



(10) **DE 199 34 436 B4** 2011.06.22

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 34 436.1**  
(22) Anmeldetag: **22.07.1999**  
(43) Offenlegungstag: **25.01.2001**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **22.06.2011**

(51) Int Cl.: **C09K 11/08 (2006.01)**  
**C09K 11/56 (2006.01)**  
**C09D 11/02 (2006.01)**  
**D01F 1/04 (2006.01)**  
**G01N 21/63 (2006.01)**  
**A41D 31/00 (2006.01)**  
**A41B 17/00 (2006.01)**  
**D21H 21/48 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Honeywell International Inc., N.J., Morristown, US**

(74) Vertreter:  
**Patent- und Rechtsanwälte Bardehle Pagenberg,  
81679, München, DE**

(72) Erfinder:  
**Bley, Bianca, Dr., 30167, Hannover, DE;**  
**Fischbeck, Uwe, 31553, Sachsenhagen, DE;**  
**Potrawa, Thomas, Dr., 30926, Seelze, DE; Siggel,  
Alfred, Dr., 30926, Seelze, DE; Wieczorek,  
Jürgen, Dr., 30823, Garbsen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 692 07 008 T2**  
**EP 0 258 908 B1**

**Ullmann's Encyclopedia of Industrial  
Chemistry, Vol. A 15, VCH Verlagsgesellschaft  
Weinheim, 1990**

**Römpp Online Version 3.0 Stichwort "Sintern"**

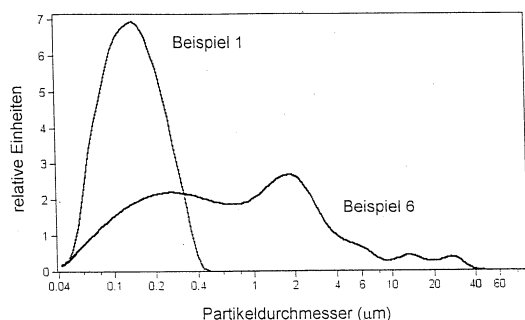
(54) Bezeichnung: **Verwendung feinstkörniger anorganischer Leuchtstoffe**

(57) Hauptanspruch: Verwendung eines mittels Festkörpersynthese hergestellten, anorganischen Leuchtstoffs mit Partikeln umfassend:

ein Wirtsgitter ausgewählt aus der Gruppe umfassend ZnS und/oder ZnS/ZnO und/oder ZnS/CdS; und mindestens einen Aktivator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Co, Cu, Al, Ag, Au, Mn, Cr, Ti und Th; wobei die genannten Partikel eine mittlere Teilchengröße von 10 nm bis 1000 nm aufweisen

und wobei die genannten Partikel ein Verhältnis von relativer Fluoreszenzhelligkeit zu mittlerer Teilchengröße von mindestens 0,39 nach Bestrahlung mit UV-Strahlung besitzen, erhältlich durch ein Verfahren, umfassend die Schritte:

Bereitstellen einer Mischung von mindestens einem Wirtsgitterausgangsstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sulfid, Oxid, Sulfat, Carbonat oder Chlorid des Zn und mindestens einem Aktivatorausgangsstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sulfid und/oder Oxid und/oder einer unter Sinterbedingungen zersetzbaren Verbindung eines Elements der Gruppe umfassend Co, Al, Cu, Ag, Au, Mn, Cr, Ti und Th, wobei die genannte Mischung unter...



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung feinstkörniger anorganischer Leuchtstoffe, zur Herstellung lumineszierender Fasern sowie Druckfarben.

**[0002]** UV-anregbare Leuchtstoffe sind bekannt und werden z. B. in Sicherheitsdokumenten oder maschinenlesbaren Dokumenten eingesetzt. Auch in den sogenannten Leuchtstofflampen oder Leuchtstoffwerberöhren sowie in Quecksilber-Hochdrucklampen kommen die UV-anregbaren Leuchtstoffe zum Einsatz. Die Auswahl der Leuchtstoffe erfolgt nach der gewünschten Emissionsfarbe. Neben der Anregung durch UV-Strahlen gibt es je nach Leuchtstoff noch andere Anregungsmöglichkeiten. Zum Beispiel lassen sich manche Leuchtstoffe durch Elektronenstrahlen anregen, was vor allem bei Fernseh- und Computerbildschirmen sowie bei Oszillographenröhren und Bildwandlern ausgenutzt wird. Bei Anregung durch sichtbares Licht sind insbesondere Leuchtstoffe von Bedeutung, die durch Anregung mit kurzweiligem sichtbaren Licht nach Abschalten der anregenden Lichtquelle längere Zeit nachleuchten, also starke Phosphoreszenz zeigen. Die Nachleuchtfarben haben in der letzten Zeit sehr an Bedeutung zugenommen, weil man damit Fluchtwege markieren kann, die bei Lichtausfall noch erkannt werden können. Ferner gibt es auch Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe, d. h. Leuchtstoffe, die beim Anlegen eines elektrischen Feldes leuchten. Elektrolumineszenzfähige Verbindungen sind z. B. ZnS, ZnSe, CdS usw., die mit verschiedenen Aktivatoren, wie Cu oder Mn, aktiviert sind. Anwendung finden die Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe beispielsweise bei Zifferblättern von Meßinstrumenten.

