



(11) **EP 1 182 048 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
21.01.2009 Bulletin 2009/04

(51) Int Cl.:
B41M 3/14 ^(2006.01) **G07D 7/12** ^(2006.01)
B42D 15/00 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **01402196.8**

(22) Date de dépôt: **20.08.2001**

(54) **Procédé d'authentification de documents sensibles**

Verfahren zur Authentifizierung von empfindlichen Dokumenten

Method for authentication of sensitive documents

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorité: **21.08.2000 FR 0010745**

(43) Date de publication de la demande:
27.02.2002 Bulletin 2002/09

(60) Demande divisionnaire:
08170832.3

(73) Titulaire: **BANQUE DE FRANCE
75001 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Grimal, Jean-Michel
63130 Royat (FR)**
• **Boulon, Georges
69005 Lyon (FR)**
• **Perron, Maurice
78229 Viroflay (FR)**

(74) Mandataire: **Texier, Christian et al
Cabinet Régimbeau
20, rue de Chazelles
75847 Paris Cedex 17 (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 066 854 WO-A-00/46742
WO-A-98/36376 DE-A- 19 804 024
FR-A- 2 556 867 US-A- 4 146 792
US-A- 5 903 340

- **MARLOW F ET AL: "DOPED MESOPOROUS SILICA FIBERS: A NEW LASER MATERIAL" ADVANCED MATERIALS,DE,VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, vol. 11, no. 8, 2 juin 1999 (1999-06-02), pages 632-636, XP000850854 ISSN: 0935-9648**
- **MCGEHEE M D ET AL: "NARROW BANDWIDTH LUMINESCENCE FROM BLENDS WITH ENERGY TRANSFER FROM SEMICONDUCTING CONJUGATED POLYMERS TO EUROPIUM COMPLEXES" ADVANCED MATERIALS,VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM,DE, vol. 11, no. 16, 10 novembre 1999 (1999-11-10), pages 1349-1354, XP000875152 ISSN: 0935-9648**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 182 048 B1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'authentification de documents sensibles tels que des documents fiduciaires, ainsi que des documents et des moyens pour mettre en oeuvre un tel procédé.

[0002] On connaît de nombreux moyens pour sécuriser et authentifier des documents sensibles.

[0003] De tels moyens peuvent autoriser une authentification d'un document par tout utilisateur ; c'est le cas des moyens d'authentification dits « grand public », qui ne nécessitent aucune machine ou dispositif complexe pour permettre l'authentification du document.

[0004] Il est ainsi connu d'intégrer dans des billets de banque des fils de sécurité ou des filigranes, ou encore des substances luminescentes produisant une émission de lumière particulière lorsque le billet est exposé à un rayonnement d'excitation donné (provenant d'une lampe à ultra-violet par exemple).

[0005] Il est également connu de prévoir des signes de sécurité non lisibles par le grand public ; la détection de ces signes nécessite la mise en oeuvre d'une machine particulière, telle qu'un détecteur magnétique par exemple.

[0006] Les signes de ce dernier type constituent un niveau de sécurité supérieur, car ils ne sont pas directement accessibles au grand public.

[0007] Et de très nombreux signes de sécurité - grand public ou non - utilisent des propriétés optiques. En effet les propriétés optiques sont aisément perceptibles à l'oeil humain, ou à des capteurs adaptés.

[0008] Généralement, ces signes optiques utilisent les propriétés de luminescence de substances adaptées qui, soumises à un rayonnement d'excitation donnée, produisent en retour une émission selon un spectre déterminé. Et l'authentification du document auquel ces substances sont intégrées se fait par comparaison du spectre de la réponse émise avec un spectre attendu, cette comparaison pouvant faire intervenir des machines électro-optiques ou non.

[0009] On connaît par ailleurs des tentatives pour réaliser un document comportant un codage réalisé à partir de substances luminescentes. Le document FR 1 471 367 divulgue un exemple d'une telle tentative.

[0010] Le fait de prévoir ainsi des substances luminescentes destinées non seulement à être détectées, mais également à former un code spécifique associé au document, devrait permettre d'augmenter significativement le niveau de sécurité du document.

