



(10) **DE 10 2010 028 818 A1** 2011.11.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 028 818.7**

(22) Anmeldetag: **10.05.2010**

(43) Offenlegungstag: **10.11.2011**

(51) Int Cl.: **C09K 11/78** (2006.01)

C09K 11/84 (2006.01)

C09K 11/86 (2006.01)

C09K 11/80 (2006.01)

G01N 21/63 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Swiss Authentication Research and Development
AG, Tägerwilen, CH**

(72) Erfinder:
Ebert, Dieter, CH-8274 Gottlieben, CH

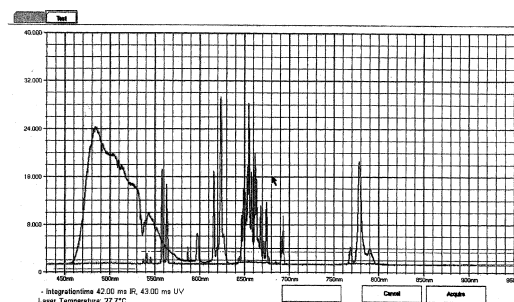
(74) Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679, München, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Kombination von Lumineszenzstoffen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine lumineszierende Zusammensetzung enthaltend eine durch Infrarot (IR)-Strahlung anregbare Komponente und eine durch Ultraviolett(UV)-Strahlung anregbare Komponente. Die Zusammensetzung weist ein charakteristisches Emissionsspektrum auf und kann gegebenenfalls zusammen mit einem an das Emissionsspektrum angepassten Auslesesystem zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen eingesetzt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine lumineszierende Zusammensetzung enthaltend eine durch Infrarot(IR)-Strahlung anregbare Komponente und eine durch Ultraviolett(UV)-Strahlung anregbare Komponente. Die Zusammensetzung weist ein charakteristisches Emissionsspektrum auf und kann gegebenenfalls zusammen mit einem an das Emissionsspektrum angepassten Auslesesystem zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen eingesetzt werden.

[0002] Verbindungen, die Lanthanoidionen in der Oxidationsstufe +3 enthalten, sind oftmals Lumineszenzstoffe, die bei Anregung mit Strahlung im Infrarotbereich kürzerwelliges Licht, z. B. im sichtbaren Bereich und/oder im UV-Bereich emittieren. Diese als „Upconversion“ oder „Antistokes Fluoreszenz“ bezeichnete Eigenschaft kann darauf zurückgeführt werden, dass Elektronen der 4f-Schale von Lanthanoidionen bei Bestrahlung durch sequentielle Mehrfachanregung in einen Energiezustand angehoben werden, der ein gegenüber der Absorption eines einzigen Photons erhöhtes Niveau aufweist. Aus diesem Energiezustand kann bei Relaxation ein energiereicheres Photon als das ursprünglich absorbierte Photon emittiert werden.

[0003] Die Verwendung von Lanthanoidoxidsulfiden als Antistokes-Lumineszenzstoffe ist beispielsweise in WO 00/60527, WO 2008/000461 sowie in den US-Patenten 6 802 992 und 6 686 074 beschrieben. Weiterhin ist es bekannt, diese Lanthanoidoxidsulfide zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen einzusetzen.

[0004] Gemäß vorliegender Erfindung werden neue lumineszierende Zusammensetzungen bereitgestellt, die zwei in verschiedenen Wellenlängenbereichen anregbare Komponenten (a) und (b) enthalten. Komponente (a) ist eine durch IR-Strahlung anregbare Komponente, umfassend ein Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Lanthanoidionen. Komponente (b) ist eine durch UV-Strahlung anregbare Komponente, bei der es sich günstigerweise um eine unter Umgebungsbedingungen inerte anorganische Verbindung, z. B. ein gegebenenfalls dotiertes Aluminium, handelt, das im UV-Wellenlängenbereich absorbiert und eine für die Verbindung charakteristische Lumineszenzstrahlung, z. B. Fluoreszenzstrahlung, emittiert.

[0005] Ein Gegenstand der Erfindung ist somit eine lumineszierende Zusammensetzung, enthaltend
(a) eine durch IR-Strahlung anregbare Komponente, umfassend zumindest ein Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Lanthanoidionen, und
(b) eine durch UV-Strahlung anregbare Komponente.

