



(11)

EP 2 296 912 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.04.2015 Patentblatt 2015/18

(51) Int Cl.:
B42D 15/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09775927.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2009/000916

(22) Anmeldetag: **26.06.2009**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/006583 (21.01.2010 Gazette 2010/03)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SICHERHEITS- UND/ODER WERTPRODUKTS MIT TEILBEREICHEN MIT UNTERSCHIEDLICHER LUMINESZENZEMISSION**

METHOD FOR PRODUCING A SECURITY AND/OR VALUABLE PRODUCT WITH PARTIAL REGIONS HAVING A DIFFERENT LUMINESCENCE EMISSION

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN PRODUIT DE SÉCURITÉ ET/OU DE VALEUR COMPRENANT DES RÉGIONS PRÉSENTANT UNE ÉMISSION DE LUMINESCENCE DIFFÉRENTE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

- **PAESCHKE, Manfred**
16352 Basdorf (DE)
- **KRIETSCH, Burkhard**
64807 Dieburg (DE)
- **KUNTZ, Matthias**
64342 Seeheim-Jugenheim (DE)
- **WALTER, Andreas**
61440 Oberursel/Taunus (DE)

(30) Priorität: **16.07.2008 DE 102008034022**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.2011 Patentblatt 2011/12

(73) Patentinhaber:

- **Bundesdruckerei GmbH**
10985 Berlin (DE)
- **Merck Patent GmbH**
64293 Darmstadt (DE)

(74) Vertreter: **Jungblut, Bernhard Jakob et al**
Jungblut & Seuss
Patentanwälte
Max-Dohrn-Strasse 10
10589 Berlin (DE)

(72) Erfinder:

- **MUTH, Oliver**
12277 Berlin (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-98/39163 WO-A-2004/108426
WO-A-2005/115766 DE-A1- 10 304 805
US-A- 4 218 674 US-A- 5 690 366

EP 2 296 912 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts, insbesondere eines Sicherheits- und/oder Wertdokuments, mit den folgenden Verfahrensschritten: ein Substrat wird mit einer eine Lumineszenzsubstanz enthaltenden Markierungsschicht beschichtet, aus einem durch die Lumineszenzemission der Lumineszenzsubstanz gebildeten Muster wird eine Zeichenfolge gebildet, und die Zeichenfolge wird auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt als Identzeichenfolge lesbar appliziert und/oder hierin lesbar integriert.

[0002] Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Verifizierung eines solchen Sicherheits- und/oder Wertprodukts.

Stand der Technik und Hintergrund der Erfindung

[0003] Aus der Literaturstelle DE 103 04 805 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Sicherheitskennzeichen bekannt. Dabei wird ein Muster aus Partikeln, z.B. Metallpartikel, gebildet, die sich zufällig in der Markierungsschicht verteilen. Beim Auslesen, beispielsweise mit einem Mikroskop wird ein Zufallsmuster erkannt, welches mit sehr hoher statistischer Wahrscheinlichkeit für des betreffenden Sicherheits- und/oder Wertprodukt einzigartig ist, i.e. verschiedene Sicherheits- und/oder Wertprodukte unterscheiden sich durch die jeweiligen Zufallsmuster. Das Zufallsmuster eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts wird orts aufgelöst und intensitäts aufgelöst aufgenommen, aus der Aufnahme wird eine charakteristische Zeichenfolge generiert und die Zeichenfolge wird auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt als Identzeichenfolge angebracht. Durch Vergleich einer erneuten Aufnahme des Zufallsmusters, Generierung der Zeichenfolge und deren Vergleich mit der ebenfalls ausgelesenen Identzeichenfolge kann dann die Echtheit des Sicherheits- und/oder Wertprodukts bestimmt werden. Ein ähnliches Verfahren, basierend auf anderen zufällig verteilten Materialien, ist aus der Literaturstelle US 4,218,674 bekannt.

[0004] Diese Verfahren sind einerseits in der Produktion des Sicherheits- und/oder Wertprodukts relativ aufwendig. Denn zunächst muss die Markierungsschicht hergestellt werden. Dann erfolgt die Aufnahme des Zufallsmusters, gefolgt von der Generierung der Zeichenfolge und Anbringung der damit gebildeten Identzeichenfolge. Andererseits bestehen bei der Verifizierung erhebliche potentielle Fehlerquellen. Denn beispielsweise bei der Bestimmung der Zeichenfolge im Zuge der Produktion muß auch im einfachsten Falle eine Intensitätsschwelle festgelegt werden, welche im Rahmen des Musters "hell" von "dunkel" unterscheidet. Dies erfordert eine entsprechende Kalibrierung von Vorrichtungen, mit welchen eine Aufnahme des Zufallsmusters zu Verifika-

tionszwecken erfolgt. Zudem können die Intensitäten durch Oberflächenverschmutzungen, Abrieb etc. im Zuge des Gebrauchs des Sicherheits- und/oder Wertprodukts verändert sein, beispielsweise bei langlebigen Sicherheits- und/oder Wertprodukten, wie Banknoten, Pässen oder dergleichen. Im Ergebnis besteht daher auch das Risiko einer recht hohen "falsch-negativ"-Rate (engl. FRR = False Rejection Rate) bei der Verifizierung, was insbesondere bei Sicherheits- und/oder Wertdokumenten sehr erheblich stört.

[0005] Aus der Literaturstelle EP 0 991 523 B1 sind Pigmente bekannt, welche eine Lasermarkierung einer Schicht aus einem organischen Polymer ermöglichen.

[0006] Aus der Literaturstelle WO 2005/115766 A1 die ein Verfahren mit den Verfahrensschritten a) und c) des Anspruchs 1, und wobei auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt eine Identzeichenfolge lesbar appliziert und/oder integriert wird, offenbart, ist es bekannt, einer Markierungsschicht mit einer Elektrolumineszenzsubstanz ein elektrisch leitfähiges Pigment zuzugeben, wodurch eine kontaktlose Anregung der Elektrolumineszenz in für eine Detektion der Lumineszenz hinreichenden Intensität bewirkt werden kann.

[0007] Aus der Literaturstelle EP 1 631 461 B1 ist es bekannt einer Markierungsschicht mit einer Elektrolumineszenzsubstanz ein Pigment mit besonders hoher relativer Permittivität zuzugeben, wodurch im Wege der Feldverdrängung hohe Feldstärken bei der Elektrolumineszenzsubstanz und so hohe Lumineszenzemission bei moderaten Anregungsbedingungen erzielt werden.

Technisches Problem der Erfindung

[0008] Der Erfindung liegt das technische Problem zu Grunde, ein Sicherheits- und/oder Wertprodukt mit einem Lumineszenzmuster sowie hiermit korrelierter und beispielsweise auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt angebrachter Identzeichenfolge anzugeben, welches einfacher herstellbar ist und bei der Verifikation zuverlässig "falsch-negative" Ergebnisse vermeidet.

[0009] Grundzüge der Erfindung und bevorzugte Ausführungsformen.

[0010] Zur Lösung dieser technischen Probleme lehrt die Erfindung Verfahren zur Herstellung eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts, nach Anspruch 1 und 2 und Verfahren zur Verifizierung nach den Ansprüchen 13 und 14.

[0011] Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass sich definierte und vorgegebene Muster durch gezielte Modifikation der Lumineszenz in Teilbereichen der Markierungsschicht erzeugen lassen, wodurch die Notwendigkeit der Bestimmung eines zuvor erzeugten Musters zum Zwecke der Ermittlung der korrelierten Zeichenfolge entfällt. Weiterhin wird erreicht, dass die Verstärkung oder Verringerung der Lumineszenzemission in den Teilbereichen signifikant in dem Sinne bewirkt werden kann, dass die Änderung hinreichend groß ist, um auch nach Verschmutzung oder Abrieb der Oberfläche des Sicher-

heits- und/oder Wertprodukts von der Lumineszenzemission bzw. deren Intensität in den nicht veränderten Bereichen diskriminiert werden zu können. Damit wird letztendlich eine dauerhafte und zuverlässige Vermeidung von "falschnegativen" Ergebnissen bei der Verifikation erzielt.

[0012] Im Rahmen der Erfindung bestehen vielfältige Möglichkeiten der weiteren Ausbildung.

[0013] Der Begriff des Sicherheits- und/oder Wertprodukts umfasst insbesondere Sicherheits- und/oder Wertdokumente. Sicherheits- und/oder Wertdokumente sind beispielsweise: Personalausweise, Reisepässe, ID-Karten, Zugangskontrollausweise, Visa, Steuerzeichen, Tickets, Führerscheine, Kraftfahrzeugpapiere, Banknoten, Schecks, Postwertzeichen, Kreditkarten, beliebige Chipkarten und Haftetiketten (z.B. zur Produktsicherung). Produkte, die nicht unter den Begriff des Sicherheits- und/oder Wertdokuments fallen, sind Etiketten, Begleitscheine, Kontrollscheine, Gutscheine sowie alle Erzeugnisse des täglichen Lebens, die gefälscht werden können und die durch das Aufbringen des erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmals eindeutig als Originale identifiziert werden können.

[0014] Ein Substrat ist eine flächige Trägerstruktur auf Basis von synthetischen und/oder natürlichen organischen Polymeren. Ein Substrat kann aus einer Schicht oder aus einem gestapelten Verbund von mehreren Schichten bestehen. Grundsätzlich sind alle Werkstoffe, wie in der Technologie der Sicherheits- und/oder Wertprodukte üblich, einsetzbar. Lediglich beispielsweise werden als geeignete Werkstoffe für ein Substrat oder für verschiedene Schichten eines Substrates genannt: Papierwerkstoffe, Druckschichten, Farbschichten, Gewebe, Vlies aus z.B. Polycarbonate (PC) oder allgemeiner Polyester (PET, PETG), Kunststoffe, wie Polycarbonate oder Polytherphthalate. Im Falle der Schichten aus Kunststoffen können diese als Folien ausgebildet sein.

[0015] Nachdem auf das Substrat die Markierungsschicht aufgebracht ist, kann eine Deckschicht, vorzugsweise aus einem transparenten Kunststoff, auf die Markierungsschicht aufgebracht werden. Es ist auch möglich mehrere verschiedene transparente Deckschichten aufzubringen.

[0016] Die Markierungsschicht kann vollflächig auf dem Substrat aufgebracht werden, oder lediglich auf eine Teilfläche des Substrats. In letzterem Fall braucht eine eventuell eingerichtete Deckschicht nur oberhalb der Teilfläche des Substrats, welche die Markierungsschicht trägt, transparent zu sein, kann aber dennoch auch vollflächig das Substrat bedecken und auch vollflächig transparent sein.

[0017] Die Aufbringung der Markierungsschicht kann auf alle fachüblichen Weisen erfolgen. Hierzu gehören Drucktechniken. Als Druckverfahren prinzipiell geeignet sind alle in der Herstellung von Sicherheits- und/oder Wertprodukten bekannten und gebräuchlichen Druckverfahren, wie beispielsweise Offsetdruck, Lettersetdruck, Offset-Coating, Flexodruck, Siebdruck, Thermo-

sublimationsdruck, Tiefdruck, insbesondere Rastertiefdruck und Stichtiefdruck, das so genannte Overprint Varnish Verfahren, sowie alle berührungslosen Druckverfahren. Bevorzugt wird die Markierungsschicht jedoch im Siebdruckverfahren aufgebracht. Aber auch beispielsweise Rakeln, Streichen, Stempeln, Gießverfahren, Lackierverfahren, Tauchen, Fließverfahren, Walzen- oder Rasterauftragsverfahren oder Auftragung mittels Luftbürste können eingesetzt werden. Alle vorstehenden Verfahren gehen von einer Lösung, Dispersion, Emulsion, oder Paste, enthaltend die Lumineszenzsubstanz sowie zumindest einen Binder, aus, welche mit den genannten Methoden aufgebracht und ggf. dann getrocknet und/oder gehärtet wird. Es ist aber auch möglich, dass die Markierungsschicht als (Polymer-) Folie oder feste Schicht vorgefertigt und dann auf dem Substrat befestigt wird, beispielsweise im Wege des Klebens oder des Laminierens. Die Art des Aufbringens der Markierungsschicht ist aber für die Erfindung völlig unausgeprägt und die vorstehenden Varianten dienen nur als einige von vielen möglichen Beispielen.