[0011] Mais de telles tentatives ne permettent pas d'effectuer un codage efficace du document, en particulier à cause de la largeur importante des pics d'émission des substances utilisées ; il serait en effet nécessaire d'obtenir une réponse comportant des raies fines et distinctes pour réaliser un véritable codage.

[0012] Le document WO 98/36376 A1 décrit un procédé d'authentification d'un document auquel est intégré un signe de sécurité comprenant des couches incluant

des molécules de colorant et des molécules de cristaux liquides fonctionnant comme des sites de diffusion pour produire une émission laser lorsque les couches sont soumises à un rayonnement d'excitation laser.

[0013] Le document WO 00/46742 A1 décrit un procédé d'authentification d'un document auquel est intégré un signe de sécurité comprenant une structure guide telle que des fibres et un milieu amplificateur, tel qu'un colorant ou un ion de terres rares, aptes à produire une émission laser. Lorsque la structure est soumise à un rayonnement d'excitation laser, elle émet une réponse sous la forme de raies fines à des longueurs d'onde prédéterminées.

[0014] Le document US 5,903,340 décrit un procédé d'authentification d'un document auquel est intégré un signe de sécurité comprenant un milieu amplificateur, tel que des fibres, revêtues ou imprégnées avec un colorant ou un autre matériau apte à émettre de la lumière en combinaison avec des particules diffusantes. Lorsque la structure est soumise à un rayonnement d'excitation laser, elle émet une réponse caractéristique sous la forme de raies fines à des longueurs d'onde prédéterminées. Le document est déclaré authentique seulement si une émission laser est détectée.

[0015] Un but de l'invention est de permettre de réaliser un tel codage luminescent de documents sensibles.

[0016] Un autre but de l'invention est d'éviter en outre de recourir pour cela à des substances onéreuses à fabriquer et/ou à intégrer au document, afin de ne pas alourdir de manière excessive le prix de revient du document.

[0017] Afin d'atteindre ces buts, l'invention propose un procédé d'authentification de documents sensibles tels que des billets de banque conforme à l'une des revendications 1 ou 5. Le procédé comprend:

- L'intégration au document d'au moins une substance luminescente apte à émettre de la lumière selon un spectre fréquentiel de réponse déterminé lorsque la substance est exposée à un rayonnement lumineux d'excitation,
- L'exposition du document à un rayonnement lumineux d'excitation, et
- Le recueil de la réponse du document audit rayonnement d'excitation,
- le rayonnement d'excitation est un rayonnement laser,
- chaque spectre fréquentiel de réponse est essentiellement composé d'au moins une raie, et
- le procédé comporte également le codage de la réponse lumineuse du document au rayonnement d'excitation, et la comparaison de cette réponse à une réponse attendue mémorisée.

[0018] D'autres aspects du procédé selon l'invention sont les suivants :

- chaque raie du ou des spectre(s) de réponse a une

largeur à mi-hauteur inférieure à une valeur de l'ordre de 10nm,

- le codage est réalisé selon au moins une des manières suivantes :

- o codage spatial,
- o codage sur les fréquences de réponse,
- o codage en intensité de réponse.

- le rayonnement d'excitation laser est obtenu par un laser de type YAG présentant un pic d'émission vers 532 nm,
- au moins une substance luminescente comprend un milieu ne présentant pas d'effet laser,
- ledit milieu comprend un mélange de complexes d'Europium avec des polymères du type CN-PPP (poly(2-(6'-cyano-6'-méthyl-heptyloxy)-1,4-phénylène)),
- les ions d'Europium sont incorporés au polymère en synthétisant une famille de complexes d'Europium solubles avec des ligands $\square$ -dicétonates, et en dissolvant ces complexes dans un solvant en conjugaison avec le polymère,
- le niveau d'énergie de triplets du ligand est supérieur au niveau d'émission de l'Europium,
- le spectre d'émission du polymère et le spectre d'absorption du complexe se recouvrent au moins partiellement,
- au moins une substance luminescente comprend une matrice-hôte dopée avec au moins un ion de terres rares,
- le codage est obtenu par au moins une des manières suivantes :

- o en utilisant des dopants différents sur une même matrice,
- o et/ou en mettant en oeuvre un même ion dopant sur des matrices de caractéristiques différentes.

