



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89027 (13) C2

(51) МПК (2009)

D21H 21/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЦІННИЙ ДОКУМЕНТ З ЕЛЕМЕНТОМ ЗАХИСТУ І СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ЦЬОГО ЦІННОГО ДОКУМЕНТА (ВАРІАНТИ)

1

2

(21) a200600238

(22) 12.05.2004

(24) 25.12.2009

(86) PCT/EP2004/005093, 12.05.2004

(31) 103 26 645.3

(32) 11.06.2003

(33) DE

(46) 25.12.2009, Бюл.№ 24, 2009 р.

(72) ФРАНЦ-БУРГХОЛЬЦ АРНІМ, DE, МУТ ОЛІВЕР, DE, ПЕШКЕ МАНФРЕД, DE, ЯКОБ КЮН, DE

(73) БУНДЕСДРУККЕРАЙ ГМБХ, DE

(56) DE 10134977, 06.02.2003

DE 19708543, 17.09.1998

EP 1138743, 04.10.2001

DE 3121523, 15.04.1982

(57) 1. Цінний документ (1) зі щонайменше одним елементом (6) захисту, який у ділянці (4) маркування містить нанесений на несучу основу (2) маркувальний шар (8), який містить електролюмінесцювальні пігменти (10), причому кожний з електролюмінесцювальних пігментів (10) включає в себе пігментне ядро (20), яке утворене із електролюмінесцювального матеріалу, який має спектр випромінювання (фіг. 6а),

який **відрізняється** тим, що має утворене з електролюмінесцювального матеріалу пігментне ядро (20) оточене вибірним за довжинами хвиль спектра випромінювання (фіг. 6а) оптично фільтрувальним покриттям (24), причому електролюмінесцювальний матеріал, який утворює відповідне пігментне ядро (20), складається з (спів-)легованого ZnS, ZnSe, SrS, CaS або CdS, і легувальні домішки як активатор включають в себе Cu і/або Au, і/або Mn, а як співактиватор - галогенід-іони або тривалентні катіони, і при цьому щонайменше один шар (26, 28, 30) покриття (24) утворений з неорганічного матеріалу у вигляді металу з Fe і/або Co, і/або Ni, і/або Cr, і/або Mo, і/або W, і/або V, і/або Nb.

2. Цінний документ (1) за п. 1, який **відрізняється** тим, що покриття (24) утворює інтерференційне покриття і має щонайменше два шари (26, 28, 30) з різними показниками заломлення, і при цьому один шар має товщину по більшій мірі 1 мкм, переважно - приблизно від 50 до 200 нм.

3. Цінний документ (1) за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що пігменти (10) мають середній

розмір приблизно від 1 мкм до 50 мкм, переважно - приблизно від 3 мкм до 8 мкм.

4. Цінний документ (1) за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що має утворене з електролюмінесцювального матеріалу пігментне ядро (20), в якому, завдяки легуванню покриття (24) іонами металів, це покриття (24) має нелінійну характеристику пропускання і/або поглинання.

5. Цінний документ (1) за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що електролюмінесцювальний матеріал, який утворює пігментне ядро (20), має кубічну кристалічну структуру.

6. Цінний документ (1) за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що щонайменше один додатковий шар (26, 28, 30) покриття (24) утворений з неорганічного матеріалу з оксидів, нітридів, оксисульфідів, сульфідів металів або напівметалів, або тих, які (спів-)леговані металами або напівметалами.

7. Цінний документ (1) за п. 6, який **відрізняється** тим, що неорганічний матеріал утворений з SiO₂, SiO, TiO₂, NiO, Ni₂O₃, CoO, Co₂O₃, Y₂O₃ або ZrO₂.

8. Цінний документ (1) за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що покриття (24) лише частково покриває поверхню відповідного пігментного ядра (20).

9. Цінний документ (1) за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що покриття (24) має спектр пропускання, який має максимум (фіг. 6а) на заданій довжині хвилі.

10. Цінний документ (1) за п. 9, який **відрізняється** тим, що покриття (24) має засоби для генерування додаткового максимуму (фіг. 6f) у спектрі випромінювання (фіг. 6а).

11. Цінний документ (1) за п. 9, який **відрізняється** тим, що покриття (24) має засоби для зміщення максимуму (фіг. 6g) у спектрі випромінювання (фіг. 6а).

12. Цінний документ (1) за будь-яким з пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що покриття (24) має ще один додатковий шар, який викликає стиснення і фокусування прикладеного ззовні електричного поля у ділянці, яка безпосередньо оточує електролюмінесцювальний матеріал.

13. Спосіб виготовлення цінного документа (1) за будь-яким з пп. 1-12, який **відрізняється** тим, що

(13) C2

(11) 89027

(19) UA

для одержання маркувального шару (8) на несучу основу (2) наносять і розм'якшують смолу (32), який **відрізняється** тим, що у розм'якшеному стані смоли (32) наносять пігментні ядра (20) таким чином, що ці пігментні ядра (20) щонайменше частково занурюються у смолу (32), так, що лише частина поверхні пігментних ядер (20) виступає зі смоли (32) назовні, а потім наносять покриття (24) за допомогою конденсації з парової фази (PVD) і/або хімічного осадження з парової фази (CVD).

14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що використовують смолу (32) на основі акрилату.

15. Спосіб за п. 13 або 14, який **відрізняється** тим, що пігментні ядра (20) насипають на смолу (32) через сито.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що маркувальний шар (8) наносять на несучу основу (2) за допомогою методу перевідного друку.

17. Спосіб виготовлення цінного документа (1) за будь-яким з пп. 1-12, який **відрізняється** тим, що одержання електролюмінесцювальних пігментів (10) пігментні ядра (20) забезпечують покриттям (24) за допомогою конденсації з парової фази (PVD) і/або хімічного осадження з парової фази (CVD), і/або плазмового методу, і/або золь-гель-методу, і/або полімеризації, і/або нанесення електрохімічного/гальванічного покриття, і/або методом псевдозріженого шару, і/або за допомогою самовпорядкування (самоскладання) і/або гібридизації,

який **відрізняється** тим, що пігментні ядра (20) після нанесення на них покриття (24) піддають процесу подрібнення таким чином, що частину покриття (24) відповідним чином руйнують і видаляють, так що потім, найбільше, частина поверхні відповідного пігментного ядра (20) покрита шаром покриття (24).