[0018] Bevorzugt ist es, wenn die in Stufe b) angebrachte Veränderung der Teilbereiche der Markierungsschicht bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht und in Tageslichtstärke mit dem menschlichen Auge nicht wahrnehmbar ist, sondern nur mit Hilfe technischer Hilfsmittel, wie beispielsweise Lupe, Detektoren, etc. festgestellt werden kann.

[0019] Eine Verstärkung der Lumineszenzemission bezeichnet - bei konstanten Anregungsbedingungen - eine Erhöhung der Intensität der Lumineszenz aus einer Referenzteilfläche des Teilbereiches um zumindest 5%, besser zumindest 10%, vorzugsweise zumindest 20%, bezogen auf die Intensität der Lumineszenz aus einer Vergleichsteilfläche, welche außerhalb der Teilbereiche liegt.

[0020] Eine Abschwächung der Lumineszenzemission bezeichnet - bei konstanten Anregungsbedingungen - eine Erniedrigung der Intensität der Lumineszenz aus einer Referenzteilfläche des Teilbereiches um zumindest 5%, besser zumindest 10%, vorzugsweise zumindest 20%, bezogen auf die Intensität der Lumineszenz aus einer Vergleichsteilfläche, welche außerhalb der Teilbereiche liegt.

[0021] Ein Muster bezeichnet eine definierte Verteilung von Teilbereichen innerhalb der Markierungsschicht und in Richtungen parallel zu einer Hauptfläche der Markierungsschicht. Die Markierungsschicht muss nicht als Einzelschicht ausgebildet sein, sondern kann ihrerseits aus Markierungsteilschichten gebildet sein, welche gestapelt miteinander verbunden sind, wobei zwischen Markierungsteilschichten auch andere (transparente) Schichten zwischengeschaltet sein können. Insofern kann das Muster nicht nur über eine laterale Verteilung (in Richtungen parallel zu einer Hauptfläche der Markierungsschicht) der Teilbereiche (wie bei einer Einzelschicht) sondern auch über eine vertikale Verteilung (orthogonal zur Hauptfläche) gebildet sein. In der Regel wird

jedoch nur die laterale Verteilung bestimmt werden, wobei bei zusätzlicher vertikaler Verteilung aber auch eine Berücksichtigung der vertikalen Verteilung durch ortsauflösende Messung der Lumineszenz mit einem von der Flächennormalen abweichenden und vorgegebenen Inzidenzwinkel erfolgt.

[0022] Die Teilbereiche haben typischerweise eine Flächenausdehnung in Richtungen parallel zu einer Hauptfläche der Markierungsschicht von $0,1 \mu\text{m}^2$ bis 1mm^2 , insbesondere von $1 \mu\text{m}^2$ bis $0,01 \text{mm}^2$, oder auch $1 \mu\text{m}^2$ bis $500 \mu\text{m}^2$. Die Flächenausdehnung kann grundsätzlich in beliebiger Form vorgesehen sein, typischerweise wird jedoch eine Kreisform, Rechteckform, Quadratform oder eine Form eines regelmäßigen Polygons vorgesehen sein.

[0023] Ein Muster und eine Zeichenfolge sind einander eindeutig zugeordnet, wenn exakt ein Muster einer Zeichenfolge zugeordnet ist und umgekehrt. Demgegenüber wäre beispielsweise eine eindeutige Zuordnung, wenn jedem Muster exakt eine Zeichenfolge zugeordnet ist, während einer Zeichenfolge mehr als ein Muster zugeordnet sein kann. Die Zuordnung kann grundsätzlich in beliebiger Weise erfolgen. Bevorzugt ist es, wenn mittels eines vorgegebenen Algorithmus aus dem Muster die Zeichenfolge berechnet wird. Dann ist eine inhärente Verifikation möglich ohne externe Datenbank, da dann im Zuge der Verifikation nur der vorgegebene Algorithmus auf das gemessene Muster angewandt werden muss, wobei dann ein direkter Vergleich der so bestimmten Zeichenfolge mit der ausgelesenen Identzeichenfolge möglich ist. Lediglich beispielhaft sei als geeigneter Algorithmus die Berechnung eines Hash-Wertes aus dem Muster, einschließlich dessen Koordinaten in bezug auf zumindest einen Referenzpunkt des Sicherheits- und/oder Wertprodukts (betrachtet in Projektion orthogonal zu einer Hauptfläche der Markierungsschicht), genannt. Dabei genügt es grundsätzlich, wenn die Zuordnung eindeutig ist, so dass auch bei Hash-Funktionen, je nach Komplexität, sogenannte Kollisionen in gewissem Grade hingenommen werden können. Denn bei der Verifikation wird ja das Muster ausgelesen, mittels der vorgegebenen Hash-Funktion die Zeichenfolge ermittelt und mit der Identzeichenfolge verglichen. Dabei spielt es keine Rolle, dass im Falle einer Kollision möglicherweise noch ein anderes Sicherheits- und/oder Wert mit einem anderen Muster existiert, welches bei Anwendung der Hash-Funktion zu der gleichen Zeichenfolge führt (Kollision). Zweckmäßigerweise wird jedoch die Zielmenge der Hash-Funktion so groß gewählt, dass allenfalls wenige Kollisionen zu erwarten sind. Im Zahlenraum könnte die Zielmenge der Hash-Funktion beispielsweise zumindest 10^4 , besser zumindest 10^5 , vorzugsweise zumindest 10^6 , verschiedene Elemente, beispielsweise alphanumerische Zeichen, groß sein. Bezüglich geeigneter Hash-Algorithmen wird ergänzend auf die Fachliteratur hierzu verwiesen.

[0024] Die Applikation oder Integration der Identzeichenfolge auf bzw. in das Sicherheits- und/oder Wert-

produkt kann mittels aller für die Personalisierung eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts üblichen Techniken erfolgen. Dies umfasst das Beschriften, beispielsweise mittels Laser, das Bedrucken, beispielsweise Tintenstrahl Druck (engl. Ink Jet), u.v.m. Da das Muster für jedes Sicherheits- und/oder Wertprodukt vorgegeben und so definiert ist, ist für jedes Sicherheits- und/oder Wertprodukt auch die korrelierte Zeichenfolge vorgegeben und definiert. Dies erlaubt es, die Stufen c) und/oder d) nicht nur nach der Stufe b) durchzuführen, sondern statt dessen auch zugleich mit der Stufe b), vor der Stufe b) und nach der a), oder vor der Stufe a). Je nach Abfolge ist die Identzeichenfolge dann unterhalb der Markierungsschicht, innerhalb der Markierungsschicht, oder oberhalb der Markierungsschicht angeordnet.

[0025] Eine Identzeichenfolge ist lesbar, wenn sie mit dem menschlichen Auge und/oder mit technischen Hilfsmitteln lesbar ist.

[0026] Eine Identzeichenfolge kann beispielsweise als alphanumerische Zeichenfolge ausgebildet sein, beispielsweise als Seriennummer. Es ist aber auch möglich, dass die Identzeichenfolge codiert ist, beispielsweise als Barcode oder dergleichen.

[0027] Als Lumineszenzsubstanzen kommen alle fachüblichen Lumineszenz zeigenden Substanzen in Frage. Hierzu gehören fluoreszierende (Lebendauer des angeregten Zustandes meist kleiner als 10^{-6} oder 10^{-9} s) oder phosphoreszierende (Lebendauer des angeregten Zustandes meist größer als 10^{-6} s) Substanzen, Photoluminophore, Elektroluminophore, Kathodoluminophore, Chemoluminophore, Bioluminophore, Thermoluminophore, Antistokes-Leuchtstoffe, Triboluminophore und Sonoluminophore. Luminophore können auf anorganischen Systemen, wie $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ oder ZnS:Cu , aber auch auf organischen Systemen, wie Fluorescein, basieren.

[0028] Grundsätzlich sind alle Luminophore geeignet. Eine Auswahl findet sich in der Literaturstelle Ullmann's chemische Enzyklopädie, Wiley Verlag, elektronische Ausgabe, 2004, Stichwort: Luminescent Materials".

[0029] Bei Elektroluminophoren handelt es sich um partikuläre Materialien, welche anorganische Verbindungen der Gruppen II und VI des Periodensystems, beispielsweise ZnS oder CdS , die mit Metallen, wie Cu, Mn, oder Ag dotiert oder aktiviert sind. Ebenso können partikuläre lumineszierende Substanzen auf der Basis vor überwiegend mit Mn, Sr oder mit seltenen Erden aktivierten Silikaten, Aluminaten, Phosphaten, Wolframat- en, Germanaten, Boraten, etc., insbesondere Substanzen auf der Basis von $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ oder auch partikuläre organische Polymere oder Gemische aus den vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden. Ergänzend wird auf die Literaturstelle S. Shionoya et al., Phosphor Handbook, insbesondere Kapitel 9, Electroluminescent materials, CRC Press, 1999, verwiesen.

[0030] Elektrolumineszierende Substanzen emittieren nach Anregung in einem elektrischen Wechselfeld eine sichtbare Strahlung. Wenn eine Lumineszenzsubstanz

Elektrolumineszenz zeigt, erfolgt die Emission sichtbaren Lichts vorzugsweise allein oder überwiegend durch die Anregung in einem elektrischen Wechselfeld und ggf. in geringerem Maße auch durch Anregung durch Bestrahlung mit Licht des ultravioletten oder infraroten Spektralbereiches. Im Falle einer photolumineszierenden Substanz ist es bevorzugt, wenn die Anregung der Photolumineszenz mittels UV-Strahlung erfolgt, wobei elektrische Wechselfelder nicht benötigt werden.

[0031] Die Partikel der Lumineszenzsubstanz liegen vorzugsweise in Form von mikroverkapselten Verbindungen bzw. Mantel/Kern-Partikel vor, wobei der Kern durch die Lumineszenzsubstanz gebildet ist. Als Materialien für den Mantel kommen sowohl organische Polymere als auch verschiedene Metalloxide in Frage. Die wesentliche Funktion des Mantels besteht in dem Schutz des Kerns vor Umgebungseinflüssen, die der Beständigkeit und Emissionsfähigkeit des Kerns abträglich sein können. Zudem kann mittels des Mantels die Alterungsbeständigkeit erhöht werden. Schließlich kann mittels des Mantels eine Filterfunktion ausgeübt werden, und zwar sowohl bezüglich einfallender Strahlung als auch emittierter Strahlung. So kann beispielsweise im Falle einer elektrolumineszierenden Kerns der Mantel als UV-Filter funktionieren, der eine Lumineszenz bei UV-Einstrahlung zuverlässig unterbindet. Es ist aber auch möglich, eine solche UV-Filterfunktion mittels einer auf den Mantel aufgetragenen Filterschicht zu erreichen.

[0032] Es ist auch möglich, die Lumineszenzsubstanz mit anorganischen oder organischen Farbstoffen zu versetzen, so dass sich Reflexionsbanden bzw. Absorptionsbanden der Lumineszenzsubstanzen verschieben. Dadurch ist eine Modulation der Emissionswellenlänge und so der Farberscheinung möglich. Dies stellt eine breitere Farbpalette zur Verfügung, als mit den Lumineszenzsubstanzen selbst verfügbar.

[0033] Die Markierungsschicht kann auch mehrere verschiedene Lumineszenzsubstanzen enthalten. Dann ist es zweckmäßig, wenn die verschiedenen Lumineszenzsubstanzen verschieden anregbar sind (beispielsweise UV / el. Wechselfelder) und/oder verschiedene Emissionswellenlängen zeigen.