[0019] D'autres aspects, buts et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description suivante de formes préférées de réalisation de l'invention.

[0020] Dans un premier mode de réalisation qui ne fait pas partie de l'invention, on élabore un billet de banque en intégrant audit billet un marquage de sécurité réalisé à partir de fibres de silice dopées par un colorant laser.

[0021] De telles fibres dopées constituent un matériau dont les pores ont une taille de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms, constituant ainsi une structure mésoscopique, et sont ordonnés, de sorte que la structure formée par les pores est homogène.

[0022] Ces fibres peuvent être synthétisées par croissance spontanée de fibres dans une solution aqueuse dont la composition molaire est la suivante :

- 100 H₂O,
- 0.0246 CTAB (CTAB étant un agent de surface ca-

tionique, par exemple de formule CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br),

- 2.92 HCl,
- 0.00017 Rh6G (Rh6G étant un colorant cationique tel que la rhodamine).

5

[0023] Cette première solution aqueuse est ensuite agitée, puis on ajoute 0.05 mole de TBOS de formule (C₄H₉O)₄Si sans agiter la solution, de manière à recouvrir la surface d'une mince couche de TBOS.

10

[0024] Comme expliqué dans l'article de Marlow et al. « Doped mesoporous silica fibers : a new laser material » (Advanced Materials, 1999, 11, N°8), on observe au bout de deux jours une croissance spontanée des fibres de silice dopées par la rhodamine qui constitue un colorant laser.

15

[0025] On procède au bout d'environ cinq jours au prélèvement de ces fibres, puis à leur séchage.

[0026] Dans un mode de réalisation, le pourcentage en poids de colorant dans les fibres est ainsi de l'ordre de 15%.

20

[0027] Et on obtient de la sorte des fibres dont les caractéristiques physiques (dimensions, le diamètre de fibres obtenues selon ce procédé pouvant être de l'ordre de 22 angströms) et optiques (coefficient d'absorption et de biréfringence) sont homogènes ; ces fibres constituent des guides d'onde performants.

25

[0028] On peut ensuite intégrer ces fibres dans un billet de banque (ou tout document sensible) par tout moyen connu, par exemple en noyant les fibres dans la trame du papier, en constituant un fil de sécurité auquel sont intégrées des fibres dopées, et lui-même intégré à l'épaisseur du papier, en diluant ces fibres dans une encre ou un vernis d'impression du billet, etc.

30

[0029] Les fibres intégrées au billet constituent un signe de sécurité invisible à un observateur, mais reconnaissable par machine.

35

[0030] Plus précisément, on expose le billet auquel les fibres ont été intégrées au rayonnement d'une source laser.

40

[0031] L'énergie d'un tel rayonnement incident est concentrée dans une raie de fréquence très fine. Dans un mode préféré de réalisation de l'invention, le laser est de type Nd : YAG avec un pic d'émission à 532 nm, une fréquence de 10Hz.

45

[0032] En excitant les fibres dopées avec un tel rayonnement laser, on observe une réémission lumineuse de type laser par les fibres elles-mêmes, la rhodamine émettant selon un pic beaucoup plus marqué que dans le cas de l'exposition d'une simple solution de rhodamine au même rayonnement.

50

[0033] Cet effet laser résulte des réflexions internes des photons à l'intérieur des fibres dont ils sont prisonniers tout au long de leur trajet dans la fibre.

55

[0034] Et l'exploitation de cet effet laser, conjuguée à une exposition à un rayonnement d'excitation laser, permet d'obtenir des réponses de la part des fibres sous forme de raies extrêmement fines, la largeur caractéris-

tique de ces raies (largeur à demi-hauteur) étant inférieure à 10 nm.

[0035] Et on dispose les fibres dans le billet de manière à réaliser un codage.