18. Спосіб за п. 17, який **відрізняється** тим, що процес подрібнення проводять у кульовому млині, причому до початку або під час подрібнення вводять інтенсифікатор розмелу.

19. Спосіб за п. 17 або 18, який **відрізняється** тим, що як інтенсифікатор розмелу використовують ацетилхолін і/або масло, і/або водну суспензію.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 17-19, який **відрізняється** тим, що процес подрібнення проводять при одержанні фарби у тривалковій фарботерній машині, причому покриті пігменти (10) є компонентом фарби.

21. Спосіб за п. 20, який **відрізняється** тим, що як додаткові компоненти фарби передбачені плівкотвірні речовини і фарбувальні пігменти.

22. Спосіб за п. 20 або 21, який **відрізняється** тим, що зазор між поверхнями валків у тривалковій фарботерній машині встановлюють на величину, максимум, середнього діаметра пігментів (10).

23. Спосіб за будь-яким з пп. 17-22, який **відрізняється** тим, що процес подрібнення проводять протягом максимум двох годин.

24. Спосіб за будь-яким з пп. 17-23, який **відрізняється** тим, що маркувальний шар (8) наносять на несучу основу за допомогою способу друку, переважно - за допомогою трафаретного друку, метаграфського друку, офсетного друку, типоофсетного друку.

25. Спосіб за будь-яким з пп. 17-24, який **відрізняється** тим, що при нанесенні маркувального шару (8) використовують друкарську фарбу, в якій додатково до електролюмінесцювальних пігментів (10) міститься розчинник і/або зв'язувальна речовина.

26. Спосіб за будь-яким з пп. 17-25, який **відрізняється** тим, що друкарська фарба має загальний вміст пігментів менший 30 %, переважно - менший 25 %.

Винахід стосується цінного документа зі щонайменше одним елементом захисту, який у ділянці маркування містить маркувальний шар, який нанесений на несучу основу і містить електролюмінесцювальні пігменти. Він стосується також прийнятного для застосування у такому цінному документі електролюмінесцювального пігменту, способу виготовлення такого цінного документа і способу виготовлення таких електролюмінесцювальних пігментів.

Для захисту від фальсифікації або підробки цінні або захищені документи, такі як, наприклад, банкноти, посвідчення особи або картки із вбудованою мікросхемою, забезпечують так званими ознаками захисту або елементами захисту, які повинні надійно виключати, наприклад, у випадку паперових цінних документів, крім іншого, їх підробку шляхом виготовлення кольорових копій. При цьому такі елементи захисту можуть бути виконані, зокрема, у вигляді елементів, які оптично змінюються, таких як, наприклад, голограми або елементи з інтерференційними шарами, які при розгляді передають різні відтінки кольору залежно від кута спостереження, однак у процесі копіюван-

ня не будуть переноситися на копію. Проте, такі елементи захисту зовсім не можуть або можуть складно зчитуватися або перевірятися машинним способом, так що автоматизована перевірка захисту відповідних цінних документів є тільки умовною і можлива з високими технічними витратами.

З DE 197-08-543 відомий, однак, цінний документ, який особливо підходить також і для автоматизованої перевірки його елементів захисту. Для цього цінний документ у ділянці маркування містить як елемент захисту нанесений на несучу основу, наприклад, емісійний папір для банкнот, маркувальний шар, в який домішані електролюмінесцювальні пігменти. При перевірці або аутентифікації цього елемента захисту маркувальний шар, який містить електролюмінесцювальні пігменти, за допомогою відповідним чином виконаного контрольно-вимірювального приладу безконтактно піддають впливу змінного електричного поля. Це змінне електричне поле збуджує електролюмінесцювальні пігменти, які містяться у маркувальному шарі і які, у свою чергу, випускають електромагнітне випромінювання, яке може реєструватися безпосередньо або опосередкова-

но у відповідному приймачі. Зокрема, у комбінації з відповідним контрольно-вимірювальним приладом, подібним чином виготовлений цінний документ особливо підходить для автоматизованої і, таким чином, особливо надійної ідентифікації, причому лише з обмеженими технічними витратами.

В основі винаходу лежить задача створення цінного документа вищезазначеного типу, який відповідає особливо високому стандарту захисту. Крім того, необхідно створити прийнятні для застосування у такому цінному документі електролюмінесцювальні пігменти, спосіб виготовлення такого цінного документа і спосіб виготовлення таких пігментів.

Щодо цінного документа ця задача вирішується згідно з винаходом за допомогою того, що кожний з електролюмінесцювальних пігментів включає в себе утворене з електролюмінесцювального матеріалу ядро пігменту (пігментне ядро), яке оточене оптично активним покриттям.

При цьому винахід виходить з того міркування, що для відповідності особливо високому стандарту захисту цінний документ повинен був бути забезпечений електролюмінесцювальними пігментами.

При аналізі випущеного електролюмінесцювальними пігментами випромінювання, як правило, виконують настройку приймальної частини контрольно-вимірювального приладу, який використовується, на спектр випромінювання електролюмінесцювальних пігментів. При цьому за рахунок цілеспрямованого використання електролюмінесцювальних пігментів з і спектрами, які відрізняються один від одного, можливо особливо чітко сформувати характерну сигнатуру ознаки захисту і тим самим поліпшити якість аутентифікації. При цьому, у значенні розпізнавання справжності, може також бути передбачене порівняння одержаного при випробуванні спектра з очікуваним спектром для з'ясування ступеня їх відповідності. При цьому можна досягнути тим більш високої точності при розпізнаванні і, таким чином, тим більш високої захисної функції відповідної ознаки захисту для даного цінного документа, чим більш специфічно може задаватися спектр, який випускається електролюмінесцювальними пігментами, причому більш високу вибірність і точність перевірки забезпечує швидше більш гострокінцевий спектр, а не широкосмуговий спектр. Однак, у протилежність цьому, емісійні спектри відомих електролюмінесцювальних пігментів є порівняно широкосмуговими і можуть бути розширені за рахунок введення відповідних легувальних домішок тільки до обмеженої кількості спектрів, які виразно відрізняються один від одного.