[0034] Die Partikelgröße partikulärer Lumineszenzsubstanzen kann nach Maßgabe der zur Herstellung der Markierungsschicht verwendeten Technologie gewählt sein. Im Falle beispielsweise der Drucktechniken wird die Partikelgröße typischerweise im Bereich von 0,2 bis 50 µm, insbesondere von 2 bis 30 µm, liegen. Im Flexodruck sind sogar Partikelgrößen bis 200 µm noch applizierbar. Für Techniken, wie beispielsweise das Aufstreichen, kann die Partikelgröße aber auch bis zu 100 µm und mehr, bis zu 500 µm, betragen.

[0035] Die Markierungsschicht kann erfindungsgemäß zusätzlich ein elektrisch leitfähiges Material enthaltendes Pigment oder eine Mischung verschiedener solcher Pigmente enthalten. Der Zusatz elektrisch leitfähiger Pigmente ist insbesondere beim Einsatz von Elektroluminophoren als Lumineszenzsubstanz vorteilhaft

und insofern auch von selbstständiger erfinderischer Bedeutung, da damit eine zuverlässige und berührungslose Anregung der Lumineszenz mit elektrischen Wechselfeldern sichergestellt werden kann. Elektrisch leitfähige Pigmente enthalten zumindest eine elektrisch leitfähige Schicht oder bestehen hieraus. Die elektrisch leitfähige Schicht kann beispielsweise ein oder mehrere mittels Dotierung leitfähig gemachte Metalloxide, z.B. Zinnoxid, Zinkoxid, Indiumoxid, und/oder Titanoxid aufweisen bzw. hieraus bestehen. Zur Dotierung kommen Ga, Al, In, Th, Ge, Sn, P, Ar, Sb, Se, Te, W und/oder F in Frage. Es sind auch Materialien einsetzbar, welche auf einer Trägerschicht, beispielsweise auf Basis Titandioxid, synthetischem oder natürlichen Glimmer, anderen Schichtsilikaten, Glas, Siliziumdioxid, und/oder Al₂O₃ basieren und hierauf die elektrisch leitfähige Schicht tragen, vorzugsweise von dieser Schicht umhüllt sind. Neben der Trägerschicht und der elektrisch leitfähigen Schicht können auch sonstige Schichten vorhanden sein, beispielsweise enthaltend Metalloxide, Metalloxyhydrate, Metallsuboxide, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxy-nitride oder Mischungen solcher Substanzen. Vorzugsweise sind die Trägerschicht und/oder sonstige Schichten, sofern vorgesehen, und/oder die elektrisch leitfähige Schicht optisch transparent bzw. im Wesentlichen transparent, d.h. sie transmittieren mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 70 % des auftreffenden Lichtes. Dabei können die transparenten oder semitransparenten Schichten farblos oder farbig sein. Die Farbeigenschaften der elektrisch leitfähigen Pigmente lassen sich auch durch die zusätzlichen Schichten modifizieren, insbesondere, wenn sie sich unterhalb der leitfähigen Schicht bzw. zwischen Trägerschicht und leitfähiger Schicht befinden. Die Aufbringung von sonstigen Schichten auf der elektrisch leitfähigen Schicht kann die Leitfähigkeit der elektrisch leitfähigen Schicht nach Maßgabe von Vorgaben anpassen.

[0036] Das elektrisch leitfähige Pigment ist vorzugsweise ein mit mindestens einer elektrisch leitfähigen Metalloxidschicht, insbesondere aus mit Antimon dotiertem Zinnoxid, beschichteter Glimmer. Zusätzlich können auf oder unter der elektrisch leitfähigen Schicht eine oder mehrere Metalloxidschichten, beispielsweise eine Titanoxidschicht, vorgesehen sein.

[0037] Der Durchmesser eines elektrisch leitfähigen Pigments liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise 2 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt 5 µm bis 70 µm. Eine enge Teilchengrößenverteilung ist dabei bevorzugt. Vorzugsweise werden plättchenförmige elektrisch leitfähige Pigmente eingesetzt. Das Aspektverhältnis (Durchmesser / Dicke) bei plättchenförmigen leitfähigen Pigmenten beträgt typischerweise zumindest 2:1, insbesondere zumindest 10:1, besser zumindest 100:1.

[0038] Als besonders transparent bei hoher Leitfähigkeit zeigen sich elektrisch leitfähige plättchenförmige Pigmente, deren Anzahl-gewichtete mittlere Kornfläche F50 (Kornfläche: Größe einer Hauptfläche) zumindest

150 μm^2 , insbesondere zumindest 200 μm^2 ist. Dabei ist es vorteilhaft, wenn der Anzahl-gewichtete Anteil an Pigmenten mit einer Kornfläche vorzugsweise von weniger als 80 μm^2 nicht mehr als 33%, insbesondere weniger als 25%, bezogen auf die Gesamtmenge an elektrisch leitfähigem Pigment, ist. Noch besser ist ein Anteil mit einer Kornfläche kleiner 40 μm^2 von nicht mehr als 15%, insbesondere nicht mehr als 10%. Diese Verringerung von Feinanteilen verringert die Lichtstreuung und damit eine Trübung der Markierungsschicht.

[0039] Geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind beispielsweise von der Merck KGaA kommerziell erhältlich.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es möglich, dass die Markierungsschicht zusätzlich ein organisches oder anorganisches (Absorptions-) Farbpigment und/oder ein Effektpigment oder eine Mischung verschiedener solcher Pigmente aufweist. Dabei kann es sich beispielsweise um mindestens ein plättchenförmiges Effektpigment und/oder ein organisches oder anorganisches Farbpigment handeln.

[0041] Als plättchenförmige Effektpigmente werden plättchenförmige Perlglanzpigmente, überwiegend transparente oder semitransparente Interferenzpigmente sowie Metalleffektpigmente bezeichnet. Auch Flüssigkristallpigmente, so genannte LCPs (Liquid Crystal Pigments), oder strukturierte Polymerplättchen, so genannte holographische Pigmente, zählen hierzu. Diese plättchenförmigen Pigmente sind aus einer oder mehreren Schichten aus gegebenenfalls unterschiedlichen Materialien aufgebaut.

[0042] Perlglanzpigmente bestehen aus transparenten Plättchen mit hoher Brechzahl und zeigen bei paralleler Orientierung durch Mehrfachreflexion einen charakteristischen Perlglanz. Solche Perlglanzpigmente, die zusätzlich auch Interferenzfarben zeigen, werden als Interferenzpigmente bezeichnet.

[0043] Obwohl natürlich auch klassische Perlglanzpigmente wie TiO_2 -Plättchen, basisches Bleicarbonat, BiOCl -Pigmente oder Fischesilberpigmente prinzipiell geeignet sind, werden als plättchenförmige Effektpigmente vorzugsweise Interferenzpigmente oder Metalleffektpigmente eingesetzt, welche auf einem anorganischen plättchenförmigen Träger mindestens eine Beschichtung aus einem Metall, Metalloxid, Metalloxydhydrat oder deren Gemischen, einem Metallmischoxid, Metallsulfoxid, Metalloxinitrid, Metallfluorid, BiOCl oder einem Polymer aufweisen. Die Metalleffektpigmente weisen bevorzugt mindestens eine Metallschicht auf.

[0044] Der anorganische plättchenförmige Träger besteht vorzugsweise aus natürlichem oder synthetischem Glimmer, Kaolin oder anderen Schichtsilikaten, aus Glas, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Polymerplättchen, Graphitplättchen oder aus Metallplättchen, wie beispielsweise aus Aluminium, Titan, Bronze, Silber, Kupfer, Gold, Stahl oder diversen Metallegierungen. Bevorzugt sind Träger aus Glimmer, Glas, Graphit, SiO_2 , TiO_2 und Al_2O_3 oder deren Gemischen.

[0045] Die Größe dieser Träger ist an sich nicht kritisch. Sie weisen in der Regel eine Dicke zwischen 0,01 und 5 μm , insbesondere zwischen 0,05 und 4,5 μm auf. Die Ausdehnung in der Länge bzw. Breite beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 μm , vorzugsweise zwischen 2 und 200 μm und insbesondere zwischen 2 und 100 μm . Sie besitzen in der Regel ein Aspektverhältnis (Verhältnis des mittleren Durchmessers zur mittleren Teilchendicke) von 2:1 bis 25000:1, und insbesondere von 3:1 bis 2000:1.

[0046] Bevorzugt besteht eine auf dem Träger aufgebraute Beschichtung aus Metallen, Metalloxiden, Metallmischoxiden, Metallsulfoxiden oder Metallfluoriden und insbesondere aus einem farblosen oder farbigen Metalloxid, ausgewählt aus TiO_2 , Titansulfoxiden, Titanoxinitriden, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , CuO , NiO oder deren Gemischen. Beschichtungen aus Metallen sind vorzugsweise aus Aluminium, Titan, Chrom, Nickel, Silber, Zink, Molybdän, Tantal, Wolfram, Palladium, Kupfer, Gold, Platin oder diese enthaltenden Legierungen. Als Metallfluorid wird bevorzugt MgF_2 eingesetzt.

[0047] Als plättchenförmige Effektpigmente werden besonders bevorzugt mehrschichtige Effektpigmente eingesetzt. Diese weisen auf einem plättchenförmigen, vorzugsweise nichtmetallischen Träger mehrere Schichten auf, welche vorzugsweise aus den vorab genannten Materialien bestehen und verschiedene Brechzahlen in der Art aufweisen, dass sich jeweils mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Brechzahl abwechselnd auf dem Träger befinden, wobei sich die Brechzahlen in den einzelnen Schichten um wenigstens 0,1 und bevorzugt um wenigstens 0,3 unterscheiden. Dabei können die auf dem Träger befindlichen Schichten sowohl nahezu transparent und farblos als auch transparent und farbig oder semitransparent sein.

[0048] Ebenso können die sogenannten LCPs, die aus vernetzten, orientierten, cholesterischen Flüssigkristallen bestehen, oder aber auch als holographische Pigmente bezeichnete strukturierte Polymerplättchen als plättchenförmige Effektpigmente eingesetzt werden.

[0049] Die vorab beschriebenen plättchenförmigen Effektpigmente können im Sicherheitselement gemäß der vorliegenden Erfindung einzeln oder im Gemisch vorhanden sein.

[0050] Die erfindungsgemäß eingesetzten plättchenförmigen Effektpigmente sind vorzugsweise transparent oder semitransparent. Dabei transmittieren semitransparente Pigmente mindestens 10%, transparente Pigmente hingegen mindestens 70% des einfallenden sichtbaren Lichtes. Solche plättchenförmigen Effektpigmente werden bevorzugt verwendet, da ihre Transparenz in einem Sicherheits- und/oder Wertprodukt zu einer großen Vielfalt an möglichen Hinter- oder Untergrundfarben beiträgt und gleichzeitig die Intensität der durch Elektrolumineszenz erzeugten Lichtemission nicht beeinträchtigt.

[0051] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist es jedoch auch möglich, wenn ein

plättchenförmiges Effektpigment eingesetzt wird, das wenigstens eine Metallschicht aufweist.