[0006] Komponente (a) der Zusammensetzung ist vorzugsweise ein Lumineszenzstoff mit „Upconverter“- und/oder „Antistokes“-Eigenschaften. Vorzugsweise enthält die Komponente (a) ein Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Yttrium und ein Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von mindestens einem, mindestens zwei oder mindestens drei weiteren Elementen ausgewählt aus Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium sowie gegebenenfalls mindestens einen Dotierstoff, ausgewählt aus Oxiden und/oder Fluoriden von Haupt- oder Nebengruppenelementen. Beispielsweise handelt es sich bei Komponente (a) um einen Lumineszenzstoff wie in WO 20081000461 beschrieben, auf deren Offenbarung hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0007] In der gesamten Komponente (a) liegt das Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Yttrium vorzugsweise in einem Anteil von $\geq 85 \text{ mol-}\%$ $\geq 90 \text{ mol-}\%$, $\geq 92 \text{ mol-}\%$, $\geq 94 \text{ mol-}\%$ oder $\geq 96 \text{ mol-}\%$ vor. Weitere Oxide, Oxidsulfide oder Oxidfluoride liegen vorzugsweise in einem Anteil von jeweils bis zu 5 mol-%, bis zu 3,5 mol-% oder bis zu 2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vor. Vorzugsweise sind die weiteren Oxide, Oxidsulfide oder Oxidfluoride ausgewählt aus den Oxiden, Oxidsulfiden oder Oxidfluoriden von Erbium, Ytterbium und von mindestens einem weiteren Element, insbesondere von Lutetium, Gadolinium, Holmium, Thulium, Dysprosium und/oder Europium. Die Oxide, Oxidsulfide oder Oxidfluoride von Erbium und Ytterbium liegen vorzugsweise in einem Anteil von jeweils 0,5–2 mol-%, besonders bevorzugt von 1–2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vor. Die weiteren Oxide, Oxidsulfide oder Oxidfluoride werden vorzugsweise in geringeren Anteilen von beispielsweise 0,1–1 mol-%, besonders bevorzugt 0,1–0,5 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) verwendet.

[0008] Beispielsweise kann die Komponente (a) der Zusammensetzung neben dem Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Yttrium Oxide, Oxidsulfide oder Oxidfluoride von 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder noch mehr weiteren Elementen enthalten.

[0009] Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält zusätzlich zusätzlich mindestens einen Dotierstoff ausgewählt aus Oxiden und/oder Fluoriden von Haupt- oder Nebengruppenelementen. Die Dotierstoffe liegen vorzugsweise in einem Anteil jeweils bis zu 5 mol-%, besonders bevorzugt von jeweils bis zu 2 mol-%, noch mehr bevorzugt von jeweils bis zu 1 mol-%, noch mehr bevorzugt von 0,05–1 mol-% und am meisten bevorzugt von 0,1–0,2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vor.

[0010] Ein bevorzugter Dotierstoff ist ein Fluorid, das beispielsweise als ein Erdalkalimetallfluorid oder als Alkalimetallfluorid, z. B. als Kaliumfluorid, eingesetzt werden kann. Das Fluorid liegt vorzugsweise in einem Anteil 0,1–0,2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vor.

[0011] Weitere bevorzugte Dotierstoffe sind Erdalkalimetalle und/oder Nebengruppenelemente, die als zweifach oder noch höher positiv geladene Kationen, vorzugsweise in Form von Oxiden und/oder Fluoriden vorliegen. Besonders bevorzugte Dotierstoffe sind Calcium, Zink und/oder Titan, beispielsweise in Form der Oxide Calciumoxid, Zinkoxid bzw. Titandioxid. Die kationischen Dotierstoffe liegen vorzugsweise in einem Anteil von jeweils 0,1–0,2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vor.

[0012] Die IR-anregbare Komponente (a) der lumineszierenden Zusammensetzung zeichnet sich einerseits durch eine hohe Lumineszenzintensität und andererseits durch Emissionslinien bzw. -peaks aus, die für das Vorhandensein und die Anteile der einzelnen Anteile charakteristisch sind. So können durch spezifische Kombinationen von Oxiden, Oxidsulfiden oder Oxidfluoriden mit Dotierstoffen eine praktisch unbegrenzte Zahl verschiedener Emissionsspektren erzeugt werden.