Цінний документ для особливо високого стандарту захисту повинен був бути забезпечений електролюмінесцювальними пігментами, які розраховані особливим чином для емісії характерного спектра, який вибірно ідентифікується. Такий спектр, який вибірно ідентифікується, повинен мати, зокрема, порівняно малу ширину смуги частот з тим, щоб при чутливій до довжин хвиль перевірці було можливе особливо надійне віднесення випущених сигналів до індивідуальних груп або сортів

пігментів. При цьому встановлення справжності може бути зроблене залежним, зокрема, саме від наявності специфічних груп або сортів пігменту. Для забезпечення порівняно малої ширини смуги частот спектра, який випускається, покриття електролюмінесцювальних пігментних ядер передбачене таким, що, залежно від довжин хвиль, відбувається часткова «фільтрація» власне спектра, який випускається електролюмінесцювальним матеріалом. З цією метою покриття розраховане як оптично активне покриття. При цьому відбувається, наприклад, при одношаровому покритті, вибірно (селективне) за довжинами хвиль пропускання за рахунок використання нелінійно поглинального покриття. При такому нелінійно поглинальному покритті, наприклад, за допомогою цілеспрямованого легування покриття, наприклад, іонами металів (Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+}), у кристалічних ґратах покриття можуть бути створені відповідні енергетичні рівні, які при достатній інтенсивності світла можуть збуджуватися і викликають, таким чином, нелінійність. Покриття може бути при цьому розраховане таким чином, що певні частини спектра випромінювання придушуються.

Особливо вигідні оптичні властивості доцільно можуть бути досягнуті за допомогою цілеспрямованого використання ефектів інтерференції, за допомогою яких спектр, який випускається, може цілеспрямовано придушуватися або ослаблятися на окремих довжинах хвилі або у ділянках довжин хвиль. Використання таких ефектів інтерференції реалізоване за рахунок нанесення на електролюмінесцювальні пігментні ядра такого покриття, яке містить, переважно, щонайменше два шари, які відрізняються один від одного за їх показником заломлення.

В принципі, покриття пігментів набором тонких шарів з показником заломлення, який варіюється, відоме з EP 1-138-743 A1 або з EP 0-852-977 A1. Розкриті там рішення направлені, однак, на покриття магнітних пігментних ядер, причому такі покриття повинні забезпечувати підвищений показник заломлення і, разом з тим, високу відбивну здатність і світле забарвлення пігментів. Описані у цих публікаціях способи нанесення покриттів на пігментні ядра можуть знайти застосування також і у рішеннях, яке пропонується тут.

Переважно цінний документ пристосований для нанесення елемента захисту на несучу основу методом друку (друкарським способом), переважно - за допомогою трафаретного друку, металографського друку, офсетного друку, типоофсетного друку або перевідним способом. Для цього пігменти доцільно мають середній розмір частинок приблизно від 1 мкм до 50 мкм, переважно - приблизно від 3 мкм до 8 мкм, так що вони особливо підходять для застосування у способі захисного друку.

Особливо дрібнозернисті пігменти, які завдяки цьому особливо підходять для застосування у способі друку, є доступними, у той час як електролюмінесцювальний матеріал, який утворює відповідне пігментне ядро, переважно має кубічну кристалічну структуру.

Електролюмінесцювальний матеріал, який утворює відповідне пігментне ядро, складається доцільно зі сполуки II-VI, переважно - з (спів-

легованого ZnS, ZnSe, SrS, CaS або CdS, причому у ще одному переважному варіанті втілення легувальна домішка як активатор містить Cu і/або Au і/або Mn, а як співактиватор - галогенід-іони або тривалентні катіони. Альтернативні або додаткові переважні легувальні домішки можуть містити Ag, Fe, Co, Ni і/або рідкісні землі, такі як, зокрема, Tm, Tb, Dy, Gd, Yb, Sm, Eu.

Покриття, яке подібно до мікроінкапсуляції охоплює пігментне ядро, переважно має щонайменше один шар з неорганічного матеріалу, переважно - з оксидів, нітридів, оксисульфідів, сульфідів металів або напівметалів, які за необхідністю (спів-)леговані металами або напівметалами. При цьому у наступному переважному варіанті втілення як неорганічний матеріал передбачений SiO₂, SiO, TiO₂, NiO, Ni₂O₃, CoO, Co₂O₃, Y₂O₃ або ZrO₂. В альтернативному або додатковому переважному варіанті втілення неорганічний матеріал містить метал, переважно - Fe і/або Co, і/або Ni, і/або Cr, і/або Mo, і/або W, і/або V, і/або Nb.

Залежно від електропровідності покриття, інкапсуляція пігментних ядер за допомогою нанесення покриття могла б, подібно до клітки Фарадея, привести до того, що пігментне ядро повністю екранувалося б від прикладених зовні електричних полів. Це ускладнило б активацію пігментного ядра електричним полем, зокрема, змінним електричним полем, при аутентифікації цінних документів або робило б її повністю неможливою. Тому у наступному переважному варіанті втілення покриття покриває поверхню відповідного пігментного ядра лише частково.

Переважно, покриття розраховане на те, щоб особливим чином спрофілювати спектр випромінювання відповідного пігментного ядра і модифікувати його для досягнення особливо характерної сигнатури. У цьому значенні, щоб забезпечити спектр випромінювання пігменту з порівняно малою шириною смуги частот, в особливо переважному варіанті втілення покриття щодо коефіцієнтів заломлення його шарів і/або за товщиною його шарів вибрано таким чином, що спектральне пропускання покриття демонструє максимум на заданій довжині хвилі, переважно - довжині хвилі, при якій особливо виражений природний спектр випромінювання електролюмінесцювального матеріалу. При цьому такі параметри матеріалу, як показник заломлення і/або товщина шару, заздалегідь і цілеспрямовано задають таким чином, що внаслідок використання ефектів інтерференції у шарах покриття відбувається бажане «фокусування» (звуження) спектра випромінювання пігментів. При відповідних попередніх встановленнях покриття може діяти, наприклад, як смуговий фільтр або як фільтр верхніх або нижніх частот з крутим зрізом, а також у спектрі випромінювання можуть зміщатися максимуми або можуть генеруватися додаткові максимуми.