[0052] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein plättchenförmiges Effektpigment eingesetzt, welches unter verschiedenen Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkeln einen unterschiedlichen visuell wahrnehmbaren Farb- und/oder Helligkeitseindruck hinterläßt. Bei unterschiedlichen Farbeindrücken wird diese Eigenschaft als Farbflop bezeichnet. Insbesondere Pigmente, die einen Farbflop aufweisen, erzeugen in den damit hergestellten Sicherheits- und/oder Wertprodukten nicht kopierbare Farb- und Glanzeindrücke, welche mit dem bloßen Auge ohne Hilfsmittel gut wahrnehmbar sind. Solche Pigmente werden auch als optisch variabel bezeichnet. Die optisch variablen plättchenförmigen Effektpigmente weisen beispielsweise unter mindestens zwei verschiedenen Beleuchtungs- oder Betrachtungswinkeln mindestens zwei und höchstens vier, vorzugsweise aber unter zwei verschiedenen Beleuchtungs- oder Betrachtungswinkeln zwei oder unter drei verschiedenen Beleuchtungs- oder Betrachtungswinkeln drei optisch klar unterscheidbare diskrete Farben auf. Vorzugsweise liegen jeweils nur die diskreten Farbtöne und keine Zwischenstufen vor, das heißt, ein klarer Wechsel von einer Farbe zu einer anderen Farbe ist beim Abkippen des Sicherheitselementes, welches die optisch variablen Pigmente enthält, erkennbar. Diese Eigenschaft erleichtert dem Betrachter einerseits das Erkennen des Sicherheitselementes als solches und erschwert gleichzeitig die Kopierbarkeit dieses Merkmales, da in den handelsüblichen Farbkopierern Farbflopeffekte nicht kopiert und reproduziert werden können.

[0053] Selbstverständlich sind jedoch auch optisch variable plättchenförmige Effektpigmente einsetzbar, die beim Abkippen über verschiedene Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkel einen Farbverlauf, d.h. viele verschiedene Farbtöne, wie beispielsweise den typischen Perlglanz, aufweisen. Auch solche diffusen Farbänderungen sind vom menschlichen Auge gut erfaßbar.

[0054] Um ihre volle optische Wirkung entfalten zu können, ist es von Vorteil, wenn die erfindungsgemäß eingesetzten plättchenförmigen Effektpigmente in der Markierungsschicht bzw. dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt in orientierter Form vorliegen, d.h. sie sind nahezu parallel zu den mit dem Sicherheitselement versehenen Oberflächen des Sicherheitserzeugnisses ausgerichtet. Eine solche Ausrichtung erfolgt in der Regel bereits im wesentlichen mittels der üblichen angewandten Verfahren zur Aufbringung des Sicherheitselementes, wie beispielsweise üblichen Druckverfahren.

[0055] Als plättchenförmige Effektpigmente können beispielsweise die im Handel erhältlichen Interferenzpigmente, welche z.B. unter den Bezeichnungen Iridion®, Colorstream®, Xirallic® oder Securalic® von der Firma Merck KGaA angeboten werden, Mearlin® der Firma Mearl, Metalleffektpigmente der Firma Eckhard sowie goniochromatische (optisch variable) Effektpigmente wie beispielsweise Variochrom® der Firma BASF, Chromaff-

lair® der Firma Flex Products Inc., Helicone® der Firma Wacker oder holographische Pigmente der Firma Spectratec sowie andere gleichartige kommerziell erhältliche Pigmente eingesetzt werden. Diese Aufzählung ist jedoch lediglich als beispielhaft und nicht als abschließend anzusehen.

[0056] Als anorganische Farbpigmente sind alle gebräuchlichen transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmente, wie beispielsweise Berliner Blau, Bismutvanadat, Goethit, Magnetit, Hämatit, Chromoxid, Chromhydroxid, Cobaltaluminat, Ultramarin, Chrom-Eisen-Mischoxide, Spinelle wie Thenards Blau, Cadmiumsulfide und -selenide, Chromat-Pigmente oder Ruß geeignet, während als organische Farbpigmente insbesondere Chinacridone, Benzimidazole, Kupferphthalocyanin, Azopigmente, Perinone, Anthanthrone, weitere Phthalocyanine, Anthrachinone, Indigo, Thioindigo und deren Derivate, oder Karminrot zu nennen sind. Generell können sämtliche, insbesondere im Druckbereich gebräuchlichen, organischen oder anorganischen Farbpigmente eingesetzt werden.

[0057] Zur Abschirmung gegen ultraviolette Strahlung können auch Pigmente eingesetzt werden, welche UV-Licht absorbieren. Von diesen seien Titandioxid und Zinkoxid nur beispielhaft genannt.

[0058] Die Partikelgröße der anorganischen und organischen Farbpigmente ist nicht kritisch, muss jedoch an die Erfordernisse der Applikation des Sicherheitselementes auf oder in einem Sicherheitserzeugnis, beispielsweise mit einem Druckverfahren, angepasst werden. Es gilt Analoges, wie zu der Lumineszenzsubstanz und/oder den elektrisch leitfähigen Pigmenten angemerkt.

[0059] Die Lumineszenzsubstanz kann in der Markierungsschicht ein Zufallsmuster bilden. Dann kann analog der Literaturstelle DE 103 04 805 A1 und unabhängig von dem erfindungsgemäß erzeugten individuellen Muster das mit der Markierungsschicht versehene Sicherheits- und/oder Wertprodukt einer Aufnahme des Zufallsmusters unterzogen werden, wobei dann aus dem Zufallsmuster wiederum beispielsweise ein Hash-Wert errechnet und als zweite Identzeichenfolge, beispielsweise als Bestandteil einer Seriennummer, auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt appliziert oder hierin integriert wird, entsprechend der vorstehend beschriebenen Identzeichenfolge. Eine (zusätzliche) Verifizierung kann dann durch Erfassung des Zufallsmusters, Berechnung der Identzeichenfolge (mit gleichem Algorithmus, wie bei der vorstehenden Berechnung der zweiten Identzeichenfolge) und Vergleich mit der auf oder in dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt angebrachten zweiten Identzeichenfolge erfolgen.

[0060] Die Modulation der Lumineszenzemission in den Teilbereichen der Stufe c) kann beispielsweise dadurch ermöglicht werden, dass die Markierungsschicht zusätzlich ein lasersensitives Pigment aufweist. Dann kann durch Einstrahlung mittels Laserlicht einer vorgegebenen Dosisleistung entweder eine Erhöhung der Per-

mittivität von Komponenten der Markierungsschicht in unmittelbarer Umgebung (beispielsweise innerhalb einer Fläche von $100\mu\text{m}^2$ bis 1mm^2 , insbesondere $1000\mu\text{m}^2$ bis $10000\mu\text{m}^2$, in einer Ebene parallel zu einer Hauptfläche der Markierungsschicht) beispielsweise eines Elektrolumineszenzpigments erreicht werden, beispielsweise im Wege einer Phasenumwandlung, oder beispielsweise durch Pyrolyse die Permittivität von Komponenten der Markierungsschicht in unmittelbarer Umgebung (beispielsweise innerhalb einer Fläche von $0,1\mu\text{m}^2$ bis 1mm^2 , insbesondere $1\mu\text{m}^2$ bis $100\mu\text{m}^2$, in einer Ebene parallel zu einer Hauptfläche der Markierungsschicht) eines Elektrolumineszenzpigments so stark reduziert werden, dass eine Elektrolumineszenz in diesem Bereich praktisch nicht mehr stattfindet. In ersterem Fall zeichnen sich die Teilbereiche durch gegenüber der Umgebung verstärkte Elektrolumineszenz aus, im zweiten Fall durch verringerte oder völlig unterdrückte Elektrolumineszenz. In ersterem Fall bilden die Teilbereiche folglich ein Muster, welches in einem elektrischen Wechselfeld besonders hell ist, im zweiten Fall ist dagegen gleichsam ein Negativmuster gebildet durch die vergleichsweise dunklen Teilbereiche. Ersteres läßt sich mit vergleichsweise geringen Dosisleistungen des Lasers erzielen, letzteres mit vergleichsweise hohen Dosisleistungen. Die für eine Markierungsschicht mit bestimmter Zusammensetzung geeignete Dosisleistung für einen der beiden Fälle läßt sich jeweils mittels einfacher Versuche bzw. Versuchsreihen bestimmen, wobei beispielsweise die Markierungsschicht an verschiedene vorgegebenen Stellen mit unterschiedlichen und den Stellen zugeordneten Dosisleistungen bestrahlt wird und dann die Verstärkung und/oder Verringerung der Elektrolumineszenz quantitativ aufgenommen wird. Bei Beobachtung der gewünschten quantitativen Veränderung ist die der betreffenden Stelle zugeordnete Dosisleistung die geeignete. Ebenso ist es möglich, die Photolumineszenz von entsprechenden Lumineszenzsubstanzen durch beispielsweise Pyrolyse zu reduzieren.

[0061] Für eine solche Modulation ist aber die Anwesenheit eines lasersensitiven Pigmentes nicht zwingend erforderlich. So kann beispielsweise auch ohne ein solches Pigment mittels Laser ein Muster analog den vorstehenden Ausführungen erzeugt werden. Denn mit dem Eintrag thermischer Energie durch die (lokale und entsprechend dem Muster vorgegebene) Laserbestrahlung wird ein lokales Aufschmelzen in der Markierungsschicht und so in der unmittelbaren Umgebung der Lumineszenzsubstanzen erzeugt. Dadurch wiederum wird die räumliche Verteilung des elektrisch leitfähiges Material enthaltenden Pigments, verglichen mit der nicht aufgeschmolzenen Umgebung innerhalb der Markierungsschicht, verändert. Hierdurch erfolgt eine Veränderung der Feldverdrängung und im Falle eines Elektroluminophoren folglich eine lokale Veränderung der Lumineszenz auf Anregung mit elektrischen Feldern. Je nach Dauer und Dosis der Laserstrahlung sowie der (lokalen) Konzentration des elektrisch leitfähiges Material enthaltenden Pig-

ments kann dadurch eine Verstärkung oder Abschwächung der Elektrolumineszenz in den durch Laser bestrahlten Bereichen erreicht werden.

[0062] In einer weiteren Variante ist das elektrisch leitfähiges Material enthaltende Pigment selbst ein lasersensitives Pigment. Durch die lokale Bestrahlung mittels Laser werden dann sowohl die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung der Lumineszenzsubstanz als auch die elektrischen Eigenschaften des elektrisch leitfähigen Materials selbst verändert, wiederum mit der Folge der Modulation (Verstärkung oder Abschwächung) der Elektrolumineszenz bei Anregung mittels elektrischer Felder. Es gelten ansonsten die vorstehenden Ausführungen analog.

[0063] Als lasersensitive Pigmente sind alle im technologischen Bereich der Sicherheits- und/oder Wertprodukte bekannte Pigmente einsetzbar. Sie können beispielsweise aus organischen Polymeren gebildet sein, welche eine hohe Absorption der Laserstrahlung aufweisen, beispielsweise PET, ABS, Polystyrol, PPO, Polyphenylensulfid, Polyphenylensulfon, Polyimidsulfon. Es kann sich aber auch beispielsweise um LCPs handeln. Besonders geeignet sind mikrovermahlene Thermoplaste mit einem sehr hohen Schmelzbereich von mehr als 300°C . Die Teilchengröße ist typischerweise im Bereich von $0,1$ bis $100\mu\text{m}$, insbesondere $0,1$ bis $50\mu\text{m}$, vorzugsweise 1 bis $20\mu\text{m}$. Die Polymerpartikel können des weiteren lichtensitive Füllstoffe oder Pigmente enthalten, beispielsweise in einer Menge von $0,1$ bis $90\text{Gew.}\%$, bezogen auf das lasersensitive Pigment. Dabei kann es sich auch um elektrisch leitfähige Pigmente und/oder Effektpigmente und/oder Farbstoffe, wie vorstehend beschrieben handeln. Es kann sich aber auch um Oxide, Hydroxide, Sulfide, Sulfate oder Phosphate von Metallen, wie beispielsweise Cu, Bi, Sn, Zn, Ag, Sb, Mn, Fe, Ni, oder Cr handeln. Insbesondere basisches Cu(II)hydroxidphosphat ist einsetzbar. Speziell zu nennen ist ein Produkt der Erhitzung von blauem Cu(II)orthophosphat ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) auf 100 bis 200°C entsteht und eine Summenformel $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ aufweist. Weitere geeignete Kupferphosphate sind: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$.