[0013] Komponente (a) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann wie in WO 2008/000461 beschrieben hergestellt werden. Der Zusatz von Dotierstoffen, z. B. von mehrwertigen Kationen und/oder Fluorid, bewirkt drastische Veränderungen der Lage und/oder Intensität einzelner Emissionswellenlängen. Ferner wird auch eine starke Erhöhung der Lumineszenz-Gesamtintensität gefunden. Es wird angenommen, dass zusätzlich zu der bei Anti-Stokes Materialien bekannten Zweiphotonenabsorption auch eine Dreiphotonenabsorption stattfindet.

[0014] Komponente (b) der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist eine durch UV-Strahlung anregbare Komponente, die nach Anregung eine charakteristische Lumineszenzstrahlung emittiert. Es handelt sich dabei vorzugsweise um ein Aluminat, das gegebenenfalls mit Übergangsmetall- und/oder Lanthanoidionen dotiert ist. Vorzugsweise enthält Komponente (b) ein Aluminat von Erdalkalimetallionen, Übergangsmetallionen und/oder Lanthanoidionen, vorzugsweise ein Aluminat von Barium oder Magnesium oder ein Aluminat von Yttrium, gegebenenfalls dotiert mit Eu-, Mn-, Th- und/oder Cr-Ionen. Durch Einstellung der Stöchiometrie von Erdalkalimetall-, Übergangsmetall- und/oder Lanthanoidionen im Aluminat kann die Lage und/oder Intensität der Emissionswellenlängen variiert werden. Durch Dotierung mit Übergangsmetall- und/oder Lanthanoidionen wird die UV-Sensibilität gesteigert. Der Dotierstoff der Komponente (b) liegt günstigerweise in einem Anteil von bis

zu 10 mol-%, bis zu 5 mol-% oder bis zu 1 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (b) vor.

[0015] Die Komponente (b) liegt günstigerweise in einem Gesamtanteil von 1–30%, 5–20% oder 8–12% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b) vor.

[0016] Die Komponenten (a) und/oder (b) liegen in der erfindungsgemäßen lumineszenten Zusammensetzung vorzugsweise in kristalliner Form vor. Weiterhin ist bevorzugt, dass die einzelnen Komponenten aus einer einzigen Phase, beispielsweise einer kristallinen Phase bestehen, die durch röntgendiffraktometrische Methoden bestimmt werden kann. Besonders bevorzugt liegt die Komponente (a) in hexagonal kristalliner Form vor. Gegebenenfalls können die einzelnen Komponenten (a) und/oder (b) auch jeweils aus einer Mischung mehrerer Lumineszenzstoffe bestehen.

[0017] Die Zusammensetzung liegt üblicherweise in Form von Partikeln vor, wobei die mittlere Partikelgröße ≥ 5 nm, insbesondere ≥ 1 nm ist. Vorzugsweise liegt die Partikelgröße im Bereich von 50 nm–100 μ m, vorzugsweise von 50 nm–50 μ m und besonders bevorzugt von etwa 100 nm–10 μ m.

[0018] Die Komponenten (a) und (b) liegen in der Zusammensetzung vorzugsweise in einer im wesentlichen homogenen Verteilung, z. B. als homogene Verteilung von Partikeln, insbesondere von kristallinen Partikeln wie zuvor beschrieben, vor. Diese homogene Verteilung kann durch gemeinsames Mahlen der Komponenten in üblichen Mahlvorrichtungen, z. B. Kugelmøhlen, erreicht werden.

[0019] Die erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe können als Nachweis- und Markierungsstoffe, beispielsweise als Sicherheitsmarkierungen von Stoffen oder Stoffgemischen, verwendet werden. Auf diese Weise kann die Echtheit von Produkten oder Dokumenten bestimmt werden. Der Lumineszenzstoff kann, da er chemisch inert ist, in beliebige feste und/oder flüssige Stoffe oder Stoffgemische eingebracht oder darauf aufgebracht werden. Beispielsweise kann der Lumineszenzstoff Trägersubstanzen, wie etwa Lacke, Toner, Tinten, Farben etc., oder in Produkte, wie Kunststoffe, Metalle, Glas, Silikone, Papier, Gummi, Medikamente etc., aufgebracht bzw. eingebracht werden. So können beispielsweise Gegenstände mit einer Auflage des Lumineszenzstoffes auf ihrer Oberfläche oder Teilen davon versehen werden, die eine Schichtdicke von beispielsweise 1–10 μ m, bevorzugt 1–5 μ m aufweisen. Vorzugsweise wird der Lumineszenzstoff dem Produkt oder einem Teil des Produkts in einem Anteil von 20–2000 ppm, vorzugsweise 50–200 ppm, hinzugesetzt. Auch zum Einsatz in biologischen Systemen, z. B. Zellkulturen, Proben aus Körperflüssigkeiten bzw. Gewebeschnit-