Щодо електролюмінесцювального пігменту згадана задача вирішується за допомогою того, що утворене з електролюмінесцювального матеріалу пігментне ядро оточене покриттям з нелінійними характеристиками пропускання і/або поглинання. Особливо переважні варіанти втілення електролюмінесцювального пігменту і покриття

відповідають варіантам втілення, передбаченим для цінного документа.

Такий електролюмінесцювальний пігмент може, переважно, бути застосований також у люмінесцентному пристрої як світловопроміньовальний компонент світлодіодів, дисплеїв або фонових підсвічувань. Електролюмінесцювальний пігмент доцільно захищається таким покриттям від впливів навколишнього середовища, зокрема - від міграції пар води.

Для вирішення задачі, направленої на спосіб виготовлення цінного документа, пропонуються два варіанти, які можуть знаходити застосування окремо або також у комбінації один з одним. У першому варіанті на несучу основу для одержання маркувального шару наносять і розм'якшують смолу, після чого у розм'якшеному стані смоли наносять пігментні ядра таким чином, що ці пігментні ядра занурюються, щонайменше частково, у смолу, так що лише частина поверхні пігментних ядер виступає зі смоли назовні, а потім наносять покриття за допомогою конденсації з парової фази (PVD) і/або хімічного осадження з парової (газової) фази (CVD). Тим самим забезпечується те, що при нанесенні покриття на пігментні ядра лише частина їх поверхні забезпечується цим покриттям, так що надійно виключається екранування пігментних ядер у відношенні до збуджувального електричного поля через покриття, яке повністю оточує їх поверхні.

При цьому переважно використовують смолу на основі акрилату, причому в альтернативному або додатковому переважному варіанті втілення пігментні ядра насипають на смолу через сито. При цьому застосування сита дає можливість особливо простим способом забезпечити високу гомогенність і рівномірний розподіл пігментних ядер по поверхні.

У другому варіанті маркувальний шар наносять на несучу основу за допомогою методу друку, переважно - за допомогою трафаретного друку, металографського друку, офсетного друку, типоофсетного друку або способом перевідного друку. Такий спосіб в особливо сприятливій мірі підходить для виготовлення великих кількостей примірників порівняно простими засобами.

При цьому при нанесенні маркувального шару переважно використовують друкарську фарбу, в якій додатково до електролюмінесцювальних пігментів містяться розчинник і/або зв'язувальна речовина. Доцільно друкарська фарба за своїм складом і за компонентами, які входять в нього, розрахована на особливо сприятливу застосовність у процесі друкування. Для цього друкарська фарба переважно має вміст пігментів менший 30%, більш переважно - менший 25%.

Щодо способу виготовлення особливо прийнятних для застосування у цінному документі електролюмінесцювальних пігментів згадана задача вирішується тим, що пігментні ядра забезпечують покриттям за допомогою конденсації з парової фази (PVD), і/або хімічного осадження з парової фази (CVD), і/або плазмового методу, і/або зольгель-методу, і/або полімеризації, і/або нанесення електрохімічного/гальванічного покриття, і/або методом псевдозрізженого (вихрового) шару, і/або

за допомогою самовпорядкування (самоскладання) і/або гібридизації. Щоб при цьому забезпечити, для уникнення екранування пігментного ядра від прикладеного електричного поля, те, що покриття лише частково оточує пігментне ядро, пігментні ядра після нанесення на них покриття переважно піддають процесу подрібнення таким чином, що частину покриття кожного разу руйнують і видаляють, так що після цього найбільше частина поверхні відповідного пігментного ядра залишається покритою нанесеним покриттям.

При цьому доцільно процес подрібнення проводять у кульовому млині, причому до початку або під час подрібнення вводять інтенсифікатор розмелу. При цьому як інтенсифікатор розмелу особливо підходить ацетилхолін і/або масло, і/або водна суспензія.

Для особливо незначних виробничих витрат процес подрібнення може бути вигідно інтегрований у виготовлення фарби. Для цього процес подрібнення перевалено проводять при одержанні фарби у тривалковій фарботерній машині, причому покриті пігменти являють собою компонент (складову частину) фарби. При цьому як додаткові компоненти фарби переважно передбачені плівкотвірні речовини (біндери) і фарбувальні пігменти. Щоб забезпечувати бажану, порівняно дрібнозернисту структуру пігментів, зазор між поверхнями валків у тривалковій фарботерній машині переважно встановлюють на величину, максимум, середнього діаметра пігментів.

Процес подрібнення у переважному варіанті втілення проводять, максимум, дві години, внаслідок чого забезпечується те, що покриття повністю з пігментних ядер знову не видаляється.

Досягнуті за допомогою винаходу переваги полягають, зокрема, у тому, що за рахунок оптично активного покриття пігментних ядер відбувається вибірне за довжинами хвиль пропускання. Його досягають, наприклад, при одношаровому покритті, за допомогою нанесення нелінійно поглинального покриття з цілеспрямованим легуванням, наприклад, іонами металів (Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+}). Далі, за допомогою багатошарового покриття пігментних ядер, в яких можуть бути передбачені два, три або навіть більше шарів покриття з показниками заломлення, які повністю або частково відрізняються, через ефекти інтерференції може виявитися можливою цілеспрямована модифікація спектра, який випускається електролюмінесцювальними пігментними ядрами. Причому цей спектр може бути сформований, зокрема, порівняно вузькосмуговим, так що може досягатися особливо характерна сигнатура спектра випромінювання. При цьому, за рахунок відповідного вибору матеріалу для електролюмінесцювального пігментного ядра у комбінації із заданою величиною належним чином вибраних параметрів покриття, тобто, зокрема, належним чином вибраних показників заломлення і товщин шарів для нанесених шарів покриття, можна заздалегідь задавати групи або сорти пігментів, які відрізняються один від одного за їх спектрами випромінювання, так що можуть бути забезпечені ознаки захисту, які відрізняються одна від одної щодо їх характерних довжин хвиль випромінювання.