[0064] Geeignete Laserstrahlung weist eine Wellenlänge im Bereich 150nm bis 10600nm , insbesondere 150nm bis 1100nm , auf. Einsetzbar sind beispielsweise CO_2 -Laser (10600nm), Nd:YAG-Laser (1064nm bzw. 532nm), und gepulste UV-Laser (Excimer-Laser. Die Energiedichte liegt im allgemeinen im Bereich von $0,3\text{mJ/cm}^2$ bis 50J/cm^2 , insbesondere im Bereich $0,3\text{mJ/cm}^2$ bis 10J/cm^2 .

[0065] Vorteilhaft im Rahmen der erfindungsgemäßen Variante der Modulation der Lumineszenzemission in den Teilbereichen mittels Laser ist, dass im gleichen Arbeitsschritt der Laserbestrahlung auch die Identifizierung erzeugt und durch Lasermarkierung in dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt, beispielsweise auch in der

Markierungsschicht, angebracht werden kann.

[0066] Die Herstellung einer erfindungsgemäß veränderten Markierungsschicht erfolgt, wie weiter oben erläutert, beispielsweise durch Auftrag einer Zubereitung mit den vorstehend diskutierten Pigmenten, beispielsweise im Wege des Druckes auf das Substrat. Die vorstehend genannten Pigmente, Substanzen und Partikel liegen in der Zubereitung dann in einer solchen geeigneten Konzentration vor, dass ein Verdrucken der Zubereitung noch problemlos möglich ist. So beträgt die Konzentration der Lumineszenzsubstanz in der Zubereitung 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 bezogen auf die Zubereitung. Das elektrisch leitfähige Pigment liegt dagegen im allgemeinen in einer Konzentration von 0,0 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis etwa 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, in dieser vor. Für den Fall, dass die Markierungsschicht auch plättchenförmige Effektpigmente und/oder organische oder anorganische Farbpigmente enthalten soll, sind diese in der Zubereitung in einer Konzentration von 0,01 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, enthalten. Für den Fall, dass die Markierungsschicht auch lasersensitive Pigmente enthalten soll, sind diese in der Zubereitung in einer Konzentration von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung, enthalten. Die genannten Pigmente und Partikel können der Zubereitung einzeln oder im Gemisch zugeführt werden. Dies kann in Form der pulverförmigen Pigmente und Partikel erfolgen. Vorzugsweise werden die oben genannten Pigmente und Partikel jedoch einzeln oder im Gemisch aus zumindest zwei verschiedenen Arten von fließfähigen Pigmentpräparationen oder Trockenpräparaten in die Zubereitung eingebracht. Diese enthalten neben den Pigmentbestandteilen mindestens noch ein geeignetes Bindemittel. So kann beispielsweise eine Pigmentpräparation oder ein Trockenpräparat aus einem Gemisch aus einer partikulären Substanz mit elektrolumineszierenden Eigenschaften und einem transparenten elektrisch leitfähigen Pigment hergestellt werden, dem wahlweise noch ein oder mehrere Effekt- und/oder Farbpigmente und ggf. das lasersensitive Pigment zugemischt werden. Einzelpräparationen oder andere Kombinationen sind ebenfalls möglich. Unter fließfähigen Pigmentpräparationen werden insbesondere Pasten oder Anteigungen verstanden, welche neben den genannten Pigmenten noch Bindemittel, Lösemittel und optional ein oder mehrere Additive enthalten können. Die genannten Trockenpräparate enthalten in der Regel dieselben Zusatzstoffe, jedoch bei weitestgehend reduziertem Lösemittelgehalt. Als Trockenpräparate werden aber auch Präparate angesehen, welche 0 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% und insbesondere 3 bis 6 Gew.-% an Wasser und/oder einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch enthalten. Diese Trockenpräparate liegen vorzugsweise als Pearlets, Briketts, Pellets, Granulate, Chips, Würstchen oder in ähnlichen Formen vor und weisen in der Regel Teilchengrößen von etwa 0,280

mm auf. Solche fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparate erleichtern den Transport, die Lagerung sowie das gleichmäßige Einbringen der Pigmente in die Druckfarbe, verhindern ein Entmischen von Pigmenten und weiteren Bestandteilen und fördern ein gutes Redispersgierverhalten der Druckfarben. Neben den Pigmentbestandteilen enthält die Zubereitung ein oder mehrere geeignete Bindemittel, typischerweise in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, und optional weitere Zusatzstoffe wie Lösemittel, beispielsweise in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, sowie Additive, wie Haftvermittler, Dispersierhilfen, Trocknungsbeschleuniger, Fotoinitiatoren und dergleichen, die in solchen Zubereitungen gebräuchlich sind, in einer Menge von typischerweise 0,1 bis 20 Gew.-%. Die vorstehenden Gewichtsanteile addieren sich dabei stets zu 100 Gew.-%. In der fertigen Markierungsschicht sind dann die betreffenden Komponenten in Mengen zugegen, welche sich aus dem Abzug des Anteils der Lösemittel aus der Zubereitung berechnen. Es ist selbstverständlich, dass diese Bindemittel und Zusatzstoffe an das zu verwendende Druckverfahren angepasst werden und dass die Zubereitung eine angemessene Viskosität aufweist.

[0067] Wie bereits angesprochen, kann die Markierungsschicht aber auch vorgefertigt sein. Geeignete Schichtmaterialien umfassen Papiere verschiedener Art oder polymeren Materialien, können jedoch auch textile Materialien etc. sein.

[0068] Basiert die Markierungsschicht auf einer polymeren Schicht, so weist sie zwei im Wesentlichen parallel zueinander liegende Oberflächen auf und enthält die vorstehend beschriebenen verschiedenen Pigmente in den beschriebenen Varianten und Optionen. Die Konzentrationen der verschiedenen Substanzen und ggf. eingerichteten Pigmente liegen dabei grundsätzlich in Bereichen, wie vorstehend für die Zubereitung beschrieben, nur bezogen auf das Gewicht der Markierungsschicht. Die eingesetzten Substanzen und Pigmente werden in die polymere Grundmasse bevorzugt in Form von Masterbatches eingebracht. Diese enthalten neben den Pigmentbestandteilen und Substanzen noch geeignete Mengen an Bindemitteln, Lösemitteln und ggf. weitere gebräuchliche Hilfs- und Zusatzstoffe. Als Polymere sind dabei alle thermoplastischen Kunststoffe einsetzbar, die gegenüber der Lumineszenzsubstanz sowie den ggf. eingerichteten zusätzlichen Pigmenten und Substanzen ein inertes Verhalten zeigen. Die Polymere sollten nicht elektrisch leitfähig sein oder die elektrische Leitfähigkeit der polymeren Schicht verstärken. Im Falle von Elektrolumineszenzsubstanzen ist es insbesondere zweckmäßig, wenn die Markierungsschicht als solche nicht durchgängig elektrisch leitfähig ist, obwohl in ihr elektrisch leitfähige Pigmente enthalten sind, da es sonst zu Kurzschlüssen kommen kann. Vorzugsweise ist die Markierungsschicht transparent. Daher werden bevorzugt transparente Polymere eingesetzt. Dies trifft beispielsweise auf Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polycarbonat sowie deren Misch- und Pfropfpolymerisate, Polyvinyliden-

chlorid und -fluorid, Polyamide, Polyolefine, Polyacryl- und -vinylester, thermoplastische Polyurethane, Celluloseester und dergleichen zu. Sie könnten einzeln oder in geeigneten Gemischen eingesetzt werden. Außerdem kann die Markierungsschicht zusätzlich gebräuchliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Inhibitoren, Flammschutzmittel, Gleitmittel, Weichmacher, Lösemittel, Dispergiermittel und zusätzliche Farbstoffe bzw. organische und/oder anorganische Farbpigmente enthalten. Die Markierungsschicht wird vorzugsweise durch verschiedene geeignete Verfahren wie Filmgießen, Schleudern, Extrusionsverfahren, Kalandrierung oder Pressverfahren, aber insbesondere durch Extrusionsverfahren oder über ein Folienblasverfahren hergestellt. Dazu werden die verschiedenen Ausgangsstoffe miteinander gemischt und in geeigneten, allgemein bekannten Anlagen zu Polymerschichten in Form von Folien verschiedener Stärke oder dünnen Platten verarbeitet. Dabei werden ggf. in der Polymermasse enthaltenen plättchenförmigen Pigmente (Effektpigmente und ggf. auch die elektrisch leitfähigen Pigmente) an den Oberflächen der Werkzeuge ausgerichtet und sind daher in den entstehenden polymeren Schichten im wesentlichen parallel zu den Oberflächen der polymeren Schicht orientiert. Streck- und Zugvorgänge beim Folienblasen oder als dem Extrudieren nachgeordnete Arbeitsschritte verstärken diese Orientierung der Pigmente zusätzlich. Bei der nachfolgenden Abkühlung wird diese Orientierung fixiert. Ein Entmischungs- oder Absetzverhalten des eingesetzten Pigmentgemisches ist in den fertigen Markierungsschichten nicht festzustellen. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass keine zu großen Scherkräfte auf die Pigmentbestandteile einwirken, um ihrer Zerstörung vorzubeugen.

[0069] Statt in einem polymeren Material können die Lumineszenzsubstanz und ggf. eingerichteten Pigmente auch in Papierrohmassen oder textile Rohmassen eingebracht werden zur Bildung der Markierungsschicht. Eine solche Markierungsschicht wird hergestellt, indem neben den genannten Bestandteilen alle Grundmaterialien und Hilfsstoffe zugegeben werden, welche insbesondere in der Papierherstellung gebräuchlich sind. Änderungen im gewöhnlichen Verfahrensablauf ergeben sich durch die Lumineszenzsubstanz und ggf. eingerichteten Pigmente nicht. Vielmehr ist deren Konzentration so gewählt, dass alle gängigen Verfahren, beispielsweise der Papierherstellung, angewandt werden können. Diese sind dem Fachmann bekannt und müssen daher hier nicht näher erläutert werden. Es sollte jedoch, wie vorab bereits beschrieben, darauf geachtet werden, dass die Pigmente im Herstellungsverfahren der Papiere und Textilien nicht beschädigt oder zerstört werden und dass im entstehenden Papier oder Textil keine durchgängige elektrische Leitfähigkeit auftritt. Als Substrate auf Papierbasis sind alle gebräuchlichen Arten von Papieren, insbesondere aber Sicherheitspapiere mit Flächengewichten bis zu. 200g/m², bevorzugt solche aus Baumwollfasern und/oder textilen Materialien, einsetzbar.

[0070] Ein Sicherheits- und/oder Wertprodukt, insbesondere Sicherheits- und/oder Wertdokument, ist mit einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich. Dabei kann das Substrat durch das Sicherheits- und/oder Wertprodukt selbst gebildet sein. Es kann aber auch vorgesehen sein, dass die Markierungsschicht auf einem flächigen Substrat angeordnet ist, welches dann seinerseits auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt angebracht, beispielsweise aufgeklebt etc., oder hierin integriert, beispielsweise einlaminiert etc., ist. In letzterem Fall kann das Substrat aus einer Schicht bestehen oder auch mehrschichtig sein.