ten oder als Kontrastmittel, ist der erfindungsgemäße Lumineszenzstoff geeignet. Dabei kann der Lumineszenzstoff in nano- oder mikropartikulärer Form an biologische Nachweisreagenzien gekoppelt werden. Weiterhin können die Oberflächen von Partikeln des Lumineszenzstoffes mit Deodetominen oder anderen Haftsubstanzen modifiziert werden, um die Suspensionseigenschaften z. B. in organischen Flüssigkeiten wie etwa Ölen, Benzin, Flüssiggas etc., in wässrigen Flüssigkeiten wie etwa Körperflüssigkeiten, in wässrig-organischen Flüssigkeitssystemen und fließfähigen Pulvern wie etwa Tonern, zu verbessern. Je kleiner die Partikel sind, desto geringer ist ihre Neigung zur Sedimentation. Durch intensives Mahlen kann z. B. die Partikelgröße soweit, z. B. auf ≤ 100 nm verringert werden, dass auch ohne Zusatz von Haftsubstanzen eine stabile Suspension der Partikel in Flüssigkeiten erreicht wird.

[0020] Eine Fälschungssicherheit der Markierung ist dadurch gegeben, dass die für den jeweiligen Lumineszenzstoff charakteristischen Emissionslinien eine kryptografischen Schlüssel darstellen, die mit einem an den jeweiligen Stoff angepassten Detektor, d. h. dem Schloss, nachgewiesen werden können.

[0021] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält zwei Komponenten, die durch Strahlung in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen zur Lumineszenz angeregt werden können. Vorzugsweise kann die Komponente (a) mit IR-Strahlung im Bereich von 850–1500 nm, insbesondere von 920–1000 nm, zur Lumineszenz angeregt werden und/oder die Komponente (b) mit UV-Strahlung im Bereich von 350–420 nm, insbesondere von 380–410 nm, zur Lumineszenz angeregt werden.

[0022] Der Nachweis des Vorhandenseins des Lumineszenzstoffes in einem Gegenstand erfolgt durch Bestrahlung mit zwei Wellenlängen. Zur Anregung der Komponente (a) wird eine erste Wellenlänge im Infrarotbereich, insbesondere mit IR-monokohärentem Laserlicht oder mit einer IR-Leuchtdiode mit Wellenlängen zwischen etwa 850 nm und 1500 nm, vorzugsweise zwischen etwa 920 nm und 1000 nm, besonders bevorzugt zwischen etwa 950 nm und 1000 nm, am meisten bevorzugt zwischen 920 nm und 985 nm verwendet, wobei die Komponente (a) angeregt und die resultierende Emissionsstrahlung etwa im Bereich zwischen 300 nm und 1700 nm, insbesondere zwischen 350 nm und 1000 nm nachgewiesen wird. Die Bestrahlung von Komponente (a) erfolgt vorzugsweise mit einer Leistung von 1–200 mW, insbesondere 10–80 mW.

[0023] Zur Anregung der Komponente (b) wird eine zweite Wellenlänge im UV-Bereich, insbesondere mit UV-monokohärentem Laserlicht oder mit einer UV-Leuchtdiode mit Wellenlängen zwischen etwa 350 nm und 450 nm, vorzugsweise zwischen etwa 380

nm und 400 nm verwendet, wobei die Komponente (b) angeregt und die Emissionsstrahlung durch z. B. Fluoreszenz etwa im Bereich zwischen 300 nm und 1700 nm, insbesondere zwischen 350 nm und 1000 nm nachgewiesen wird. Die Bestrahlung von Komponente (b) erfolgt vorzugsweise mit einer Leistung von 2–50 mW, insbesondere 5–30 mW.

