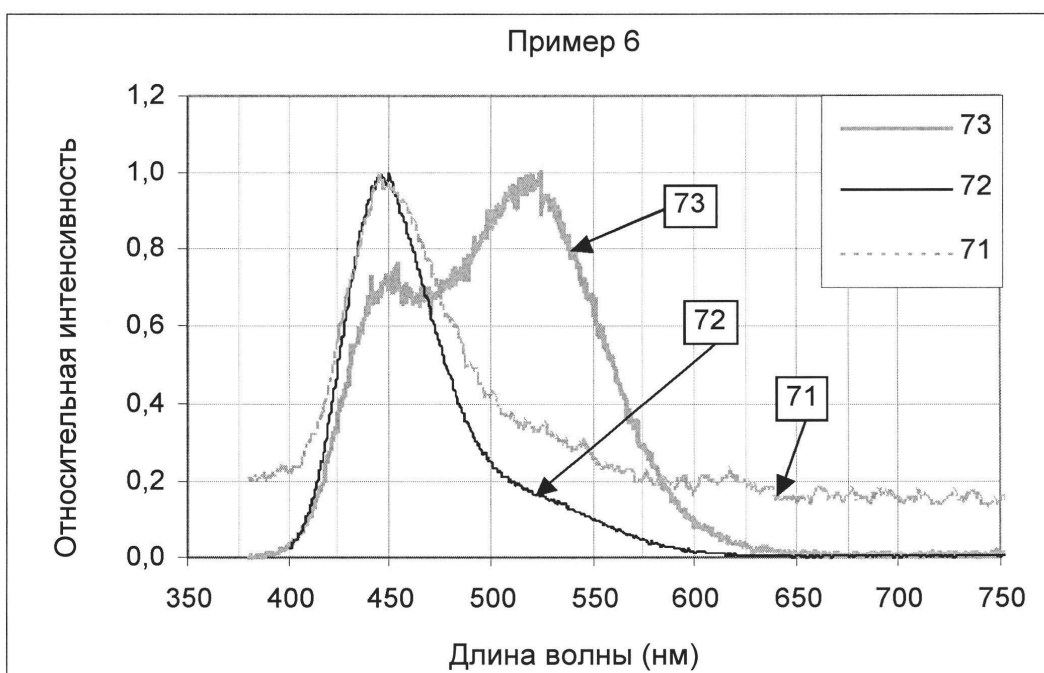


Рис. 8