[0071] Schließlich betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Verifizierung eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts, insbesondere eines erfindungsgemäßen Sicherheits- und/oder Wertprodukts, wobei das Sicherheits- und/oder Wertprodukt die Lumineszenz anregenden Bedingungen ausgesetzt wird, wobei eine orts aufgelöste und intensitätsaufgelöste Aufnahme der vom Sicherheits- und/oder Wertprodukt emittierten Lumineszenzstrahlung erfolgt, wobei das Muster durch Identifizierung der Teilbereiche mit erhöhter oder erniedrigter Lumineszenzemission bestimmt wird, wobei aus dem Muster die zugeordnete Zeichenfolge bestimmt wird, wobei eine Identzeichenfolge aus dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt und/oder aus einer Datenbank ausgelesen wird, wobei die Zeichenfolge mit der Identzeichenfolge verglichen wird, wobei das Sicherheits- und/oder Wertprodukt bei Nichtübereinstimmung von Zeichenfolge und Identzeichenfolge als unecht und bei Übereinstimmung von Zeichenfolge und Identzeichenfolge als echt eingestuft wird. Eine orts aufgelöste und intensitätsaufgelöste Aufnahme kann beispielsweise mittels einer Kamera, welche ein zweidimensionales Bild simultan oder scannend aufnimmt, erhalten werden. Lediglich als geeignete Kamera sein eine Kamera mit einem zweidimensionalen CCD Chip und einer dem CCD Chip vorgeschalteten Optik genannt. Die Aufnahme wird dabei entweder bei exakt vorgegebene Positionierung des Sicherheits- und/oder Wertprodukts gegenüber der Kamera und Anregung der Lumineszenz erzeugt, oder das Muster enthält ein für alle Sicherheits- und/oder Wertprodukte gleiches und gleich positioniertes Referenzmuster, anhand welchem eine Koordinatendefinition der aufgenommenen Teilbereiche erfolgen kann. Dann ist eine Ausrichtung nicht erforderlich. Das Referenzmuster kann entsprechend den Teilbereichen erzeugt worden sein, wodurch die Aufnahme dann das Referenzmuster inhärent enthält und eine Auswertung des Musters ohne weiteres datentechnisch möglich ist.

[0072] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von lediglich Ausführungsformen darstellenden Beispielen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: Aufsicht auf eine Markierungsschicht vor Modulation der Lumineszenzemission unter Lumineszenzanregung und

Figur 2: Aufsicht auf eine Markierungsschicht nach Modulation der Lumineszenzemission unter Lumineszenzanregung.

Beispiel 1: Herstellung einer Markierungsschicht

[0073] Zunächst wird eine Zubereitung mit den folgenden Komponenten hergestellt: 5-70 Gew.-% Harz-/Bindersystem, 5-70 Gew.-% Lösungsmittel, 0-15 Gew.-%, insbesondere 0,1-15 Gew.-% Katalysatoren/Initiatoren, 0-20 Gew.-%, insbesondere 0,1-20 Gew.-% Additive, 0,1 bis 20 Gew.-% Lumineszenzsubstanz oder eine Mischung verschiedener Lumineszenzsubstanzen, beispielsweise eine Mischung aus einem oder mehreren Elektroluminophoren und einem oder mehreren Photoluminophoren, wobei das Mengenverhältnis Elektroluminophor zu Photoluminophor zwischen 0,1:99,9 und 99,9:0,1, insbesondere zwischen 20:80 und 80:20 liegen kann, 0-25 Gew.-%, insbesondere 5-25 Gew.-%, Effektpigment, insbesondere Interferenzpigment, oder eine Mischung verschiedener Effektpigmente, sowie 0,1 bis 10 Gew.-% lasersensitives Pigment oder eine Mischung verschiedener solcher Pigmente, wobei die Summe aller Komponenten stets 100 Gew.-% ergibt.

[0074] Als Harz-/Bindersystem sind beispielsweise reaktive Monomere, Oligomere, Präpolymere, wie mono-, di-, und/oder trifunktionale Acrylate geeignet. Käufliche Systeme umfassen beispielsweise die Laromer® Serie (BASF), SR-9003 oder SR-415 (Sartomer), Melamintränharze, wie die Kauramin® oder Kaurit® Serie (BASF), beispielsweise -752, -753, -786 oder -787, oder Polymerdispersionen, wie die Kauro-pal® Serie (BASF), beispielsweise -937 oder 938. Ebenso sind Firnisse auf Basis von Nitrocellulose oder Leinöl einsetzbar.

[0075] Als Lösemittel kommen alle in der organischen Chemie üblichen Lösemittel in Frage mit der Maßgabe, dass eingesetzte Pigmente davon nicht auf- oder angelöst werden. Zu nennen wären Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, Ketone, wie Aceton oder 2-Butanon, Ester, wie Ethylacetat, halogenierte Lösungsmittel, wie Dichlormethan, und/oder Aromaten, wie Toluol oder Xylol. Bei einer Wasser-basierten Zubereitung ist das wesentliche Lösemittel Wasser, wobei in geringen Mengen, typischerweise unter 20-Gew.-%, meist unter 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösemittel, auch organische Lösemittel zugegen sein können.

[0076] Als Katalysatoren/Initiatoren können übliche Photoinitiatoren, wie Irgacure® 2020, Irgacure® 819 oder Darocure® 1173 (alle Ciba) eingesetzt werden. Für die genannten Kauramin® oder Kaurit® Harze sind die beispielsweise die Härter 527 oder 529 (BASF) geeignet. Auch Radikalbildner, wie beispielsweise Azo-Iso-Butyrodinitril, sind einsetzbar.

[0077] Als Additive kommen in Frage Hilfsstoffe, wie Antischaummittel (beispielsweise Byk-020 oder -052 von Byk), Surfactants (beispielsweise Baysilone von Bayer oder Byk-306 oder 310 von Byk), Konservierungsmittel (beispielsweise Borchers S1 von Borchers), etc. Bez-

üglich geeigneter Additive wird ergänzend auf Ullmann's chemische Enzyklopädie, Wiley Verlag, elektronische Ausgabe 2007, Stichwort "Paint Additives" oder www.borchers.de verwiesen.

[0078] Geeignete Elektroluminophore sind beispielsweise in der Literaturstelle S. Shionoya et al., Phosphor Handbook, Kapitel 9, Electroluminescent Materials, CRC Press, 1999, beschrieben. Geeignete Photoluminophore sind beispielsweise in der Literaturstelle Ullmann's chemische Enzyklopädie, Wiley Verlag, elektronische Ausgabe 2007, Stichwort "Luminescent Materials", beschrieben. Dabei weist die Lumineszenzsubstanz generell vorzugsweise eine grobkörnige Struktur auf, beispielsweise einen d90-Wert (Durchmesserbereich, welchen 90 Gew.-% der Partikel aufweisen, Rest typischerweise Feinanteil von 5-50 µm. Idealerweise ist die Größenverteilung sehr eng, insbesondere praktisch monomodal.

[0079] Einsetzbare Interferenzpigmente umfassen beispielsweise die vorab genannten Produkte verschiedener Firmen. Einsetzbare lasersensitive Pigmente sind beispielsweise in der Literaturstelle EP 0 991 523 B1 beschrieben.

[0080] Die vorstehend beschriebene Zubereitung wird in einem einzigen Verfahrensschritt, beispielsweise mittels Siebdruck, auf ein beliebiges, der Übersichtlichkeit halber nicht dargestelltes Substrat aufgebracht.

[0081] Man erhält eine Markierungsschicht, welche unter Anregung mit elektrischen Wechselfeldern eine Lumineszenz gemäß der Figur 1 zeigt. Dabei sind die lumineszierenden Punkte gegenüber der vereinfachten Darstellung wesentlich zahlreicher und zufällig verteilt und ergeben insofern ein Zufallsmuster. Der Durchmesser eines gezeichneten Punktes soll dabei für die Intensität der Elektrolumineszenz stehen. Nicht dargestellt, ist ein unter UV-Anregung erhältliches weiteres Zufallsmuster, welches aus der Anregung des Photoluminophors resultiert. Die Figuren 1 und 2 stellen dabei einen stark vergrößerten Ausschnitt aus der Markierungsschicht dar, bei der die Intensität der Lumineszenz-Emission mit der Größe der dargestellten Punkte variiert. Große Punkte bedeuten in Figur 2 dabei eine hohe Lumineszenzintensität, kleine Punkte dementsprechend geringe Lumineszenzintensitäten.

Beispiel 2: Modulation der Lumineszenz in Teilbereichen

[0082] Ein Laser überstreicht gemäß einem vorgegebenen Weg die gezeigten und durch den vorgegebenen Weg des Laserstrahls ihrerseits vorgegebenen Teilbereiche, wobei in den Teilbereichen eine lokale Pyrolyse durch die starke Absorption der Laserstrahlung in dem lasersensitiven Pigment und dessen unmittelbarer Umgebung (Durchmesser bis zu 10 µm um den Mittelpunkt eines lasersensitiven Pigments) stattfindet. Hierdurch wird die Permittivität in der unmittelbaren Umgebung eines lasersensitiven Pigments reduziert mit der Folge, dass ein in dieser Umgebung befindliches Elektroluminophor mit dem elektrischen Wechselfeld der gleichen

Frequenz und Intensität, wie in Beispiel 1, nicht mehr zur Lumineszenz anregbar ist. Im Ergebnis zeigen die Teilbereiche gegenüber den anderen Bereichen eine verringerte Elektrolumineszenz, wie in der Figur 2 durch die kleineren Punkte schematisch dargestellt. Die Pyrolyse ist dabei aufgrund der Steuerung des Lasers, wie beschrieben lokal begrenzt, so dass die pyrolysierten Bereiche bei normalem Tageslicht und mit dem menschlichen Auge ohne technische Hilfsmittel praktisch nicht wahrnehmbar sind.

[0083] Statt dessen kann mit einer anderen (vergleichsweise niedrigen) Strahlendosis des Lasers aber auch eine Erhöhung der Permittivität in der Umgebung der lasersensitiven Pigmente durch Phasenumwandlung der Matrix oder anderer Pigmente erreicht werden, mit der Folge, dass bei Anregung mit dem gleichen elektrischen Wechselfeld die Lumineszenz in den Teilbereichen nunmehr erhöht ist. Auch diese Veränderung ist mit dem menschlichen Auge ohne Hilfsmittel nicht erkennbar.

Beispiel 3: Anbringung der Identzeichenfolge

[0084] Da in der Stufe 3 der Weg des Lasers über die Markierungsschicht vorgegeben ist, sind Lage und Orientierung der Teilbereiche ebenfalls vorgegeben und bekannt. Mittels eines Computers, welcher auch den Weg des Lasers steuern kann, kann dann aus Orientierung und Lage der Teilbereiche ein Hash-Wert mittels eines üblichen Hash-Algorithmus als Identzeichenfolge berechnet werden. Dieser Hash-Wert wird in Form einer Zeichenfolge zum Bestandteil einer der Markierungsschicht und so dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt zugeordneten Seriennummer gemacht. Mittels geeigneter Steuerung des Lasers kann dann die Identzeichenfolge bzw. Seriennummer in der gleichen Verfahrensstufe, wie die Erzeugung der Teilbereiche im Wege der Lasermarkierung in der Markierungsschicht eingeschrieben werden.

[0085] Somit bilden die Teilbereiche bzw. örtlich hochaufgelöst die Teilbereiche der Markierungsschicht ein verdecktes und inhärent zu der Seriennummer bzw. der Identzeichenfolge redundantes individuelles Sicherheitsmerkmal, welches extrem schwer nachzubilden ist. Die Nachbildung würde, wenn überhaupt möglich, zudem die individuelle Nachbildung jedes einzelnen Sicherheits- und/oder Wertprodukts bzw. dessen Markierungsschicht erfordern, was aus Sicht von Nachbildern einen extremen technologischen Aufwand darstellen würde.

Beispiel 4: Verifizierung eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts.