Ce codage peut être réalisé selon une ou plusieurs des dimensions suivantes :

- codage spatial : les fibres sont intégrées en certains endroits choisis du billet, de manière à réaliser un code géométrique (code à barres par exemple, ou figure graphique prédéterminée),
- codage sur les fréquences de réponse : on intègre dans ce cas plusieurs types de fibres dans le billet, chaque fibre ayant un spectre de réponse différent pour une excitation laser donnée. On pourra pour cela constituer des fibres à partir de colorants laser différents, comprenant ou non la rhodamine. De la sorte, on obtient en illuminant le billet avec des flash laser une réponse lumineuse selon certaines raies discrètes d'émission qui correspondent aux longueurs d'onde des raies d'émission des différents colorants,
- codage en intensité par variation de la quantité de rhodamine (ou de tout colorant) que comprennent différentes fibres intégrées dans le même billet. Dans ce cas, les différences de concentration de colorant dans les différentes fibres entraînent des différences dans les intensités de réponse de ces différentes fibres, qui sont par ailleurs centrées sur la même longueur d'onde,

[0036] Un tel code est reconnu par lecture du signal lumineux émis par le billet, grâce à un ensemble de capteur adapté pour recueillir et quantifier la lumière émise par le billet en réponse à l'excitation du laser, selon les raies de fréquence attendues.

[0037] Un tel ensemble de capteur peut comprendre une série de miroirs séparateurs dont chacun dirige une partie de la lumière émise par le billet vers un capteur associé à une longueur d'onde spécifique (par exemple une diode photoélectrique en série derrière un filtre coloré), ou encore un capteur matriciel du type CCD.

[0038] Dans tous les cas, l'ensemble de capteur recueille la lumière émise par le billet et produit des signaux électriques qui traduisent la présence et l'intensité d'émission lumineuse :

- pour chaque intervalle de longueur d'onde d'un spectre de réponse qui englobe les raies d'émission des différentes substances intégrées au billet - et qui comprend donc typiquement le visible et/ou l'infrarouge ; chaque intervalle peut ainsi avoir une largeur de l'ordre de 5 à 10 nm,
- et pour chaque endroit du billet - l'ensemble de capteur ayant des moyens de repérage de sa position par rapport à la surface du billet, par exemple en utilisant une origine liée aux bords du billet ou à un signe-origine intégré au billet - la surface du billet

peut ainsi être divisée en parcelles dont les dimensions sont adaptées à la résolution de l'ensemble de capteur et aux contraintes de fabrication.

5 **[0039]** Pour reconnaître le code, une mémoire contenant la réponse attendue du billet est reliée à l'ensemble de capteur, et un comparateur compare le signal capté et le signal attendu.

10 **[0040]** La grande finesse des raies des spectres de réponse permet d'effectuer des codages efficaces, ce qui n'était pas réellement le cas avec les substances luminescentes à large spectre de réponse.

15 **[0041]** Il est également possible de substituer à la rhodamine d'autres matériaux dont la réponse à une excitation laser serait focalisée autour d'une raie discrète, ou d'un nombre fini de raies d'émission ; on pourra en particulier remplacer la rhodamine par des nanocristaux dopés par un ou plusieurs ions de terres rares, ou par des polymères conjugués.

20 **[0042]** Il est encore possible de remplacer dans le billet les fibres dopées par un dopage du papier ou d'une encre d'impression du papier avec des pigments constitués de l'assemblage d'éléments organiques semi-conducteurs à effet laser à l'état solide.

25 **[0043]** Dans ce deuxième mode de réalisation qui ne fait pas partie de l'invention et qui procure également un effet laser pour la réponse à un rayonnement incident, ce sont donc ces éléments organiques qui procurent l'effet laser. On trouvera une description plus complète de tels éléments organiques dans l'article de Tessler et al. « Lasers based on semiconducting organic materials » (Advanced Materials, 1999, 11, N°5).

30 **[0044]** Ces éléments organiques semi-conducteurs peuvent être réalisés à partir d'un polymère du type MEH-PPV (poly(2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylènevinylène)) ou PPV (poly(p-phénylènevinylène)), et peuvent être à l'état solide, de préférence dispersés dans un support-hôte du type verre par exemple. Il est également possible de stimuler encore l'effet laser en ajoutant dans le support-hôte des particules diffusantes, par exemple du TiO₂.