**[0003]** Leuchtstoffe können entweder aus organischen Verbindungen oder aus anorganischen Verbindungen bestehen. Anorganische Leuchtstoffe besitzen im allgemeinen den Vorteil einer sehr guten Lichtechtheit im Vergleich zu den organischen Leuchtstoffen. Große Nachteile für spezielle Applikationen der bisher bekannten anorganischen Leuchtstoffe sind jedoch neben der hohen Korngröße die Härte und die hohe Dichte. Eine hohe Korngröße bewirkt ein geringes Auflösungsvermögen der einzelnen Strukturen wie z. B. feine Linien, Pixel, kleine Buchstaben oder Bildelemente. Kleine Austrittsöffnungen in mechanischen Druckvorrichtungen können durch zu große Partikel verstopfen. Eine hohe Härte kann mechanischen Abrieb und Verschleiß in den Druckmaschinen verursachen. Eine hohe Dichte bewirkt ein Ansitzen des Leuchtstoffs in einem flüssigen Medium und somit eine inhomogene Verteilung des Leuchtstoffes in der Farbe. Die Leuchtstoffsuspension muß vor der Anwendung homogenisiert werden. Organische Leuchtstoffe, deren Dichte sich nur wenig von der Dichte des Mediums unterscheidet, bleiben dagegen sehr lange in der Schwebe.

**[0004]** Anorganische Leuchtstoffe sind normalerweise polykristalline Pulver. Es ist wohlbekannt, daß die Kristalle erheblich an Helligkeit einbüßen, wenn ihre Korngröße etwa durch mechanisches Zerkleinern verringert wird. Es ist nicht möglich, kristalline anorganische Leuchtstoffe ohne Helligkeitsverlust zu mahlen. Deshalb war die Anwendung anorganischer Leuchtstoffe bisher auf Druckfarben für Sieb-, Tief- und Flachdruck beschränkt, je nach der Größe der Partikel. Gerade zur Herstellung von Sicherheitsdokumenten oder maschinenlesbaren Dokumenten, deren Aufdruck aus feinen Strukturen bestehen soll, sind geringe Partikelgrößen erforderlich. Für ein Verfahren wie den Ink-Jet-Druck, bei dem die Tinte durch eine feine Düse auf das zu bedruckende Gut aufgebracht wird, sind die herkömmlichen anorganischen Leuchtstoffe zu grob, da sie die Düsen verstopfen würden. Diese Verarbeitungstechnik ist bislang den organischen Leuchtstoffen vorbehalten gewesen.

**[0005]** Häufig eingesetzte anorganische Leuchtstoffe sind verschiedene Aktivatoren enthaltende Zinksulfide, beispielsweise ZnS:Cu, ZnS:Ag und ZnS:Mn. Üblicherweise werden derartige Leuchtstoffe mittels Festkörpersynthese dargestellt. Die über die bekannten Festkörpersynthesen hergestellten anorganischen Leuchtstoffe besitzen mittlere Korngrößen von deutlich mehr als 1 Mikrometer.

**[0006]** Sowohl aus der EP 0 622 439 wie auch aus dem Artikel aus Journal of Luminescence, 66/67 (1998) 315–318 ist bekannt, nanoskalige, mit einem Aktivator dotierte Leuchtstoffpartikel, wie beispielsweise ZnS:Mn, mittels eines „naßchemischen“ Verfahrens herzustellen. Allerdings benötigen die so hergestellten Partikel, deren Größe kleiner als 10 nm ist, zur Stabilisierung eine Oberflächenmodifizierung. Häufig wird hierbei als grenzflächenaktiver Stoff, d. h. als sogenanntes „surfactant“, Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt. Durch dessen Anlagerung an der Oberfläche der einzelnen nanoskaligen Partikel wird ein Zusammenlagern der einzelnen Partikel verhindert. Die Fluoreszenzhelligkeiten sind allerdings erheblich geringer als die der entsprechenden mikroskaligen Leuchtstoffe.

**[0007]** Eine Aufgabe der Erfindung ist es nun, eine Verwendung nanoskaliger anorganischer Leuchtstoffpartikel für die Herstellung lumineszierender Fasern oder Druckfarben bereitzustellen, die einfach herzustellen sind und deren Fluoreszenzhelligkeiten gegenüber den entsprechenden mikroskaligen Leuchtstoffpartikeln keine

oder nur wenig an Stärke einbüßen, und gleichzeitig eine hohe Lichtechtheit und intensive Lumineszenzeffekte, insbesondere im sichtbaren Wellenlängenbereich, aufweisen.