[0086] Das in Beispiel 3 erhaltene Sicherheits- und/oder Wertprodukt bzw. dessen Markierungsschicht wird einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt, dessen Frequenz und Intensität etwa den Bedingungen der Bei-

spiele 1 oder 2 entsprechen. Zugleich wird mittels einer zweidimensional auflösenden CCD Kamera das aus dem Teilbereichen der Figur 2 gebildete Muster sowie die Seriennummer bzw. die Identzeichenfolge ausgelesen. Aus dem Muster wird mit dem Algorithmus des Beispiels 3 ein Hash-Wert berechnet und mit der ausgelesenen Identzeichenfolge verglichen. Bei Übereinstimmung ist das Sicherheits- und/oder Wertprodukt verifiziert, bei Nichtübereinstimmung handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine Fälschung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts, insbesondere eines Sicherheits- und/oder Wertdokuments, mit den folgenden Verfahrensschritten:
 - a) ein Substrat wird mit einer Markierungsschicht (1), enthaltend mindestens eine partikuläre Lumineszenzsubstanz und zusätzlich ein elektrisch leitfähiges Material enthaltendes Pigment, beschichtet,
 - b) optional Anregung der Lumineszenzsubstanz vor oder zugleich mit einer der folgenden Stufen c) oder d), so dass die Lumineszenzsubstanz eine detektierbare Lumineszenzemission aufweist,
 - c) eine Mehrzahl von Teilbereichen (2a, 2b, 2c) der Markierungsschicht (1) wird, ein definiertes und für das Sicherheits- und/oder Wertprodukt individuelles Muster bildend, mit der Maßgabe ausgewählt und verändert, dass die Lumineszenzemission der Lumineszenzsubstanz in den Teilbereichen (2a, 2b, 2c) verstärkt oder abgeschwächt wird,
 - d) dem in der Stufe c) erzeugten und optional durch orts aufgelöste Bestimmung der angeregten Lumineszenzemission messtechnisch erfassten Muster wird eine Zeichenfolge in vorzugsweise eindeutiger Weise zugeordnet,
 - e) die in Stufe d) zugeordnete Zeichenfolge wird auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt als Identzeichenfolge (3) lesbar appliziert und/oder hierin lesbar integriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei an Stelle der Stufe e) die in Stufe d) zugeordnete Zeichenfolge in einem Datenbanksystem gespeichert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Lumineszenzsubstanz ein Elektroluminophores ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das elektrisch leitfähige Pigment entweder transparent oder semitransparent ist oder einen Farbeffekt aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Markierungsschicht (1) zusätzlich ein organisches oder anorganisches Absorptionsfarbpigment und/oder Effektpigment aufweist. 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Lumineszenzsubstanz in der Markierungsschicht ein Zufallsmuster bildet. 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Markierungsschicht (1) zusätzlich ein lasersensitives Pigment aufweist. 15
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei in der Stufe c) das Muster durch eine Exposition der Teilbereiche (2a, 2b, 2c) mit einer definierten und vorgegebenen Strahlungsdosis einer Laserstrahlung verändert wird. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Strahlungsdosis mit der Maßgabe vorgegeben ist, dass in der unmittelbaren Umgebung der der Laserstrahlung ausgesetzten lasersensitiven Pigmente eine die dialektischen Eigenschaften der Umgebung der Lumineszenzsubstanz verändernde, insbesondere die Feldstärke bei der Lumineszenzsubstanz verstärkende, Veränderung, insbesondere Phasenumwandlung, erfolgt, wobei in den Teilbereichen eine Erhöhung der Lumineszenzemission, insbesondere der Elektrolumineszenzemission erfolgt. 25
10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Strahlungsdosis mit der Maßgabe vorgegeben ist, dass in der unmittelbaren Umgebung der der Laserstrahlung ausgesetzten lasersensitiven Pigmente eine Pyrolyse erfolgt, wobei in den Teilbereichen eine Verringerung der Lumineszenzemission, insbesondere der Elektrolumineszenzemission, erfolgt. 30
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei aus dem Muster eine Hash-Funktion berechnet wird, aus welcher die Zeichenfolge gebildet wird. 35
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Identzeichenfolge (3) eine Seriennummer oder einen Teil einer Seriennummer bildet. 40
13. Verfahren zur Verifizierung eines Sicherheits- und/oder Wertprodukts mit einem Substrat, welches mit einer Markierungsschicht (1), die mindestens eine partikuläre Lumineszenzsubstanz und zusätzlich ein elektrisch leitfähiges Material enthaltendes Pigment enthält, beschichtet ist, wobei eine Mehrzahl von Teilbereichen (2a, 2b, 2c) der Markierungsschicht (1), ein definiertes und für das Sicherheits- und/oder Wertprodukt individuelles Muster bildend, mit der Maßgabe ausgewählt und verändert ist, dass die Lumineszenzemission der Lumineszenzsub-

stanz in den Teilbereichen (2a, 2b, 2c) verstärkt oder abgeschwächt ist, wobei dem erzeugten und optional durch orts aufgelöste Bestimmung der angeregten Lumineszenzemission messtechnisch erfassten Muster eine Zeichenfolge in vorzugsweise eindeutiger Weise zugeordnet ist, und wobei die Zeichenfolge auf dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt als Identzeichenfolge (3) lesbar appliziert und/oder hierin lesbar integriert ist, wobei das Sicherheits- und/oder Wertprodukt die Lumineszenz anregenden Bedingungen ausgesetzt wird, wobei eine orts aufgelöste und intensitäts aufgelöste Aufnahme der vom Sicherheits- und/oder Wertprodukt emittierten Lumineszenzstrahlung erfolgt, wobei das Muster durch Identifizierung der Teilbereiche (2a, 2b, 2c) mit erhöhter oder erniedrigter Lumineszenzemission bestimmt wird, wobei aus dem Muster die zugeordnete Zeichenfolge bestimmt wird, wobei eine Identzeichenfolge (3) aus dem Sicherheits- und/oder Wertprodukt ausgelesen wird, wobei die Zeichenfolge mit der Identzeichenfolge (3) verglichen wird, wobei das Sicherheits- und/oder Wertprodukt bei Nichtübereinstimmung von Zeichenfolge und Identzeichenfolge (3) als unecht und bei Übereinstimmung von Zeichenfolge und Identzeichenfolge als echt eingestuft wird.

14. Verfahren zur Verifizierung des Sicherheits- und/oder Wertprodukts erhalten durch das Verfahren des Anspruchs 2, wobei das Sicherheits- und/oder Wertprodukt die Lumineszenz anregenden Bedingungen ausgesetzt wird, wobei eine orts aufgelöste und intensitäts aufgelöste Aufnahme der vom Sicherheits- und/oder Wertprodukt emittierten Lumineszenzstrahlung erfolgt, wobei das Muster durch Identifizierung der Teilbereiche (2a, 2b, 2c) mit erhöhter oder erniedrigter Lumineszenzemission bestimmt wird, wobei aus dem Muster die zugeordnete Zeichenfolge bestimmt wird, wobei eine Identzeichenfolge (3) aus einem Datenbanksystem ausgelesen wird, wobei die Zeichenfolge mit der Identzeichenfolge (3) verglichen wird, wobei das Sicherheits- und/oder Wertprodukt bei Nichtübereinstimmung von Zeichenfolge und Identzeichenfolge (3) als unecht und bei Übereinstimmung von Zeichenfolge und Identzeichenfolge als echt eingestuft wird.

Claims

1. A method for producing a security and/or value product, particularly a security and/or valuable document, comprising the following method steps:
 - a) a substrate is coated with a marking layer (1) containing at least one particulate luminescent substance, and in addition a pigment containing an electrically conductive material,

- b) optionally exciting the luminescent substance before or at the same time as one of steps c) or d), so that the luminescent substance has a detectable luminescence emission,
- c) a plurality of partial sections (2a, 2b, 2c) of the marking layer (1) are selected and modified, forming a defined pattern being unique for the security and/or value product, with the proviso that the luminescence emission of the luminescent substance in the partial sections (2a, 2b, 2c) is strengthened or weakened,
- d) a sequence of characters is assigned, preferably in a one-to-one correspondence, to the pattern produced in step c) and optionally detected by measurement through a spatially resolved determination of the excited luminescence,
- e) the sequence of characters assigned in step d) is applied in a readable manner on the security and/or value product as an identification sequence of characters (3) and/or is incorporated therein in a readable manner.
2. The method according to claim 1, wherein instead of step e), the sequence of characters assigned in step d) is stored in a database system.
 3. The method according to claim 1 or 2, wherein the luminescent substance is an electroluminophore.
 4. The method according to one of claims 1 to 3, wherein the electrically conductive pigment is either transparent or semi-transparent or has a color effect.
 5. The method according to one of claims 1 to 4, wherein the marking layer (1) additionally includes an organic or inorganic absorption color pigment and/or an effect pigment.
 6. The method according to one of claims 1 to 5, wherein the luminescent substance forms a random pattern in the marking layer.
 7. The method according to one of claims 1 to 6, wherein the marking layer (1) additionally includes a laser-sensitive pigment.
 8. The method according to claim 7, wherein in step c) the pattern is modified by an exposure of the partial sections (2a, 2b, 2c) to a predetermined and defined radiation dose of a laser radiation.
 9. The method according to claim 8, wherein the radiation dose is predetermined with the proviso that in the immediate vicinity of the laser-sensitive pigments exposed to the laser radiation a modification changing the dialectic properties of the environment of the luminescent substance, particularly amplifying the field strength in the luminescent substance, and in particular a phase transition occurs, wherein in the partial sections an increase of the luminescence emission, and in particular of the electroluminescence emission occurs.
 10. The method according to claim 8, wherein the radiation dose is defined with the proviso that in the immediate vicinity of the laser-sensitive pigments exposed to the laser radiation, a pyrolysis occurs, wherein in the partial sections a reduction of the luminescence emission, and in particular of the electroluminescence emission occurs.
 11. The method according to one of claims 1 to 10, wherein a hash function is computed from the pattern, from which then the sequence of characters is formed.
 12. The method according to one of claims 1 to 11, wherein the identification sequence of characters (3) forms a serial number or part of a serial number.
 13. A method for verifying a security and/or value product including a substrate, which is coated with a marking layer (1) containing at least one particulate luminescent substance and in addition a pigment containing an electrically conductive material, a plurality of partial sections (2a, 2b, 2c) of the marking layer (1) being selected and modified, forming a defined pattern being unique for the security and/or value product, with the proviso that the luminescence emission of the luminescent substance in the partial sections (2a, 2b, 2c) is strengthened or weakened, a sequence of characters being assigned, preferably in a one-to-one correspondence, to the pattern produced and optionally detected by measurement through a spatially resolved determination of the excited luminescence, and the sequence of characters being applied in a readable manner on the security and/or value product as an identification sequence of characters (3) and/or being incorporated therein in a readable manner, wherein the security and/or value product is exposed to conditions stimulating the luminescence, wherein a spatially resolved and intensity-resolved reception of the luminescent radiation emitted by the security and/or value product occurs, wherein the pattern is determined by identifying the partial sections (2a, 2b, 2c) with an increased or reduced luminescence emission, wherein from the pattern the assigned sequence of characters is determined, wherein an identification sequence of characters (3) is read out from the security and/or value product, wherein the sequence of characters is compared to the identification sequence of characters (3), wherein, when the sequence of characters and the identification sequence of characters (3) do not match, the security

and/or value product is classified as counterfeit, and when the sequence of characters and the identification sequence of characters (3) do match, is classified as genuine.