35 **[0045]** Pour définir les propriétés de polarisation de tels matériaux, on peut en outre aligner les chaînes de polymères.

40 **[0046]** Et ces assemblages d'éléments organiques peuvent prendre la forme de structures tubulaires qui constituent des guides d'onde, ou bien d'empilements pouvant former des microcavités.

45 **[0047]** Enfin, on met en oeuvre l'invention sans exploiter un réel « effet laser », c'est à dire un saut de l'énergie émise en réponse à une excitation pour concentrer cette énergie en des raies discrètes, l'important étant de pouvoir obtenir du billet une réponse sous forme de raies discrètes d'une largeur typiquement inférieure à environ 10nm.

50 **[0048]** Ainsi, dans un troisième mode de réalisation conforme à l'invention, on procède à l'authentification de billets :

- toujours par recueil et analyse de la réponse codée des billets à un rayonnement d'une source laser (ce point étant important pour ne stimuler les substances intégrées au billet que selon une ou des raie(s) spectrale(s) bien déterminée(s)),
- mais sans exploiter un effet laser fourni par ces substances.

[0049] Dans ce cas, on utilisera des molécules de synthèse intégrées dans le papier du billet, ou dans une encre ou un vernis, ou encore dans un support intermédiaire tel qu'un fil de sécurité.

[0050] On trouvera des exemples de synthèse de telles molécules dans l'article de Mc Gehee et al. « Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to Europium complexes » (Advanced Materials, 1999, 11, N°16).

[0051] Ainsi, on pourra utiliser un mélange de complexes d'Europium avec des polymères du type CN-PPP (poly(2-(6'-cyano-6'-méthyl-heptyloxy)-1,4-phénylène)).

[0052] Plus précisément, les ions d'Europium sont incorporés au polymère en synthétisant une famille de complexes d'Europium solubles avec des ligands β -dicétonates, en dissolvant ces complexes dans un solvant en conjugaison avec le polymère, puis en laminant un film issu de cette double dissolution.

[0053] Pour obtenir des complexes d'Europium fluorescents, le niveau d'énergie de triplets du ligand doit être supérieur au niveau d'émission de l'Europium.

[0054] De plus, pour permettre le transfert d'énergie du polymère conjugué aux ligands du complexe d'Europium, le spectre d'émission du polymère et le spectre d'absorption du complexe doivent se recouvrir au moins partiellement.

[0055] On peut ainsi synthétiser différentes molécules à partir de CN-PPP, comme expliqué dans l'article de Mc Gehee et al. Ces molécules ont la particularité d'émettre selon des raies très fines (dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à 10nm), en réponse à une excitation lumineuse ultraviolette.

[0056] A titre d'exemple, on peut dans les conditions évoquées ci-dessus synthétiser quatre complexes d'Europium : Eu(acac)3phen, Eu(mppd)3phen, Eu(dbm)3phen, et Eu(dnm)3phen. La structure de ces complexes est précisée page 1350 de l'article de Mc Gehee et al.

[0057] Dans cette variante de réalisation de l'invention, on utilise l'étroitesse des raies d'excitation de la source laser combinée à l'étroitesse des raies de réponse des molécules ainsi synthétisées, pour obtenir une réponse extrêmement bien marquée en fonction des complexes d'Europium mis en oeuvre en combinaison avec le CN-PPP ; ceci permet de mettre en oeuvre un véritable codage, en utilisant dans un même billet différentes molécules dont les raies de réponse à une excitation donnée (par exemple une excitation laser proche de l'ultra-violet) soient séparées d'une bande de fréquence de l'ordre de 5 nm.

[0058] Enfin, il est également possible selon une autre variante de l'invention d'intégrer au billet de banque (selon un des modes évoqués ci-dessus) une substance comprenant une matrice-hôte qui peut être cristalline, dopée par des ions de terres rares tels que ceux utilisés habituellement dans les lasers.

[0059] Il est connu d'utiliser les propriétés de luminescence de telles substances. Mais il n'est pas connu de les mettre en oeuvre pour l'authentification de produits tels que des billets, avec une exposition à un rayonnement d'excitation de type laser (ce qui constitue un élément important de l'invention).