**[0008]** Diese Aufgabe wird durch die Verwendung eines anorganischen Leuchtstoffs gemäß Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungsmöglichkeiten und Vorteile werden in den Unteransprüchen angegeben. In weiteren unabhängigen Ansprüchen werden weitere Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

**[0009]** Demgemäß wird erfindungsgemäß ein anorganischer mittels Festkörpersynthese hergestellter Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm, vorzugsweise von höchstens 800 nm, weiter bevorzugt von höchstens 600 nm und besonders bevorzugt von höchstens 400 nm bereitgestellt. Vorzugsweise besitzt der erfindungsgemäße Leuchtstoff eine mittlere Teilchengröße, die mindestens 10 nm, vorzugsweise mindestens 20 nm beträgt.

**[0010]** Insbesondere liegt die mittlere Korngröße der Leuchtstoffpartikel im Bereich von ungefähr 50 nm bis ungefähr 400 nm, besonders bevorzugt in einem Bereich von ungefähr 100 nm bis etwa 200 nm.

**[0011]** Erfindungsgemäß umfasst der anorganische Leuchtstoff mindestens ein Wirtsgitter auf der Basis von ZnS und/oder ZnS/ZnO und/oder ZnS/CdS und mindestens einen Aktivator. Der Aktivator weist dabei mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Co, Cu, Al, Ag, Au, Mn, Cr, Ti, Th und die Seltenerdmetalle und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren Elementen dieser Gruppe auf.

**[0012]** In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gewichtsanteil der Aktivatoren am gesamten Gewicht der Leuchtstoffpartikel weniger als 5%, besonders bevorzugt weniger als 1%.

**[0013]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfaßt der Leuchtstoff ein Wirtsgitter auf der Basis von ZnS und/oder ZnS/ZnO und/oder ZnS/CdS und Aktivatoren aus der Gruppe Cu, Ag, Au, Mn mit einem Gewichtsanteil von maximal 5%, insbesondere von weniger als 1% und zusätzlich ungefähr 1 ppm bis ungefähr 0,1 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 1 ppm bis ungefähr 50 ppm, besonders bevorzugt ungefähr 2 bis ungefähr 20 ppm, jeweils bezogen auf die Summe der Metallsulfide, mindestens eines weiteren wie oben definierten Elementes, vorzugsweise von Co und/oder Al.

**[0014]** Das Erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Leuchtstoffes mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm, weist mindestens den folgenden Schritt (i) auf:

(i) Sintern einer Mischung, die mindestens umfaßt:

mindestens ein Zn-Sulfid oder mindestens ein Zn-Oxid oder mindestens eine unter Sinterbedingungen zersetzbare Zn-Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der Sulfide, Oxide oder der unter Sinterbedingungen zersetzbaren Zn-Verbindungen,

mindestens ein Sulfid oder mindestens ein Oxid oder mindestens eine unter Sinterbedingungen zersetzbare Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen eines Elementes der Gruppe umfassend Co, Al, Cu, Ag, Au, Mn, Cr, Ti, Th und die Seltenerdmetalle.

**[0015]** Bei Verwendung neben oder anstelle von Sulfiden oder Oxiden von mindestens einem der Elemente Zn und Cd anderer, unter Sinterbedingungen zersetzbarer Verbindungen von mindestens einem der Elemente Zn und Cd werden vorzugsweise Sulfate, Carbonate und/oder Chloride von Zn und/oder Cd eingesetzt.

**[0016]** Vor der eigentlichen Sinterung werden die Ausgangsverbindungen, gegebenenfalls zusammen mit Wasser und/oder Schwefel und/oder anderen Zusatzstoffen, wie beispielsweise Schmelzmitteln, miteinander vermischt oder vermahlen, wobei hier vorzugsweise feinvermahlen wird. Sofern in Gegenwart von Wasser feinvermahlen wird, wird die dabei erhaltene Aufschlämmung der Verbindungen filtriert und das erhaltene Gemisch getrocknet und anschließend gesiebt.

**[0017]** Bezüglich der Gestalt der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Leuchtstoff-Teilchen existieren keinerlei Beschränkungen, d. h. sie können in Form von Nadeln, Plättchen, Doppelpyramiden, Octaedern, Tetraedern, Prismen und als kugelförmige Teilchen vorliegen. Vorzugsweise liegen die erhaltenen Leuchtstoff-Teilchen in Form von Kugeln vor.

**[0018]** Vorzugsweise werden zur Beeinflussung der Kristallisation des Leuchtstoffs weitere Zusatzstoffe verwendet. Hierbei werden bevorzugt Ammonium- und/oder Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide und/oder -phosphate und/oder -borate und/oder -carbonate und/oder Verbindungen, die unter den vorliegenden Reaktions-

bedingungen ein entsprechendes Halogenid, Phosphat oder Borat bilden und/oder Gemische aus zwei oder mehreren der vorgenannten Verbindungen eingesetzt.

**[0019]** Neben diesen Zusätzen, haben auch die Sinteremperatur und die Dauer des Sinterungsprozesses Einfluß auf die Korngröße des erhaltenen Leuchtstoffs. Im Allgemeinen werden die zu sinternden einzelnen Partikel des Leuchtstoffs umso dichter, je höher die Sinteremperatur und je länger die Sinterzeit. Vorzugsweise liegt die Sinterungszeit bei der Erfindung zwischen ungefähr 0,5 bis ungefähr 15 Stunden, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 2 und 10 Stunden.