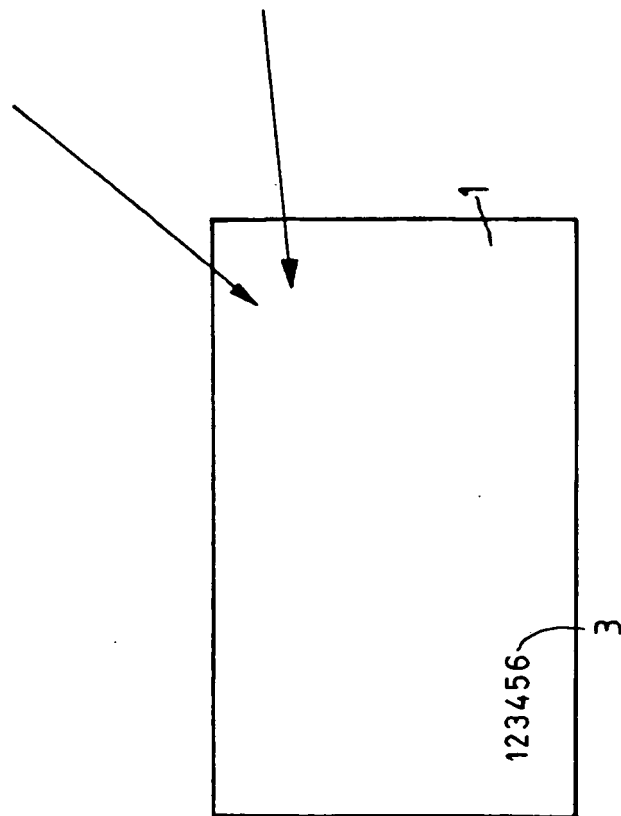
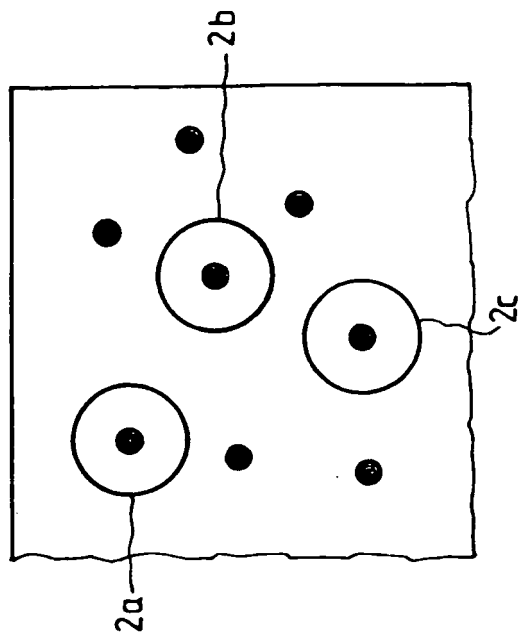
14. A method for verifying the security and/or value product obtained by the method according to claim 2, wherein the security and/or value product is exposed to conditions stimulating the luminescence, wherein a spatially resolved and intensity-resolved reception of the luminescent radiation emitted by the security and/or value product occurs, wherein the pattern is determined by identifying the partial sections (2a, 2b, 2c) with an increased or reduced luminescence emission, wherein from the pattern the assigned sequence of characters is determined, wherein an identification sequence of characters (3) is read out from a database system, wherein the sequence of characters is compared to the identification sequence of characters (3), wherein, when the sequence of characters and the identification sequence of characters (3) do not match, the security and/or value product is classified as counterfeit, and when the sequence of characters and the identification sequence of characters (3) do match, is classified as genuine.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un produit de sécurité et/ou de valeur, en particulier d'un document de sécurité et/ou de valeur, ce procédé comprenant les étapes suivantes:
 - a) un substrat est recouvert d'une couche de marquage (1) contenant au moins une substance luminescente particulière, et en addition un pigment contenant un matériau électriquement conducteur,
 - b) optionnellement la substance luminescente est excitée avant ou simultanément avec une des étapes c) ou d), de façon que la substance luminescente ait une émission de luminescence détectable,
 - c) une pluralité de régions partielles (2a, 2b, 2c) de la couche de marquage (1) est choisie et modifiée, formant un motif défini individuel pour le produit de sécurité et/ou de valeur, de façon que l'émission de luminescence de la substance luminescente dans les régions partielles (2a, 2b, 2c) soit amplifiée ou réduite,
 - d) une chaîne de caractères est associée, de préférence de manière biunivoque, au motif créé dans l'étape c) et optionnellement détecté par mesurage en utilisant une détermination résolue en espace de la luminescence excitée,
 - e) la chaîne de caractères associée dans l'étape d) est appliquée de manière lisible sur le produit de sécurité et/ou de valeur comme chaîne de caractères d'identification (3) et/ou est intégrée dans celui-ci de manière lisible.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel à la place de l'étape e), la chaîne de caractères associée dans l'étape d) est enregistrée dans un système de base de données.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la substance luminescente est un électro-lumino-phore.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le pigment électriquement conducteur est transparent ou bien demi-transparent ou a un effet coloré.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la couche de marquage (1) additionnellement comprend un pigment coloré d'absorption organique ou inorganique et/ou un pigment d'effet.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la substance luminescente forme un motif aléatoire dans la couche de marquage.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la couche de marquage (1) additionnellement comprend un pigment sensible au laser.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel dans l'étape c) le motif est modifié par une exposition des régions partielles (2a, 2b, 2c) à une dose d'irradiation prédéterminée et définie d'un rayonnement laser.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la dose d'irradiation est définie de façon que dans l'environnement immédiat des pigments sensibles au laser exposés au rayonnement laser une modification modifiant les propriétés dialectiques de l'environnement de la substance luminescente, en particulier amplifiant l'intensité de champ dans la substance luminescente, et en particulier une transition de phase ait lieu, dans les régions partielles une augmentation de l'émission de luminescence, et en particulier de l'émission d'électroluminescence ayant lieu.
10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la dose d'irradiation est définie de façon que dans l'environnement immédiat des pigments sensibles au laser exposés au rayonnement laser, une pyrolyse ait lieu, dans les régions partielles une réduction de l'émission de luminescence, et en particulier de l'émission d'électroluminescence ayant lieu.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel une fonction de hachage est calculée à partir du motif, à partir de laquelle puis la chaîne de caractères est créée.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la chaîne de caractères d'identification (3) forme un numéro de série ou une partie d'un numéro de série.
13. Procédé de vérification d'un produit de sécurité et/ou de valeur comprenant un substrat, qui est recouvert d'une couche de marquage (1) contenant au moins une substance luminescente particulière, et en addition un pigment contenant un matériau électriquement conducteur, une pluralité de régions partielles (2a, 2b, 2c) de la couche de marquage (1) étant choisie et modifiée, formant un motif défini individuel pour le produit de sécurité et/ou de valeur, de façon que l'émission de luminescence de la substance luminescente dans les régions partielles (2a, 2b, 2c) soit amplifiée ou réduite, une chaîne de caractères étant associée, de préférence de manière biunivoque, au motif créé dans l'étape c) et optionnellement détecté par mesurage en utilisant une détermination résolue en espace de la luminescence excitée, et la chaîne de caractères étant appliquée de manière lisible sur le produit de sécurité et/ou de valeur comme chaîne de caractères d'identification (3) et/ou étant intégrée dans celui-ci de manière lisible, dans lequel le produit de sécurité et/ou de valeur est exposé à des conditions stimulant la luminescence, dans lequel une réception résolue en espace et résolue en intensité du rayonnement luminescent émis par le produit de sécurité et/ou de valeur a lieu, dans lequel le motif est déterminé par identification des régions partielles (2a, 2b, 2c) avec une émission de luminescence augmentée ou réduite, dans lequel à partir du motif la chaîne de caractères associée est déterminée, dans lequel une chaîne de caractères d'identification (3) est lue du produit de sécurité et/ou de valeur, dans lequel la chaîne de caractères est comparée à la chaîne de caractères d'identification (3), dans lequel, si la chaîne de caractères et la chaîne de caractères d'identification (3) ne sont pas concordantes, le produit de sécurité et/ou de valeur est classé comme faux, et si la chaîne de caractères et la chaîne de caractères d'identification (3) sont concordantes, est classé comme vrai.
14. Procédé de vérification du produit de sécurité et/ou de valeur obtenu par le procédé selon la revendication 2, dans lequel le produit de sécurité et/ou de valeur est exposé à des conditions stimulant la luminescence, dans lequel une réception résolue en espace et résolue en intensité du rayonnement luminescent émis par le produit de sécurité et/ou de valeur a lieu, dans

lequel le motif est déterminé par identification des régions partielles (2a, 2b, 2c) avec une émission de luminescence augmentée ou réduite, dans lequel à partir du motif la chaîne de caractères associée est déterminée, dans lequel une chaîne de caractères d'identification (3) est lue d'un système de base de données, dans lequel la chaîne de caractères est comparée à la chaîne de caractères d'identification (3), dans lequel, si la chaîne de caractères et la chaîne de caractères d'identification (3) ne sont pas concordantes, le produit de sécurité et/ou de valeur est classé comme faux, et si la chaîne de caractères et la chaîne de caractères d'identification (3) sont concordantes, est classé comme vrai.



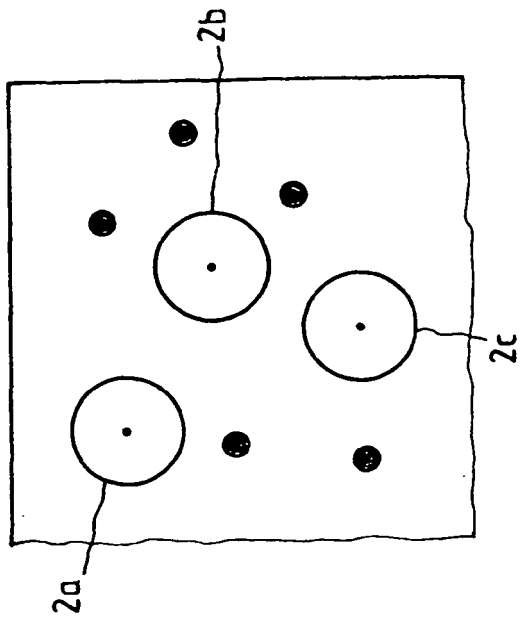
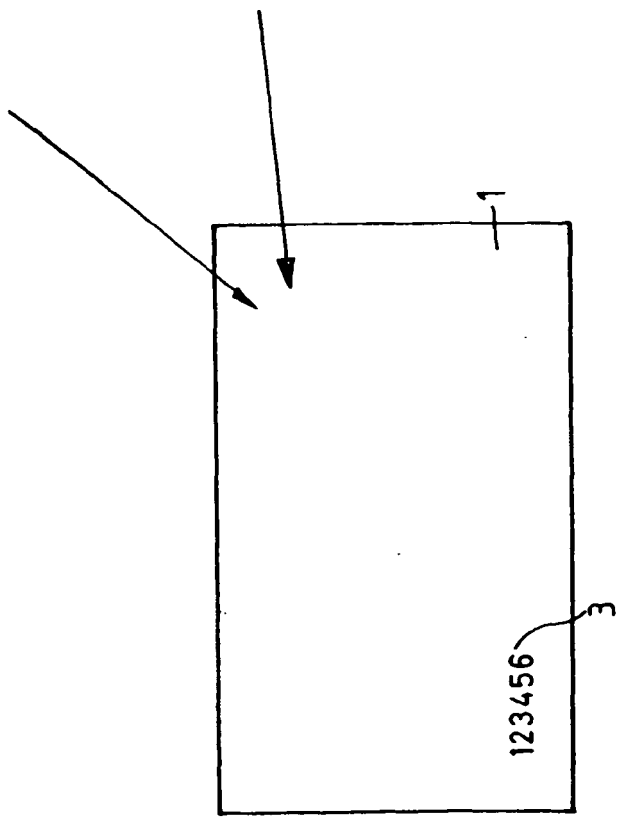


FIG. 2



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- DE 10304805 A1 [0003] [0059]
- US 4218674 A [0003]
- EP 0991523 B1 [0005] [0079]
- WO 2005115766 A1 [0006]
- EP 1631461 B1 [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Stichwort: Luminescent Materials. Ullmann's chemische Enzyklopädie. Wiley Verlag, 2004 [0028]
- Electroluminescent materials. **S. SHIONOYA et al.** Phosphor Handbook. CRC Press, 1999 [0029]
- Paint Additives. Ullmann's chemische Enzyklopädie. Wiley Verlag [0077]
- Electroluminescent Materials. **S. SHIONOYA et al.** Phosphor Handbook. CRC Press, 1999 [0078]
- Luminescent Materials. Ullmann's chemische Enzyklopädie. Wiley Verlag, 2007 [0078]