За допомогою високої гнучкості, яка досягається внаслідок цього, по властивостях випромінювання в ознаках захисту, може досягатися особливо високий стандарт захисту у відповідному документі, який захищається. Таким чином, тепер відкривається можливість цілеспрямованого використання властивостей покриття пігментів для класу пігментів, важливого для машинної верифікації цінних і захищених документів.

Крім цього, якщо покриття виявляє певну електропровідність, щонайменше - в одному з шарів, то також особливо сприятливо може бути досягнуте локальне підсилення збуджуваного електричного поля. А саме, у цьому випадку відповідний шар покриття діє як свого роду локальний «плаваючий» електрод, який знаходиться у безпосередній просторовій близькості до електролюмінесцювального матеріалу і який викликає стиснення і фокусування безконтактно прикладеного ззовні електричного поля у ділянці, яка безпосередньо оточує електролюмінесцювальний матеріал. Внаслідок цього, навіть при порівняно малих напругах прикладеного ззовні поля може бути локально перевищене поле збудження електролюмінесцювального матеріалу, так що вже при порівняно малих напругах прикладеного ззовні поля робиться можливим надійне збудження люмінесценції. Таким чином, саме завдяки особливо вигідній комбінації цих ефектів можливий як особливо чіткий, вузькосмуговий спектр, так і застосування при перевірці порівняно невеликих напруг контрольного поля.

Нижче детальніше пояснюється приклад втілення винаходу за допомогою креслень. На них показані:

на Фіг.1 - цінний документ у горизонтальній проекції;

на Фіг.2 - ділянка маркування цінного документа згідно з Фіг.1 у розрізі;

на Фіг.3 - розрізи через елемент захисту цінного документа згідно з Фіг.1 (схематично);

на Фіг.4, 5 - відповідно електролюмінесцювальний пігмент у розрізі;

на Фіг.6 - схематично, кожний по одному, спектр випромінювання електролюмінесцювального пігменту: у випадку з непокритим (Фіг.6a) і покритими (Фіг.6b-6g) пігментами;

на Фіг.7 - приклади електролюмінесцювальних пігментів у розрізі; і

на Фіг.8 - розріз частини елемента захисту під час його виготовлення (схематично).

Однакові елементи забезпечені на всіх кресленнях одними і тими ж посилальними номерами позицій.

Цінний документ 1 згідно з Фіг.1, під яким, наприклад, може розумітися банкнота, посвідчення особи, картка із вбудованою мікросхемою (чіп-карта) або будь-який інший гарантований від підробки або копіювання захищений документ або продукт (виріб), містить як основний елемент несучу основу 2, яка може бути виконана, залежно від цільового призначення цінного документа 1, з паперу, з пластмаси, з ламінованих шарів пластмаси або з іншого відповідним чином вибраного матеріалу. На несучу основу 2 у ділянці 4 маркування нанесений елемент 6 захисту. Елемент 6

захисту і покрита ним ділянка 4 маркування можуть бути вибрані за розмірами і виконані будь-якими згідно з критеріями, які відповідають цільовому призначенню, і, зокрема, - для оптичного відтворення друкованого зображення (відбитка), наприклад, числового значення.

Елемент 6 захисту служить як ознака захисту - для розпізнавання того, чи є даний цінний документ 1 справжнім. Для цього застосовують методи верифікації (перевірки) або аутентифікації, за допомогою яких перевіряють певні хімічні або фізичні властивості ознаки захисту і таким чином розпізнають, чи відповідає ця ознака захисту очікуваним величинам.

Елемент 6 захисту в особливій мірі пристосований для забезпечення можливості автоматизованого аналізу його захисної функції. Для цього елемент 6 захисту у ділянці 4 маркування містить нанесений на несучу основу 2 маркувальний шар 8, як це показано у прикладі втілення згідно з Фіг.2 у розрізі. При цьому забезпеченні автоматизованого аналізу маркувальний шар 8 виконаний на основі електролюмінесцювальних пігментів 10. При цьому, для аутентифікації або аналізу елемента 6 захисту передбачене безконтактне опромінення маркувального шару 8 електромагнітним випромінюванням з належним чином вибраного контрольно-вимірювального приладу, як це розкрито, наприклад, у документі DE 197-08-543. Електромагнітне випромінювання, яке опромінює маркувальний шар 8, запускає у пігментах 10 явища електролюмінесценції, причому електромагнітне випромінювання у відповідь, яке генерується при цьому, може реєструватися і автоматично оцінюватися відповідним датчиком.

Як показано на Фіг.3а, маркувальний шар 8 може бути нанесений на несучу основу 2 за допомогою способу друку, зокрема, за допомогою трафаретного друку, металографського друку, офсетного друку або типоофсетного друку. При цьому маркувальний шар 8 містить, з одного боку, електролюмінесцювальні пігменти 10, а з іншого боку - додаткові компоненти друкарської фарби, такі як, наприклад, фарбувальні пігменти і/або плівкотвірні речовини 12. При цьому, як альтернатива способу друку, також може бути використана інша методика нанесення покриття, така як, наприклад, фарбування (нанесення лакофарбового покриття). У прикладі втілення згідно з Фіг.3b елемент захисту, навпаки, складається з підкладки 14 і покриття 16. Підкладка 14 при цьому може бути паперовим, полімерним або багатошаровим (нетканим) матеріалом. Як покриття 16 у цьому випадку міг би використовуватися порошок, який містить електролюмінесцювальні пігменти 10, або також суміш показаного на Фіг.3а вигляду. Елемент 6 захисту з показаною на Фіг.3b структурою може бути з'єднаний з цінним документом 1, наприклад, склеюванням або ламінуванням.

У наступному прикладі втілення для виготовлення елемента 6 захисту або цінного документа 1 порошок, який містить електролюмінесцювальні пігменти 10, може бути змішаний з частинками пластмаси або частинками попередника пластмаси (форполімеру) і перероблений у плівку (фольгу) за допомогою каландрування, екструдуювання або

відливання плівок. При цьому плівка може вже сама по собі являти собою цінний документ 1 або елемент 6 захисту або може бути з'єднана за допомогою одного або більше етапів ламінування або склеювання з носієм.