**[0020]** Erfindungsgemäß liegt die Sinterungstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von 400 bis 1500°C, vorzugsweise in einem Bereich von 600°C bis 1000°C.

**[0021]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Ausgangsmischung innerhalb von etwa 20 Minuten auf eine Temperatur von etwa 500°C geheizt. Die so hochgeheizte Mischung wird sodann für etwa 240 Minuten auf dieser Temperatur von etwa 500°C gehalten. Innerhalb von etwa 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch anschließend auf eine Temperatur in einem Bereich von 600°C bis 700°C, vorzugsweise auf etwa 650°C gebracht, auf welcher das Gemisch dann für etwa 150 Minuten gehalten wird.

**[0022]** Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines anorganischen Leuchtstoffs zur Herstellung einer Druckfarbe, die einen erfindungsgemäßen Leuchtstoff und/oder einen Leuchtstoff, der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wurde, und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist. Vorzugsweise handelt es sich dabei um eine Druckfarbe, die in Ink-Jet-Druckmaschinen verwendet werden kann oder um eine Stahlstich- oder Offset-Druckfarbe. Neben dem Leuchtstoff enthält die erfindungsgemäße Druckfarbe herkömmliche Komponenten. Die Druckfarbe kann beispielsweise durch Vermischen eines Extenders, eines Wachses, eines erfindungsgemäßen Leuchtstoffs und weiterer Additive, wie beispielsweise eines Glanzmittels, eines Verlaufmittels und/oder eines Antioxidationsmittels oder von Gemischen aus zwei oder mehr davon zusammen mit harzartigen Komponenten und einem Lösungsmittel, wie beispielsweise einem Kohlenwasserstoff oder einem wäßrigen Medium, hergestellt werden.

**[0023]** Vorzugsweise erfolgt die erfindungsgemäße Verwendung des Leuchtstoffs, bzw. auch der erfindungsgemäßen Druckfarbe für Applikationen auf Substraten. Diese Applikationen können durch verschiedene Aufbringverfahren, wie beispielsweise Elektrophorese, Photolithographie, Auftragung in einem Bindemittel oder Primer, vorzugsweise jedoch durch unterschiedliche Drucktechniken, wie beispielsweise mittels Flachdruck, Stahlstich-Tiefdruck, Offsetdruck oder Ink-Jet-Druck, geschehen.

**[0024]** Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung für einen Gegenstand, der mindestens einen erfindungsgemäßen Leuchtstoff oder ein Gemisch aus zwei oder mehr erfindungsgemäßer Leuchtstoffe aufweist. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Gegenstand um ein Sicherheitsdokument. Unter Sicherheitsdokumenten werden hierbei beispielsweise Personalausweise, Reisepässe, Führerscheine oder Benutzungs- oder Einfuhrerlaubnisse, Banknoten, Aktien oder sonstige Wertpapiere, Reise-, Flug- oder Lotterietickets, Kreditkarten oder Scheckkarten aus Kunststoff, Reise- oder Bankcheques verstanden. Der erfindungsgemäße Gegenstand läßt sich durch entsprechende Bestrahlung, d. h. in Abhängigkeit von dem Leuchtstoff, den der Gegenstand umfaßt, und der Beobachtung oder der maschinellen Detektion des auf die Beleuchtung hin folgenden emittierten Lichts authentifizieren. Vorzugsweise werden Leuchtstoffe eingesetzt, die durch UV-Licht anregbar sind. Das dann zu beobachtende emittierte Licht liegt im sichtbaren Bereich. Die Anregung des Leuchtstoffs kann dabei mit bekannten Bestrahlungseinrichtungen erfolgen. Vorzugsweise werden solche Leuchtstoffe eingesetzt, die durch UV-Strahlung in den Wellenlängenbereichen von etwa 200 nm bis etwa 400 nm angeregt werden können. Neben der auftretenden Fluoreszenz kann dabei ja nach Leuchtstoff auch ein Nachleuchten nach Entfernen der Anregungsquelle auftreten.

**[0025]** Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung eines anorganischen Leuchtstoffs für die Herstellung einer lumineszierenden Faser aus wenigstens einem faserbildenden Material mit wenigstens einem darin verteilten erfindungsgemäßen feinstkörnigen anorganischen Leuchtstoff-Pigment. Die eingearbeiteten erfindungsgemäßen Leuchtstoff-Pigmente haben vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als 200 nm. Vorzugsweise zeigen sie ferner bei Anregung mit UV-Strahlung intensive Lumineszenzeffekte im sichtbaren Wellenlängenbereich, insbesondere eine blaue, grüne oder orange Lumineszenz.

**[0026]** Der Gehalt an den erfindungsgemäß eingereichten Leuchtstoff-Pigmenten in die lumineszierenden Fasern kann in einem breiten Bereich variieren und liegt zweckmäßig bei einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Gew.-% bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse. Weiter

bevorzugt sind Prozentgehalte von 7 bis 40, insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse.