[0060] Le fait d'exciter une telle substance par un rayonnement laser extrêmement concentré sur une raie fine permet d'obtenir une réponse également concentrée sur une ou plusieurs raie(s).

[0061] Et il est possible selon l'invention de procéder à un codage de la réponse du billet ; ce codage peut dans cette dernière variante de l'invention être réalisé de plusieurs manières, séparément ou en combinaison :

- en utilisant des dopants différents sur une même matrice. On pourra ainsi intégrer au billet deux encres différentes, l'une dopée avec un premier ion de terres rares dont la réponse à une excitation laser (qui est elle-même concentrée autour d'une longueur d'onde du visible, du proche infra rouge ou de l'ultraviolet), l'autre dopée avec un deuxième ion de terres rares, différent du premier, et dont la longueur d'onde de réponse à la même excitation est différente,
- mais également en mettant en oeuvre un même ion dopant sur des matrices de caractéristiques différentes (type de matrice, stoechiométrie de la matrice...) de sorte que les raies de réponse sur les différentes matrices sont décalées d'une largeur supérieure à la finesse des raies, et de préférence à une largeur de l'ordre de 10 nm.

[0062] On peut par exemple mettre en oeuvre des ions de Néodyme :

- d'une part sur une matrice de type YLF et obtenir ainsi, comme réponse à excitation laser de longueur d'onde 800 nm, une raie d'émission centrée sur 1054 nm,
- et d'autre part sur une matrice de type YAG et observer une raie centrée cette fois sur 1064 nm. La largeur à mi-hauteur des raies étant dans les deux cas de l'ordre de 5 nm, on comprend qu'il est aisé de distinguer les réponses sur les deux matrices.

[0063] On peut de la sorte combiner un ou plusieurs dopants différents sur un ou plusieurs types de matrice, et intégrer ces différentes substances dans le billet en mélange ou séparément, de manière à effectuer un codage de la réponse du billet à une exposition au rayonnement d'un laser.

[0064] On précise enfin qu'il est évidemment possible d'intégrer dans un même billet plusieurs substances lumineuses correspondant à n'importe quel mode de réalisation ou n'importe quelle variante de l'invention décrites ci-dessus.

5

Revendications

1. Procédé d'authentification de documents tels que des billets de banque, le procédé comprenant :

10

- l'intégration au document d'au moins une substance lumineuse apte à émettre de la lumière selon un spectre fréquentiel de réponse déterminé lorsque la substance est exposée à un rayonnement lumineux d'excitation,
- l'exposition du document à un rayonnement lumineux d'excitation, le rayonnement d'excitation étant un rayonnement laser,
- le recueil de la réponse du document audit rayonnement d'excitation, chaque spectre fréquentiel de réponse étant essentiellement composé d'au moins une raie, et
- le codage de la réponse lumineuse du document au rayonnement d'excitation, et la comparaison de cette réponse à une réponse attendue mémorisée

15

20

25

caractérisé en ce que :

- au moins une substance lumineuse comprend un milieu ne présentant pas d'effet laser, ledit milieu comprenant un mélange de complexes d'Europium avec des polymères du type CN-PPP (poly(2-(6'-cyano-6'-méthyl-heptyloxy)-1,4-phénylène)).

30

35

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les ions d'Europium sont incorporés au polymère en synthétisant une famille de complexes d'Europium solubles avec des ligands β -dicétonates, et en dissolvant ces complexes dans un solvant en conjugaison avec le polymère.

40

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le niveau d'énergie de triplets du ligand est supérieur au niveau d'émission de l'Europium.

45

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le spectre d'émission du polymère et le spectre d'absorption du complexe se recouvrent au moins partiellement.