Елемент 6 захисту розрахований на відповідність особливо високим стандартам захисту. Для цього забезпечене те, що електролюмінесцювальні пігменти 10 елемента 6 захисту мають особливо вузькосмуговий спектр випромінювання у відповідь на опромінювальне змінне електричне поле, так що при належній настройці контрольно-вимірювального приладу є можливим індивідуалізоване розпізнавання і співвіднесення специфікованої групи або сорту електролюмінесцювальних пігментів 10. Щоб гарантувати це, кожний з електролюмінесцювальних пігментів 10 містить показане як приклад на Фіг.4 пігментне ядро 20, яке обмежене його поверхнею 22. Пігментне ядро 20 складається з електролюмінесцювального матеріалу, тобто з матеріалу, який випускає електромагнітне випромінювання при прикладенні змінного електричного поля. Типові електролюмінесцювальні матеріали складаються з ґрат-основи («ґрат-хазяїна»), сполуки II-VI, наприклад, сульфід цинку (ZnS), селенід цинку (ZnSe), сульфід стронцію (SrS), сульфід кальцію (CaS) або сульфід кадмію (CdS). Такі матеріали містять активатор, причому цей активатор введений у ґрати-основу як легувальна домішка. Такі легувальні домішки можуть складатися з міді (Cu), золота (Au) або марганцю (Mn).

Крім того, електролюмінесцювальні матеріали містять співактиватори, які також є легувальними домішками у ґратах-основі. Ці легувальні домішки можуть бути введені, з одного боку, як галогенід-іони (іони хлору (Cl^-), іони бромі (Br^-) або іони йоду (I^-), або як тривалентні катіони (іони алюмінію (Al^{3+}), іони галію (Ga^{3+}), іони індію (In^{3+}), іони Європію (Eu^{3+}), іони прометію (Pm^{3+}), іони празеодиму (Pr^{3+})). Поширений електролюмінесцювальний матеріал складається, наприклад, з ґрат-основи сульфід цинку з легувальними домішками марганцю і хлору (ZnS: Mn, Cl) і переважно має кубічні кристалічні ґрати. Альтернативно або додатково, легувальні домішки можуть включати в себе срібло (Ag), залізо (Fe), кобальт (Co), нікель (Ni) і/або деякі рідкісні землі, такі як тулій (Tm), тербій (Tb), диспрозій (Dy), гадоліній (Gd), ітербій (Yb), самарій (Sm), Європій (Eu).

Електромагнітне випромінювання, яке випускається електролюмінесцювальними пігментними ядрами 20 при збудженні змінним електричним полем, лежить у ділянці довжин хвиль від 200нм до 3мкм. Середній діаметр (т.з. індекс D-50) таких пігментних ядер 20 складає у даному прикладі втілення, найбільше, 30мкм, переважно - менше 25мкм, особливо переважно - приблизно від 1мкм до 15мкм.

Щоб гарантувати бажані оптичні властивості, відповідне пігментне ядро 20 оточене щонайменше одношаровим оптично активним покриттям 24 з утворенням власне пігментів 10. При цьому, наприклад, при одношаровому покритті відбувається вибірне за довжинами хвиль пропускання за рахунок нелінійно поглинального покриття за допомо-

гою цілеспрямованого легування, наприклад, іонами металів (Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+}). При цьому у прикладі втілення згідно з Фіг.5 показане оптично активне покриття 24 з трьох шарів 26, 28, 30 для додаткового цілеспрямованого використання ефектів інтерференції. Однак може бути передбачена інша, належним чином вибрана кількість шарів покриття, наприклад, два або навіть більше, ніж три.

Шари 26, 28, 30, які утворюють це покриття 24, виконані у даному прикладі втілення з неорганічного матеріалу. Однак вони можуть бути виконані також з органічних матеріалів на основі полімерів, таких як, наприклад, поліетилентерефталат (ПЕТФ) і/або поліметилметакрилат (ПММА). Як неорганічний матеріал розглядаються метали, зокрема - залізо (Fe), кобальт (Co), нікель (Ni), хром (Cr), молібден (Mo), вольфрам (W), ванадій (V) або ніобій (Nb). Металооксидні шари виконані, переважно, з діоксиду кремнію (SiO_2), оксиду кремнію (SiO), діоксиду титану (TiO_2), оксиду ітрію (Y_2O_3) або діоксиду цирконію (ZrO_2). Товщина такого шару 26, 28, 30 повинна складати, найбільше, 1мкм, а переважно - від 50 до 200нм.

Оптично активне покриття 24 нанесене на відповідне пігментне ядро з тією метою, щоб за рахунок цілеспрямованого використання інтерференцій потрібним чином модифікувати спектр випромінювання електролюмінесцювального матеріалу пігментного ядра 20 і зробити його, зокрема, порівняно вузькосмуговим. Для цього шари 26, 28, 30 покриття 24 у даному прикладі втілення вибрані таким чином, що показник заломлення між сусідніми шарами 26, 28, 30 значно відрізняється. У цьому випадку гарантується, що електролюмінесцювальний матеріал, який утворює пігментне ядро 20, при збудженні змінним електричним полем випускає електромагнітне випромінювання, яке потім зазнає ефектів інтерференції у покритті 24.

Шари 26, 28, 30 виконані щодо товщини шарів та їх відповідного показника заломлення таким чином, що електромагнітне випромінювання, яке випускається електролюмінесцювальним матеріалом пігментного ядра 20, проходить ці шари тільки у певних, заздалегідь заданих ділянках спектра довжин хвиль. При цьому використовується наступна відома закономірність:

$$n \cdot d = m \cdot \lambda / 2$$

або

$$n \cdot d = m \cdot \lambda / 4,$$

залежно від того, чи повинне у відповідному хвильовому діапазоні досягатися підсилення або гашення, причому m - це ціле число, а λ - довжина хвилі електромагнітного випромінювання, яке повинне підсилюватися або гаситися. Тоді шари 26, 28, 30 позначаються як так звані $\lambda/2$ - або $\lambda/4$ -шари.