**[0027]** Bezüglich des faserbildenden Materials gibt es erfindungsgemäß keine spezielle Beschränkung, vorausgesetzt, daß das faserbildende Material mit den Leuchtstoff-Pigmenten der beanspruchten Teilchengröße mischbar ist. Als faserbildende Materialien sind insbesondere die folgenden zu nennen: Viskose; Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalathomo- und -copolymere; Polyamide, wie z. B. Nylon-6 und Nylon-6,6; Polyolefine, wie z. B. Polypropylen; Polyarylenether und Polyarylsulfide. In den erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern ist das faserbildende Material vorzugsweise Viskose, da so hergestellte lumineszierende Fasern mit den üblichen Papierrohstoffen auf Basis von Cellulose gut verträglich und mit verschiedenen Druckverfahren, wie Offset, bedruckbar sind, so daß solche Fasern ohne Probleme zur Kennzeichnung von Papieren, speziell Wertdokumenten, verwendet werden können.

**[0028]** Auch im Textilbereich lassen sich die erfindungsgemäßen Verfahren zur verdeckten oder offenen Ausrüstung hochwertiger Markenprodukte verwenden. Die erzielbare intensive Lumineszenz, verbunden mit hoher Lichtechtheit, macht die erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern besonders geeignet für die Sicherheitskennzeichnung beliebiger faserhaltiger Gegenstände, besonders von Textilien, Papieren und besonders von Wertdokumenten.

**[0029]** Die Verwendung zur Herstellung der erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern ist einfach und erfordert lediglich, daß man das mit dem Aktivator dotierte feinstkörnige anorganische Leuchtstoff-Pigment dem faserbildenden Material oder einer Lösung desselben zusetzt und daraus Fasern spinnst. Beispielsweise wird das dotierte Pigment Viskosemasse zugesetzt, aus der nach dem Viskosespinnverfahren Fasern gesponnen werden. Man kann auch die dotierten Pigmente einer Celluloselösung zusetzen und aus dieser Fasern spinnen, wie beispielsweise nach dem Cuproverfahren, dem Lyocellverfahren oder nach einem Verfahren über niedrigsubstituierte Celluloseether. Als Lösungsmittel kann dabei beispielsweise N-Methylmorpholinoxid/Wasser benutzt werden.

**[0030]** Durch Kombination mit einer geeigneten Anregungsquelle können derartige Viskosefasern für die Sicherheitsmarkierung von Produkten, den Nachweis der Originalität und zur Steuerung von automatischen Erkennungsprozessen von Textilien, Wertdokumenten und Sicherheitspapieren im weitesten Sinne dienen. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, Materialien und Sicherheitsmerkmale zu verwenden, die sehr schwer zu fälschen und in Kombination mit anderen Sicherheitsmerkmalen produzierbar sind. Neben der einfachen Kontrolle durch jeden Einzelnen ist es auch erwünscht, daß die entsprechenden Sicherheitsmerkmale je nach Sicherheitsstufe im Zweifelsfalle auch nur analytisch mit erhöhtem Aufwand eindeutig nachzuweisen sind. Lumineszierende Fasern erlauben dabei eine lokalisierte, hohe Signalintensität und damit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu flächenhaften Aufbringungen entsprechender Leuchtstoff-Pigmente mittels üblicher Sicherheitsdrucktechnologien. Das langfristige Bestreben bei der Herstellung von Sicherheitsmerkmalen ist der technische/wissenschaftliche Vorsprung vor dem Fälscher und die Reduktion der Motivation zur Fälschung durch eine dem Sicherheitsmerkmal anhaftende Komplexität.

**[0031]** Für diese Anwendung bietet die erfindungsgemäße Verwendung für die Herstellung von Fasern große Vorteile bei der einfachen, raschen, kontaktlosen und preisgünstigen Kontrolle, der maschinellen Lesbarkeit, der Kombinierbarkeit mit anderen Effekten, der gezielten Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen und der verschiedenen Lumineszenzfarben bei Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen. Die erfindungsgemäßen Materialien sind zur Herstellung von nichtkopierbaren Textilien, Wertdokumenten und Sicherheitspapieren geeignet, mit den Rohstoffen auf der Basis von Zellulose gut verträglich und mit verschiedenen Druckverfahren, speziell Stahlstich- und Offsetdruck bedruckbar, so daß die Möglichkeit der Kombination mit Sicherheitsdruckfarben oder mit anderen Sicherheitsmerkmalen gegeben ist.