50

5. Procédé d'authentification de documents tels que des billets de banque, le procédé comprenant :

55

- l'intégration au document d'au moins une subs-

tance lumineuse apte à émettre de la lumière selon un spectre fréquentiel de réponse déterminé lorsque la substance est exposée à un rayonnement lumineux d'excitation,

- l'exposition du document à un rayonnement lumineux d'excitation, le rayonnement d'excitation étant un rayonnement laser,
- le recueil de la réponse du document audit rayonnement d'excitation, chaque spectre fréquentiel de réponse étant essentiellement composé d'au moins une raie, et
- le codage de la réponse lumineuse du document au rayonnement d'excitation, et la comparaison de cette réponse à une réponse attendue mémorisée,

caractérisé en ce que :

- au moins une substance lumineuse comprend un milieu ne présentant pas d'effet laser, ladite substance comprenant une matrice-hôte dopée avec au moins un ion de terres rares,

et en ce que :

- on procède à l'authentification des documents sans exploiter un effet laser fourni par la substance.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le codage est obtenu par au moins une des manières suivantes :

- en utilisant des dopants différents sur une même matrice,
- et/ou en mettant en oeuvre un même ion dopant sur des matrices de caractéristiques différentes.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** chaque raie du ou des spectre(s) de réponse a une largeur à mi-hauteur inférieure à une valeur de l'ordre de 10nm.

45

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le codage est réalisé selon au moins une des manières suivantes :

- codage spatial,
- codage sur les fréquences de réponse,
- codage en intensité de réponse.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le rayonnement d'excitation laser est obtenu par un laser de type YAG présentant un pic d'émission vers 532 nm.

Claims

1. A method for authentication of documents such as bank notes, the method comprising:

- integration to the document of at least one luminescent substance capable of emitting light according to a response frequency spectrum determined when the substance is exposed to excitation light radiation,
- exposure of the document to excitation light radiation, the excitation radiation being laser radiation,
- collection of the response of the document to said excitation radiation, each response frequency spectrum essentially consisting of at least one line, and
- encoding of the light response of the document to the excitation radiation, and comparison of this response to an expected response stored in memory

characterized in that:

- at least one luminescent substance comprises a medium which does not have a laser effect, said medium comprising a mixture of europium complexes with polymers of the CN-PPP (poly (2-(6'-cyano-6'-methyl-heptyloxy)-1,4-phenylene)) type.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** the europium ions are incorporated to the polymer by synthesizing a family of soluble europium complexes with β -diketonate ligands, and by dissolving these complexes in a solvent in conjugation with the polymer.

3. The method according to claim 2, **characterized in that** the energy level of triplets of the ligand is above the emission level of europium.

4. The method according any of claims 1 to 3, **characterized in that** the emission spectrum of the polymer and the absorption spectrum of the complex at least partly overlap.

5. A method for authentication of documents such as bank notes, the method comprising:

- integration to the document of at least a luminescent substance capable of emitting light according to a response frequency spectrum determined when the substance is exposed to excitation light radiation,
- exposure of the document to excitation light radiation, the excitation radiation being laser radiation,

- collection of the response of the document to said excitation radiation, each response frequency spectrum essentially consisting of at least one line, and

- encoding of the light response of the document to the excitation radiation, and comparison of this response with the expected response stored in memory,

characterized in that:

- at least one luminescent substance comprises a medium which does not have any laser effect, said substance comprising a host matrix doped with at least one rare earth ion,

and in that:

- one proceeds with authenticating the documents without utilizing a laser effect provided by the substance.

6. The method according to claim 5, **characterized in that** the encoding is obtained by at least one of the following ways:

- by using different dopants on a same matrix,
- and / or by applying a same dopant ion on matrices of different characteristics.

7. The method according to any of the preceding claims, **characterized in that** each line of the response spectrum (a) has a width at half height less than a value of the order of 10 nm.

8. The method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the encoding is achieved according to at least one of the following ways:

- spatial encoding,
- response frequency encoding,
- response intensity encoding.