За рахунок застосування такого покриття 24 пігментних ядер 20 вдається істотно модифікувати спектр випромінювання пігментних ядер 20, як це роз'яснено, як приклади, за допомогою спектрів на Фіг.6а-6g. У той час як електролюмінесцювальний матеріал, як якісно показано на Фіг.6а у вигляді спектра інтенсивності(I)-довжина хвилі(λ) для непокритого пігментного ядра 20, виявляє порівняно

широкосмуговий спектр випромінювання з максимумом на довжині хвилі λ_0 , за рахунок покриття 24 вдається істотно зменшувати ширину цього спектра. Приклад цього показаний на Фіг.6b на основі ще одного спектра інтенсивності(I)-довжина хвилі(λ). Цей спектр, характерний для електролюмінесцювальних пігментів 10, утворених із забезпечених покриттям 24 пігментних ядер 20, має значно меншу ширину смуги частот $\Delta\lambda$ порівняно з показаним на Фіг.6а спектром. У показаних на Фіг.6b і 6c прикладах втілення покриття 24 вибрано таким чином, що як для довжин хвиль нижчих довжини хвилі λ_0 (відповідно, λ_0 і λ_1), так і для довжин хвиль вищих довжини хвилі λ_0 (відповідно, λ_0 і λ_1) здійснюється фільтрація або ослаблення випромінювання, яке випускається, так що у цьому випадку покриття 24 діє як смуговий фільтр, і при цьому досягається максимум (Фіг.6b) або декілька максимумів, наприклад, два максимуми (Фіг.6c). Однак, залежно від бажаного заданого виду спектра електролюмінесцювальних пігментів 10, покриття 24 може бути виконане у вигляді фільтра верхніх частот з крутим зрізом (Фіг.6d), який ослабляє, зокрема, випромінювання, яке випускається, з більшими довжинами хвиль, ніж довжина хвилі λ_0 , або у вигляді фільтра нижніх частот з крутим зрізом (Фіг.6e), який ослабляє, зокрема, випромінювання з меншими довжинами хвиль, ніж довжина хвилі λ_0 . Крім того, при задаванні відповідних параметрів також може генеруватися додатковий максимум (Фіг.6f), або ж максимум у спектрі випромінювання може зміщатися, як позначено на Фіг.6g подвійною стрілкою.

Щоб при вибраних матеріалах, зокрема, беручи до уваги наявність металевих компонентів у покритті 24, відвернути повне екранування пігментних ядер 20 від прикладеного змінного електричного поля внаслідок ефекту Фарадея, покриття 24 у прикладах втілення згідно з Фіг.7 таким чином нанесене на відповідне пігментне ядро 20, що воно лише частково покриває його поверхню 22. Щоб це гарантувати, при виготовленні цінного документа 1 може бути застосований спосіб, проміжний продукт якого зображений на Фіг.8. У цьому прикладі втілення виготовлення елемента 6 захисту передбачена підкладка 14 для елемента 6 захисту. На підкладку 14 наносять смолу 32, причому цю смолу 32 розм'якшують або після нанесення, або відразу перед ним, або під час нанесення за допомогою підведення тепла. Потім на поверхню смоли 32 насипають пігментні ядра 20 з електролюмінесцювального матеріалу. Переважно, це відбувається крізь сито, так що гарантований особливо рівномірний розподіл пігментних ядер 20. При цьому розм'якшення смоли 32 виконують з такою інтенсивністю (на таку товщину), що пігментні ядра 20 не занурюються у смолу 32 повністю, і майже всі ядра виступають частиною своєї поверхні зі смоли 32. Потім здійснюють нанесення покриття, наприклад, за допомогою PVD- або CVD-методу, внаслідок чого пігментні ядра 20 покривають лише частково.

Однак, альтернативно, на першому технологічному етапі може бути передбачене одержання пігментів 10 з повним покриттям 24, як показано на

Фіг.5. При цьому нанесення покриття 24 на пігментні ядра 20 може відбуватися, зокрема, за допомогою конденсації з парової фази (PVD), хімічного осадження з парової фази (CVD) або золь-гель методу. Щоб гарантувати лише частково покриття поверхню 22 пігментних ядер 20, виходячи з підготовлених подібним чином пігментів 10, після етапу нанесення покриття виконують процес подрібнення. За допомогою подрібнення руйнують і видаляють частину покриття зі спочатку повністю покритого пігментного ядра 20. При цьому процес подрібнення проводять, наприклад, у кульовому млині, причому до порошку перед подрібненням або під час подрібнення додають інтенсифікатор розмелу. При цьому як інтенсифікатор розмелу може бути передбачений ацетилхолін ($[(N(CH_3)_3(C_2H_5O))^+COO^-]$), масло або водна суспензія.

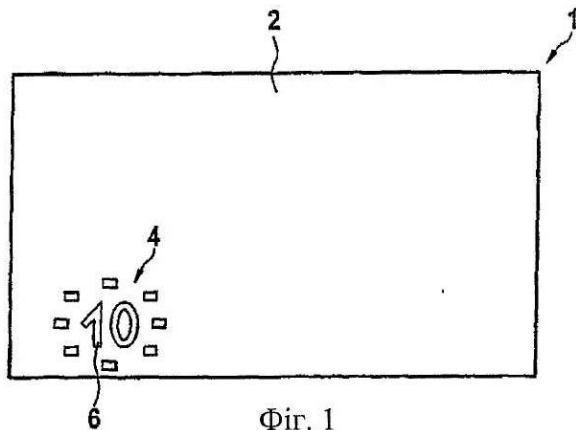
Однак, альтернативно, процес подрібнення може також відбуватися у рамках одержання друкарської фарби, так що сумарно необхідні витрати виробництва підтримуються особливо низькими. Для цього електролюмінесцювальні пігменти 10 додають до друкарської фарби, з використанням якої цінний документ 1 може у цьому випадку бути надрукований для виготовлення елемента 6 захисту і його маркувального шару 8. Фарба, яка складається, у загальному випадку, з плівкотвірних речовин і фарбувальних пігментів, у цьому випадку додатково містить електролюмінесцювальні пігменти 10 з повним оптично активним покриттям 24. Якщо фарбу подають тепер, як це, загалом, звичайно прийнято при виготовленні фарби, у тривалкову фарботерну машину, і зазор між поверхнями валків у цій тривалковій фарботерній машині

встановлюють таким чином, що цей зазор є трохи меншим або, найбільше, таким, який відповідає середньому діаметру частинок порошку, то тут ядра частинок порошку з повним покриттям зазнають також процесу подрібнення, так що у результаті одержують суміш з фарби та електролюмінесцювальних пігментів 10, пігментні ядра 20 яких лише частково покриті на їх поверхні 22.