[0024] Bevorzugt ist, dass die Komponenten (a) und (b) der Zusammensetzung durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im IR-Bereich und durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im UV-Bereich jeweils separat zur Lumineszenz angeregt werden und die Emissionsstrahlung der Komponenten (a) und (b) separat nachgewiesen wird. Hierzu kann die Anregung von Komponente (a) und Komponente (b) sequenziell, d. h. zu unterschiedlichen Zeiten erfolgen, wobei vorzugsweise zunächst die Komponente (a) und anschließend die Komponente (b) angeregt wird.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Emissionsstrahlung der Komponenten (a) und (b) digital nachgewiesen werden. Dabei können digitalisierte Signale der von den Komponenten (a) und (b) stammenden Signale oder Teile dieser Signale (z. B. Signale einzelner Peaks) durch kryptografische Maßnahmen unter Anwendung geeigneter Algorithmen in eine neues Signal umgewandelt werden. Durch Kombination dieser von zwei verschiedenen Komponenten stammenden Signale kann die Datendichte um eine Faktor von bis zu etwa 10^4 erhöht werden.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Auslesesystem zum Nachweis einer Lumineszenzmarkierung in einem Stoff oder Stoffgemisch, enthaltend:

- (i) eine erste Strahlenquelle im IR-Bereich,
- (ii) eine zweite Strahlenquelle im UV-Bereich,
- (iii) gegebenenfalls einen Kontaktsensor zur Aktivierung der ersten und zweiten Strahlenquelle bei Kontakt des Auslesesystems mit einem Stoff oder Stoffgemisch und
- (iv) mindestens ein optisches Detektionselement für den selektiven Nachweis von spezifischen Emissionslinien oder Lumineszenzmarkierung.

[0027] Die erste und zweite Strahlenquelle sind vorzugsweise jeweils ein IR- und UV-Laser. Des Auslesesystem enthält vorzugsweise weiterhin einen Kontaktsensor, z. B. einen optischen Kontaktsensor, der die erste und zweite Strahlenquelle steuert, so dass eine Aktivierung der Strahlenquelle nur bei Kontakt des Auslesesystems mit einer zu bestimmenden Probe erfolgt. Die Bestrahlung des den Lumineszenzstoff enthaltenden Produkts durch das Auslesesystem kann direkt mit einem Lichtwellenleiter oder einem anderen optisch relevanten Transfermedium, z. B. einem optischen Feststoffkörper, einem Fluid, Gas

etc., erfolgen. Die Detektion kann visuell oder mittels Detektoren erfolgen.

[0028] Es können beispielsweise Lichtwellenleiter verwendet werden, deren Köpfe als Sammellinse geschliffen sind, so dass eingestrahlt Licht (IR- bzw. UV-Licht) und vom Lumineszenzstoff emittiertes Licht (spezifisches Emissionsspektrum) eine Einheit bilden und im gleichen Punkt fokussiert sein können. Ein Vorteil dabei ist, dass keine mechanische Dejustierung zwischen Empfänger und Sender erfolgen kann. Der Dämpfungsfaktor des Lichtwellenleiters, z. B. aus Glas oder Kunststoff, kann variieren, wobei der Übergang von den optischen Bauelementen (Strahlungsquelle bzw. Detektionselement) zum Lichtwellenleiter kovisionsarm angebracht ist. Die Länge des Lichtwellenleiters kann variieren und liegt typischerweise zwischen 1 cm und 50 cm.

[0029] Das Auslesesystem enthält weiterhin ein oder mehrere optische Detektionselemente, die für den selektiven Nachweis von spezifischen Emissionslinien des Lumineszenzstoffs, z. B. hinsichtlich der Wellenlänge und/oder Intensität, vorgesehen sind. Die Detektionselemente können beispielsweise Dioden, Fotoelemente oder elektronische Detektoren sein. Vorzugsweise werden Detektormatrices mit mehreren, vorzugsweise unterschiedlich eingestellten Detektoren verwendet, z. B. Dioden-, Fotoelemente- oder CCD-Matrices. Die Detektoren bzw. einzelne Detektoren der Detektormatrix können mit einem Spektrometer und/oder optischen Filtern, z. B. Bandpassfiltern, kombiniert werden.

[0030] Das Auslesesystem kann außerdem gegebenenfalls eine programmierbare elektronische Einheit enthalten, die eine digitale Auswertung und Aufbereitung des Messsignals ermöglicht.

[0031] Das erfindungsgemäße Auslesesystem wird günstigerweise in Verbindung mit einer aus zwei Komponenten (a) und (b) wie zuvor beschrieben bestehenden lumineszenten Zusammensetzung verwendet.