**[0032]** Durch Kombination mit einer geeigneten Anregungsquelle können die erfindungsgemäßen lumineszierenden Viskosefasern mit einem Phosphoreszenzeffekt beispielsweise für die offene Sicherheitsmarkierung von Produkten und den Nachweis ihrer Originalität dienen. Für diese Anwendung bieten die erfindungsgemäßen Fasern mit Phosphoreszenzeffekt große Vorteile bei der einfachen, raschen, kontaktlosen und preisgünstigen Kontrolle durch jeden Einzelnen, da die notwendige Anregung des Phosphoreszenzeffektes bereits mit weißem Tages- oder Kunstlicht möglich ist und zur Verifizierung des Sicherheitsmerkmals eine visuelle Betrachtung in abgedunkelter Umgebung ausreicht. Unter Verwendung eines Photodetektors ist zudem auf einfache Weise eine maschinelle Lesbarkeit gegeben, wobei der Phosphoreszenzeffekt auch die räumliche Trennung des Ortes der Anregung vom Ort der Verifizierung erlaubt.

**[0033]** Die erfindungsgemäßen Fasern mit Fluoreszenz, jedoch ohne Phosphoreszenzeffekt, gestatten ebenfalls eine Kontrolle durch jeden Einzelnen, die zum Nachweis notwendige UV-Anregung erhöht jedoch bereits den Schwierigkeitsgrad für Erkennung und stellen daher eine höhere Sicherheitsstufe dar.

**[0034]** Neben den feinstkörnigen anorganischen Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung können im Fasermaterial weitere Leuchtstoff-Pigmente, wie z. B. solche, die bei Anregung mit sichtbarer oder ultravioletter Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 700 nm nach Ende der Anregung sichtbares Licht mit spektralen Anteilen im Wellenlängenbereich von 380 bis 700 nm emittieren, wobei Erdalkalialuminate, die mit Europium aktiviert und gegebenenfalls mit einem weiteren seltenen Erdelement als Co-aktivator, insbesondere Dysprosium, versehen sind, verwendet werden, wobei Erdalkalialuminate gemäß der EP-A 0 622 440 und der US 5,376,303 besonders bevorzugt sind. Ferner können solche anorganischen Leuchtstoff-Pigmente zusätzlich eingesetzt werden, die bei Anregung mit ultravioletter Strahlung einen Fluoreszenzeffekt besitzen.

**[0035]** Darüber hinaus lassen sich infrarotaktive Pigmente, d. h. Pigmente, die infrarotaktive Leuchtstoffe mit einem Lumineszenzprozeß enthalten, an dem zumindest teilweise langwellige, infrarote Strahlung mit Wellenlängen oberhalb von 630 nm beteiligt ist, verwendet. Darunter fallen insbesondere Anti-Stokes-Leuchtstoffe, wie sie u. a. in der WO 98/39392 beschrieben sind, nennen.

**[0036]** Weitere Einzelheiten der oben genannten zusätzlich verwendbaren Leuchtstoffe sind der Internationalen Anmeldung PCT/EP 99/00430 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

**[0037]** Die Anwendung von infrarotaktiven Leuchtstoffen für die Kennzeichnung und Fälschungssicherung von Wertdokumenten stellt eine noch höhere Sicherheitsstufe dar, da die geringe Signalintensität von infrarotaktiven Leuchtstoff-Pigmenten den analytischen Aufwand für Anregung und Verifizierung sehr deutlich erhöht und bereits nur die Erkennung einer dementsprechenden Sicherheitsausrüstung erschwert.

**[0038]** Weiterhin betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Identifizierung eines Gegenstandes oder eines faserförmigen Gegenstandes, der mindestens einen erfindungsgemäßen Leuchtstoff und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte aufweist:

- (i) Bestrahlen des Gegenstandes mit einem den Leuchtstoff anregbaren Lichts,
- (ii) Detektieren des von dem Gegenstand nach dem Bestrahlen emittierten Lichts.

**[0039]** Die Erfindung soll nunmehr anhand der nachfolgenden Beispiele in Verbindung mit [Fig. 1](#) und Tabelle 1 näher erläutert werden.

#### Beispiele

**[0040]** [Fig. 1](#) zeigt die Korngrößenverteilung der Leuchtstoffe gemäß folgender Beispiele 1 und 6.

#### Beispiele 1 und 2

**[0041]** Zunächst wurden im System ZnS:Cu die Herstellungsbedingungen für einen Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 400 Nanometer untersucht. Dazu wurden Gemische aus unterschiedlichen Gewichtsanteilen ZnS, CuCl<sub>2</sub> und Schmelzmittel, wie beispielsweise NaCl oder NH<sub>4</sub>Cl, trocken vermahlen und bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten in einem Quarztiegel geglüht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die gesinterten Produkte aus dem Tiegel entnommen, in Wasser aufgerührt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Anschließend wurden die erhaltenen Suspensionen desagglomeriert, die Feststoffe durch Filtration von der Flüssigkeit abgetrennt und getrocknet.

**[0042]** Aus diesen Beispielen resultierten bei UV-Anregung grün fluoreszierende Leuchtstoffe mit mittleren Teilchengrößen von deutlich unter 400 nm.

#### Beispiel 3 und 4

**[0043]** Beispiele 3 und 4 wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen wie die Beispiele 1 und 2 hergestellt, ausgehend von einer Rohstoffmischung mit anderen Dotierungen.