9. The method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the laser excitation radiation is obtained with a YAG type laser having an emission peak around 532 nm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Authentifizierung von Dokumenten, wie beispielsweise Banknoten, wobei das Verfahren umfasst:

- die Integration in das Dokument wenigstens eines Lumineszenzstoffs, der ausgelegt ist,

Licht gemäß einem Antwortfrequenzspektrum zu emittieren, das bestimmt wird, wenn der Stoff einer Anregungslichtstrahlung ausgesetzt ist,

- das Aussetzen des Dokuments einer Anregungslichtstrahlung, wobei die Anregungsstrahlung eine Laserstrahlung ist,
- die Aufnahme der Antwort des Dokuments auf die Anregungsstrahlung, wobei jedes Antwortfrequenzspektrum im Wesentlichen wenigstens eine Linie aufweist, und
- die Codierung der Lichtantwort des Dokuments auf die Anregungsstrahlung und den Vergleich dieser Antwort mit einer erwarteten gespeicherten Antwort

dadurch gekennzeichnet, dass

- wenigstens ein Lumineszenzstoff ein Medium umfasst, das keinen Lasereffekt aufweist, wobei das Medium eine Mischung aus Europiumkomplexen mit Polymeren vom Typ CN-PPP (Poly (2-(6'-Cyano-6'-Methyl-Heptyloxy)-1,4-Phenyl)) umfasst.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Europiumionen in das Polymer eingefügt werden, indem eine Familie von löslichen Europiumkomplexen mit β -Diketonatliganden synthetisiert wird und indem diese Komplexe in einem Lösungsmittel in Konjugation mit dem Polymer aufgelöst werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Triplett-Energieniveau des Liganden höher als das Emissionsniveau des Europiums ist.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Emissionsspektrum des Polymers und das Absorptionsspektrum des Komplexes sich wenigstens teilweise überdecken.

5. Verfahren zur Authentifizierung von Dokumenten, wie beispielsweise Banknoten, wobei das Verfahren umfasst:

- die Integrierung in das Dokument wenigstens eines Lumineszenzstoffs, der ausgelegt ist, Licht gemäß einem Antwortfrequenzspektrum zu emittieren, das bestimmt wird, wenn der Stoff einer Lichtanregungsstrahlung ausgesetzt wird,
- das Aussetzen des Dokuments einer Anregungslichtstrahlung, wobei die Anregungsstrahlung eine Laserstrahlung ist,
- die Aufnahme der Antwort des Dokuments auf die Anregungsstrahlung, wobei jedes Antwortfrequenzspektrum im Wesentlichen wenigstens

eine Linie aufweist, und

- die Codierung der Lichtantwort des Dokuments auf die Anregungsstrahlung und der Vergleich dieser Antwort mit einer erwarteten gespeicherten Antwort,

dadurch gekennzeichnet, dass:

- wenigstens ein Lumineszenzstoff ein Medium umfasst, das keinen Lasereffekt aufweist, wobei der Stoff ein mit wenigstens einem Seltenerdion dotiertes Wirtsgitter umfasst,

und dadurch, dass

- die Authentifizierung der Dokumente vorgenommen wird, ohne einen vom Stoff bereitgestellten Lasereffekt auszunutzen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Codierung auf wenigstens eine der folgenden Weisen erhalten wird:

- indem verschiedene Dotierungsstoffe auf einem selben Gitter verwendet werden,
- und/oder Einsetzen eines selben Dotierungssions auf Gittern mit verschiedenen Eigenschaften.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** jede Linie des oder der Antwortspektren eine Breite auf halber Höhe kleiner als einen Wert der Größenordnung von 10nm hat.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Verfahren, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Codierung gemäß wenigstens einer der folgenden Weisen durchgeführt wird:

- räumliche Codierung,
- Codierung auf den Antwortfrequenzen,
- Codierung nach der Antwortintensität.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Laseranregungsstrahlung von einem Laser des Typs YAG erreicht wird, der eine Emissionsspitze bei etwa 532 nm aufweist.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 1471367 [0009]
- WO 9836376 A1 [0012]
- WO 0046742 A1 [0013]
- US 5903340 A [0014]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **MARLOW et al.** Doped mesoporous silica fibers : a new laser material. *Advanced Materials*, 1999, vol. 11 (8 [0024]
- **TESSLER et al.** Lasers based on semiconducting organic materials. *Advanced Materials*, 1999, vol. 11 (5 [0043]
- **MC GEHEE et al.** Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to Europium complexes. *Advanced Materials*, 1999, vol. 11 (16 [0050]