[0032] Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Nachweis einer Lumineszenzmarkierung in einem Stoff oder Stoffgemisch, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines Stoffes oder Stoffgemisches, der/das auf das Vorhandensein einer Lumineszenzmarkierung, insbesondere einer lumineszierenden Zusammensetzung enthaltend die Komponenten (a) und (b) wie zuvor beschrieben, getestet werden soll,
- (b) Bestrahlen des Stoffes oder Stoffgemisches mit einer ersten Strahlungsquelle im IR-Bereich und einer zweiten Strahlungsquelle im UV-Bereich, um Emissionsstrahlung von IR- und UV-an-

regbaren Komponenten der Lumineszenzmarkierung zu erzeugen,

(c) separates Nachweisen der erzeugten Emissionsstrahlungen und

(d) Bestimmen eines Messsignals aus den nachgewiesenen Emissionsstrahlungen oder eines daraus durch kryptografische Maßnahmen gewonnenen Signals und gegebenenfalls Vergleichen des Signals mit einem vorgegebenen Muster.

[0033] Vorzugsweise erfolgt in Schritt (b) zunächst die Bestrahlung im IR-Bereich und anschließend die Bestrahlung im UV-Bereich. Vorzugsweise umfasst Schritt (d) eine digitale Aufbereitung des Messsignals oder Teilen davon.

[0034] In [Fig. 1](#) ist das Spektrum einer erfindungsgemäßen lumineszierenden Zusammensetzung gezeigt. Die von Komponente (a) stammenden Emissionslinien sind in weißer Farbe eingezeichnet, während von Komponente (b) stammende Emissionslinien in blauer Farbe eingezeichnet sind. Durch digitale Kombination der Einzelsignale oder Teilen davon kann mittels kryptografischer Methoden ein neues Signal erzeugt werden, das für ein sehr hohes Maß an Verifikationssicherheit sorgt.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 00/60527 [[0003](#)]
- WO 2008/000461 [[0003](#), [0013](#)]
- US 6802992 [[0003](#)]
- US 6686074 [[0003](#)]
- WO 20081000461 [[0006](#)]

Patentansprüche

1. Lumineszierende Zusammensetzung, enthaltend

(a) eine durch IR-Strahlung anregbare Komponente, umfassend zumindest ein Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Lanthanoidionen, und

(b) eine durch UV-Strahlung, anregbare Komponente.

2. Lumineszierende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) ein Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Yttrium und ein Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von mindestens einem, mindestens zwei oder mindestens drei weiteren Elementen ausgewählt aus Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium sowie gegebenenfalls mindestens einen Dotierstoff, ausgewählt aus Oxiden und/oder Fluoriden von Haupt- oder Nebengruppenelementen, enthält.

3. Lumineszierende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid, Oxidsulfid oder Oxidfluorid von Yttrium in einem Anteil von ≥ 85 mol-% oder von ≥ 90 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vorliegt.

4. Lumineszierende Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Oxide, Oxidsulfide oder Oxidfluoride in einem Anteil von jeweils bis zu 5 mol-%, bis zu 3,5 mol-% oder bis zu 2 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vorliegen.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Oxide, Oxidsulfide oder Oxidfluoride ausgewählt sind aus Oxidsulfiden oder Oxidfluoriden von Erbium, Ytterbium und von mindestens einem weiteren Element, insbesondere von Lutetium, Gadolinium, Holmium, Thulium, Dysprosium und/oder Europium.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Fluorid als Dotierstoff enthält.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Erdalkalimetall und/oder ein Nebengruppenelement, vorzugsweise Calcium, Zink und/oder Titan, als Dotierstoff enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dotierstoffe in einem Anteil von jeweils bis zu 1 mol-% bezogen auf die gesamte Komponente (a) vorliegen.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein Aluminat, gegebenenfalls dotiert mit Übergangsmetall- und/oder Lanthanoidionen, enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) ein Aluminat von Erdalkalimetallionen, Übergangsmetallionen und/oder Lanthanoidionen, vorzugsweise ein Aluminat von Barium oder Magnesium oder ein Aluminat von Yttrium, gegebenenfalls dotiert mit Eu-, Mn-, Th- und/oder Cr-Ionen, enthält.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (b) in einem Gewichtsanteil von 1–30%, 5–20% oder 8–12% bezogen auf das Gesamtgewicht von (a) und (b) vorliegt.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und/oder (b) in kristalliner Form vorliegen.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) in Form von Partikeln, insbesondere mit einer mittleren Partikelgröße von 50 nm–100 μ m vorliegen.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) mit IR-Strahlung im Bereich von 850–1500 nm, insbesondere von 920–1000 nm, zur Lumineszenz angeregt werden und/oder die Komponente (b) mit UV-Strahlung im Bereich von 350–420 nm, insbesondere von 380–410 nm, zur Lumineszenz angeregt werden kann.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, eingebracht in oder aufgetragen auf einen Stoff oder ein Stoffgemisch.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einen Anteil von 10–2000 ppm im Stoff oder Stoffgemisch enthalten ist.