**[0044]** Es resultierten unter UV-Anregung orange-gelb fluoreszierende Leuchtstoffe, deren mittlere Korngrößen bei weniger als 400 Nanometer liegen.

## Beispiel 5

**[0045]** Beispiel 5 wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Beispiele 1 bis 4 hergestellt, ausgehend von einer Rohstoffmischung mit dem Aktivator Ag.

**[0046]** Es entstand ein unter UV-Strahlung blau fluoreszierender Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von deutlich unter 400 nm.

## Beispiele 6 bis 9

**[0047]** Zu Vergleichszwecken wurden herkömmliche, nach dem Stand der Technik mittels Festkörpersynthese hergestellte Leuchtstoffe als Beispiele 6 bis 9 aufgeführt

**[0048]** Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 9 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**[0049]** Die in Tabelle 1 und [Fig. 1](#) gezeigte Korngröße wurde mittels Laser-Dispersionsanalyse bestimmt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Aktivator	relative Fluoreszenzhelligkeit in Prozent*	mittlere Korngröße in Nanometer***
1	Cu, Cl <sup>-</sup>	69	140
2	Cu, Cl <sup>-</sup>	65	100
3	Mn, Cl <sup>-</sup>	88	200
4	Mn, Al	86	170
5	Ag, Cl <sup>-</sup>	77	200
6**	Cu, Cl <sup>-</sup>	100	1500
7**	Mn, Cl <sup>-</sup>	100	1500
8**	Ag, Cl <sup>-</sup>	100	1500

\* im Aufstrich gemessen

\*\* Vergleichsmaterial

\*\*\* mittels Laserdispersionsanalyse bestimmt

**[0050]** Wie man der Tabelle entnehmen kann ist die Fluoreszenzhelligkeit der über das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Leuchtstoffe fast so hoch wie die Fluoreszenzhelligkeit der Vergleichsmaterialien aus den Beispielen 6 bis 8, obwohl die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe aus den Beispielen 1 bis 5 eine mittlere Korngröße von weniger als 15% der mittleren Korngröße der Vergleichsmaterialien besitzen. Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe bieten also den Vorteil, in Anwendungen verarbeitet werden zu können, die bislang nicht für anorganische Leuchtstoffe möglich waren und das bei einer gleichzeitig guten Fluoreszenzhelligkeit.

### Patentansprüche

1. Verwendung eines mittels Festkörpersynthese hergestellten, anorganischen Leuchtstoffs mit Partikeln umfassend:

ein Wirtsgitter ausgewählt aus der Gruppe umfassend ZnS und/oder ZnS/ZnO und/oder ZnS/CdS; und mindestens einen Aktivator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Co, Cu, Al, Ag, Au, Mn, Cr, Ti und Th; wobei die genannten Partikel eine mittlere Teilchengröße von 10 nm bis 1000 nm aufweisen und wobei die genannten Partikel ein Verhältnis von relativer Fluoreszenzhelligkeit zu mittlerer Teilchengröße von mindestens 0,39 nach Bestrahlung mit UV-Strahlung besitzen, erhältlich durch ein Verfahren, umfassend die Schritte:

Bereitstellen einer Mischung von mindestens einem Wirtsgitterausgangsstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sulfid, Oxid, Sulfat, Carbonat oder Chlorid des Zn

und mindestens einem Aktivatorausgangsstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sulfid und/oder Oxid und/oder einer unter Sinterbedingungen zersetzbaren Verbindung eines Elements der Gruppe umfassend Co, Al, Cu, Ag, Au, Mn, Cr, Ti und Th,

wobei die genannte Mischung unter Bedingungen der Festkörpersynthese zersetzbar ist;  
Sintern der genannten Mischung zum Herstellen anorganischer Leuchtstoffpartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 10 nm bis 1000 nm und einem Verhältnis von relativer Fluoreszenzhelligkeit zu mittlerer Teilchengröße von wenigstens 0,39 nach Bestrahlung mit UV-Strahlung,  
wobei das Sintern das Halten der genannten Mischung bei einer ersten Temperatur zwischen 400 und 1500°C für eine erste, festgelegte Dauer  
und das nachfolgende Halten der genannten Mischung bei einer zweiten Temperatur zwischen 400 und 1500°C für eine zweite festgelegte Dauer beinhaltet,  
wobei die genannte zweite Temperatur höher als die genannte erste Temperatur ist,  
zur Herstellung von Druckfarben und/oder lumineszierender Fasern.

2. Verwendung eines mittels Festkörpersynthese hergestellten, anorganischen Leuchtstoffs gemäß Anspruch 1, wobei die genannten Partikel frei von Oberflächenmodifikatoren sind.

3. Verwendung eines mittels Festkörpersynthese hergestellten, anorganischen Leuchtstoffs gemäß Anspruch 1, wobei die genannten Partikel eine mittlere Teilchengröße von 50 nm bis 400 nm aufweisen.

4. Verwendung eines mittels Festkörpersynthese hergestellten, anorganischen Leuchtstoffs gemäß Anspruch 3, wobei die genannten Partikel eine mittlere Teilchengröße von 100 nm bis 200 nm aufweisen.