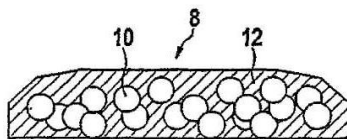
Час розмелу у кульовому млині або процес подрібнення у тривалковій фарботерній машині складають, переважно, від 30 хвилин до 2 годин. Після закінчення цього періоду часу досягається достатня гомогенність, однак при цьому відвертається руйнування пігментних ядер 20 при розмелюванні.

Перелік номерів посилальних позицій

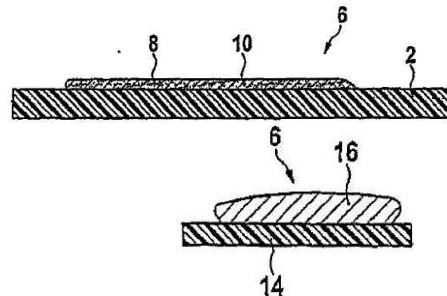
- 1 - Цінний документ
- 2 - Несуча основа
- 4 - Ділянка маркування
- 6 - Елемент захисту
- 8 - Маркувальний шар
- 10 - Електролюмінесцювальний пігмент
- 12 - Стрілка
- 14 - Електроди
- 16 - Покриття
- 20 - Пігментне ядро
- 22 - Поверхня
- 24 - Оптично активне покриття
- 26, 28, 30 - Шари
- 32 - Смола
- I - Інтенсивність
- $\lambda, \lambda_0, \lambda_1$ - Довжина хвилі
- $\Delta\lambda$ - Смуга частот



Фіг. 1



Фіг. 3a



Фіг. 2

Фіг. 3b

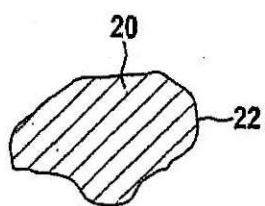


Fig. 4

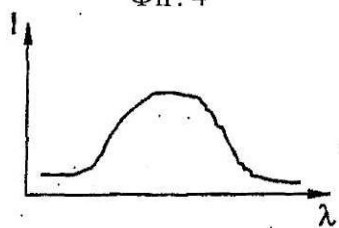


Fig. 6a

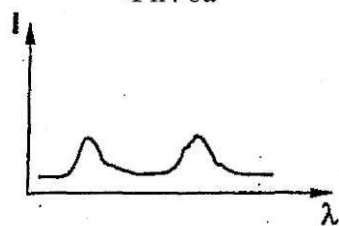


Fig. 6c

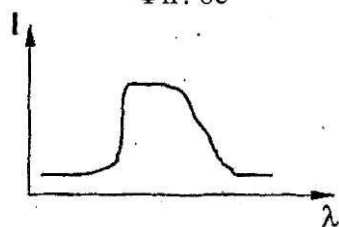


Fig. 6e

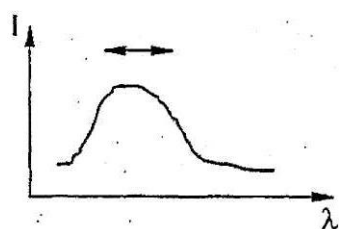


Fig. 6g

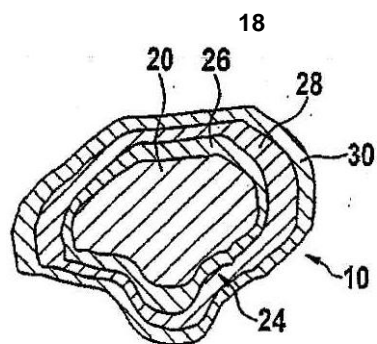


Fig. 5

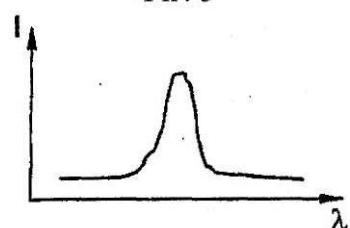


Fig. 6b

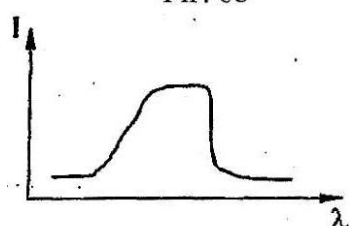


Fig. 6d

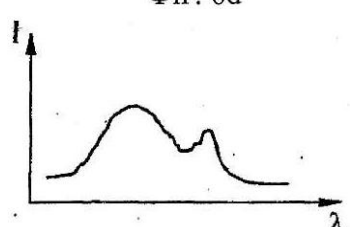


Fig. 6f

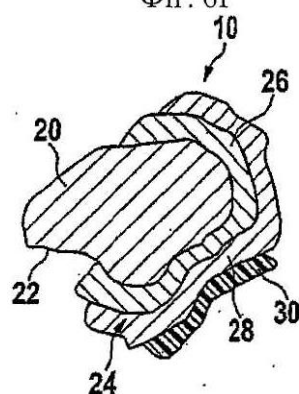


Fig. 7a

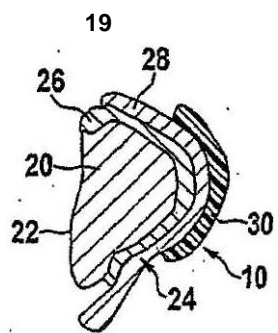


Fig. 7b

89027

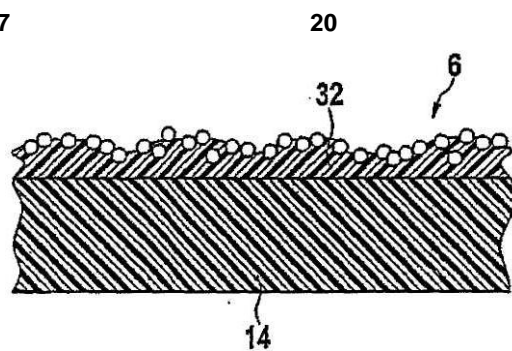


Fig. 8