17. Verwendung einer lumineszierenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Markierung von Stoffen oder Stoffgemischen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine lumineszierende Zusammensetzung als Mischung oder als Muster in den Stoff oder das Stoffgemisch eingebracht oder darauf aufgebracht wird.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 oder 18, weiterhin umfassend den Nachweis des Vor-

handenseins einer lumineszierenden Zusammensetzung.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 oder 19 dadurch gekennzeichnet, dass eine lumineszierende Zusammensetzung mit einem charakteristischen Emissionsspektrum durch ein daran angepasstes Auslesesystem nachgewiesen wird.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten (a) und (b) der Zusammensetzung durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im IR-Bereich und durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im UV-Bereich jeweils separat zur Lumineszenz angeregt werden und die Emissionsstrahlung der Komponenten (a) und (b) separat nachgewiesen wird.

22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von etwa 850–1500 nm, insbesondere von etwa 920–1000 nm, angeregt wird und/oder die Komponente (b) durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 350–450, insbesondere von 380–410 nm angeregt wird.

23. Verwendung nach Anspruch 21 dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsstrahlung in einem Bereich von 300–1700 nm, insbesondere von 350–1000 nm, nachgewiesen wird.

24. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) durch Bestrahlung mit einem IR-Laser, insbesondere mit einer Leistung von 10–100 mW, angeregt wird und/oder dass die Komponente (b) durch Bestrahlung mit einem UV-Laser, insbesondere mit einer Leistung von 5–30 mW, angeregt wird.

25. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung der Komponente (a) und Komponente (b) sequenziell erfolgt, wobei vorzugsweise zuerst die Komponente (a) und anschließend die Komponente (b) bestrahlt wird.

26. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsstrahlung der Komponenten (a) und (b) digital nachgewiesen wird.

27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass digitalisierte Signale der von den Komponenten (a) und (b) stammende Signale oder Teile davon in ein neues Signal durch kryptografische Maßnahmen umgewandelt werden.

28. Auslesesystem zum Nachweis einer Lumineszenzmarkierung in einem Stoff oder Stoffgemisch, enthaltend:

- (i) eine erste Strahlenquelle im IR-Bereich,
- (ii) eine zweite Strahlenquelle im UV-Bereich,
- (iii) gegebenenfalls einen Kontaktsensor zur Aktivierung der ersten und zweiten Strahlenquelle bei Kontakt des Auslesesystems mit einem Stoff oder Stoffgemisch und
- (iv) mindestens ein optisches Detektionselement für den selektiven Nachweis von spezifischen Emissionslinien oder Lumineszenzmarkierung.

29. Auslesesystem nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Detektionselement ein CCD-Modul gekoppelt mit einem Spektrometer umfasst.

30. Auslesesystem nach Anspruch 28 oder 29 in Verbindung mit mindestens einer lumineszierenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–14.

31. Verfahren zum Nachweis einer Lumineszenzmarkierung in einem Stoff oder Stoffgemisch, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines Stoffes oder Stoffgemisches, der/das auf das Vorhandensein einer Lumineszenzmarkierung, insbesondere einer lumineszierenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, getestet werden soll,
- (b) Bestrahlen des Stoffes oder Stoffgemisches mit einer ersten Strahlungsquelle im IR-Bereich und einer zweiten Strahlungsquelle im UV-Bereich, um Emissionsstrahlung von IR- und UV-anregbaren Komponenten der Lumineszenzmarkierung zu erzeugen,
- (c) separates Nachweisen der erzeugten Emissionsstrahlungen und
- (d) Bestimmen eines Messsignals aus den nachgewiesenen Emissionsstrahlungen oder eines daraus durch kryptografische Maßnahmen gewonnenen Signals und gegebenenfalls Vergleichen des Signals mit einem vorgegebenen Muster.

32. Stoff oder Stoffgemisch, in das eine lumineszente Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–14 eingebracht oder darauf aufgebracht ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1