5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei das Sintern das Erhitzen der Mischung von der Raumtemperatur bis zu 500°C innerhalb von 20 Minuten beinhaltet; anschließendes Halten der Mischung bei 500°C über 240 Minuten; anschließendes Erhitzen der Mischung auf 600°C bis 700°C innerhalb von 20 Minuten; und anschließendes Halten der Mischung bei einer Temperatur von 650°C über 150 Minuten.

6. Verwendung nach Anspruch 4, wobei das Wirtsgitterausgangsmaterial ein Sulfid, Oxid, Sulfat, Carbonat oder Chlorid des Cd umfasst.

7. Verwendung nach Anspruch 4, wobei die genannte Mischung weiterhin ein Schmelzmittel umfasst.

8. Eine Druckfarbe umfassend einen Leuchtstoff gemäß Anspruch 1 bis 4.

9. Druckfarbe gemäß Anspruch 8, wobei die Farbe für Ink-Jet-Drucktechniken verwendbar ist.

10. Gegenstand aufweisend einen Leuchtstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

11. Gegenstand gemäß Anspruch 9 umfassend ein Sicherheitsdokument ausgewählt aus der Gruppe umfassend Personalausweise, Reisepässe, Führerscheine, Banknoten, Bankschecks, Wertpapiere, Reise-, Flug- und Lotterietickets und Kreditkarten.

12. Eine lumineszierende Faser umfassend einen Leuchtstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

13. Lumineszierende Faser gemäß Anspruch 12, wobei die Faser 5 bis 50 Gew.-% des Leuchtstoffs bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse umfasst.

14. Lumineszierende Faser gemäß Anspruch 12, wobei die Faser Viskose umfasst.

15. Verfahren zum Herstellen einer lumineszierenden Faser umfassend:  
a. Bereitstellen einer Celluloselösung oder Viskosemasse;  
b. Hinzufügen eines Leuchtstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zu der genannten Lösung oder Masse, um eine pigmentierte Lösung oder Masse herzustellen; und  
c. Spinnen der Faser aus der pigmentierten Lösung oder Masse.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

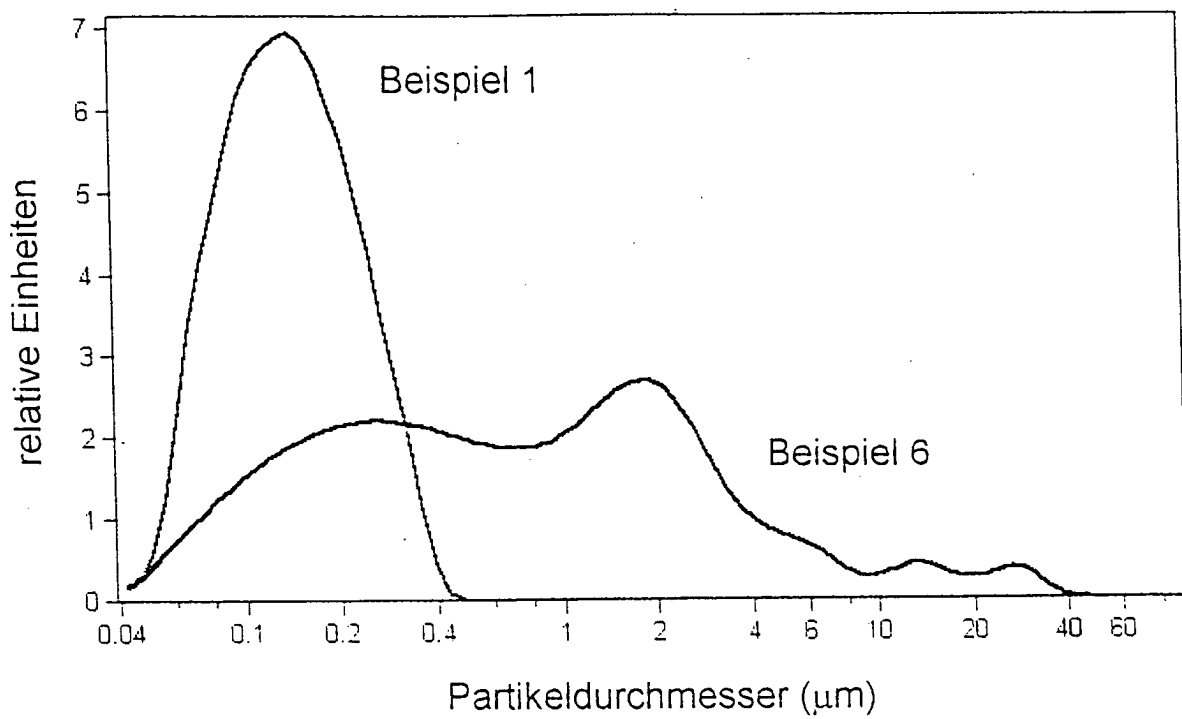


Fig. 1