

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2008 (14.08.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/095481 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
G07D 7/12 (2006.01) B42D 15/10 (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)

(74) Anwälte: JUNGBLUT, Bernhard usw.; Jungblut & Seuss, Max-Dohrn-Strasse 10, 10589 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2008/000228

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Februar 2008 (06.02.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 007 029.4 8. Februar 2007 (08.02.2007) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BUNDESDRUCKEREI GMBH [DE/DE]; Oranienstrasse 91, 10958 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFLUGHOEFFT, Malte [DE/DE]; Reinickendorfer Strasse 63, 13347 Berlin (DE). MUTH, Oliver [DE/DE]; Sameiskystrasse 4, 12277 Berlin (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: SAFETY AND/OR VALUABLE DOCUMENT HAVING A PHOTONIC CRYSTAL

(54) Bezeichnung: SICHERHEITS- UND/ODER WERTDOKUMENT MIT PHOTONISCHEM KRISTALL

(57) Abstract: The invention relates to a safety and/or valuable document having a safety element, wherein the safety element has a photonic crystal arranged on a substrate in relation to an orientation defined on a surface of the substrate, and a luminescent substance. It is characterized in that an emission wavelength λ of the luminescent substance, and a grid constant of the photonic crystal are aligned with each other and specified according to the formula $\lambda = m \cdot 2 \cdot d$, wherein d is a distance between two lattice planes of the photonic crystal, and m is a positive integer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Sicherheits- und/oder Wertdokument mit einem Sicherheitselement, wobei das Sicherheitselement einen auf einem Substrat mit in Bezug auf eine Oberfläche des Substrates definierter Orientierung angeordneten photonischen Kristall und einen Lumineszenzstoff enthält. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Emissionswellenlänge λ des Lumineszenzstoffes und eine Gitterkonstante des photonischen Kristalls nach Maßgabe der Formel $\lambda = m \cdot 2 \cdot d$ aufeinander abgestimmt und vorgegeben sind, wobei d ein Abstand zwischen zwei Netzebenen des photonischen Kristalls und m eine positive ganze Zahl sind.



WO 2008/095481 A2

Sicherheits- und/oder Wertdokument mit photonischem
Kristall

5 Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Sicherheits- und/oder
Wertdokument mit einem Sicherheitselement, wobei das
Sicherheitselement einen auf einem Substrat mit in Bezug
10 auf eine Oberfläche des Substrates definierter
Orientierung angeordneten photonischen Kristall und einen
Lumineszenzstoff enthält. Die Erfindung betrifft des
Weiteren ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein
Verfahren zu dessen Verifikation.

15

Hintergrund der Erfindung und Stand der Technik

Im Wert- und Sicherheitsdruck haben sich optisch variable
20 Farben als gutes Sicherheitsmerkmal durchgesetzt, da diese
ohne technische Hilfsmittel leicht zu überprüfen sind. Aus
der Praxis sind solche optisch variablen Farben
beispielsweise von Banknoten und Dokumenten bekannt. Diese
sind zwar schwer nachzustellen, eine Überprüfung zum
25 Beispiel an einer Kasse erfolgt oft nur flüchtig, so dass
nur das Vorhandensein eines Farbwechsels beobachtet wird.
Aufgrund der Vielzahl von Farben und Pigmenten,
beispielsweise Flüssigkristalle oder Plättchen bzw.
Flakes, welche solche Effekte aufweisen und käuflich
30 erwerbbar sind, sind Eindrucksfälschungen bekannt, welche
sich zwar deutlich von den originalen Farbwechselfarben

unterscheiden, jedoch für einen ungeübten Laien nicht unbedingt erkennbar sind.

Ein weiteres, weit verbreitetes Sicherheitssystem umfasst die Verwendung von Lumineszenzstoffen. In den meisten Dokumenten des Wert- und Sicherheitsdruckes finden sich Lumineszenzen, da diese mit einfachen Mitteln (Drucker, Kopierer) nicht nachstellbar sind und zur Überprüfung lediglich eine UV-Lichtquelle erfordern. Nachteilig ist, dass meist nur eine schnelle Überprüfung nach dem Farbeindruck erfolgt, so dass eine Lumineszenz teilweise beispielsweise mit einem Textmarker nachgestellt werden kann. Für eine genaue Untersuchung sind demgegenüber aufwändige Spektrometer erforderlich, mit welchen zwischen verschiedenen Lumineszenzwellenlängen unterschieden werden kann. Zwar gelingt dadurch eine maschinelle Überprüfung unschwer und zuverlässig, aber der apparative Aufwand ist erheblich und folglich aufwändig.

Aus der Literaturstelle WO 2006/045567 A2 ist ein Sicherheits- und/oder Wertdokument des eingangs genannten Aufbaus bekannt. Hierbei wird als photonischer Kristall eine Schicht eingesetzt, welche aus Kugeln bzw. Sphären mit enger monomodaler Durchmesservertelung aufgebaut ist, wobei die Sphären eine dichte Kugelpackung, also eine Kristallstruktur, bilden. Der Durchmesser der Kugeln liegt dabei in einem Bereich von 50 - 500 nm, so dass sich für verschiedene Komponenten des sichtbaren Lichtes unterschiedliche Reflexionsbedingungen gemäß dem Bragg'schen Gesetz an verschiedenen Netzebenen des Kristalls darstellen. Dadurch wird ein optisch variabler

Farbeffekt erhalten, nämlich beim Verschwenken des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes bzw. Betrachtung unter sich verändernden Beobachtungswinkeln. Gemäß diesem Stand der Technik kann das Sicherheits- und/oder

5 Wertdokument zusätzlich einen Lumineszenzstoff enthalten. Der Durchmesser der Sphären ist jedoch so gewählt, das sich die gewünschten optisch variablen Effekte einstellen, und zwar völlig unabhängig von einer eventuellen Lumineszenz.

10

Für die Herstellung von photonischen Kristalle geeignete Strukturen sind beispielsweise in den Literaturstellen WO 03/025035 A2, US 4,391,928, EP 0 441 559 B1 und EP 0 955 323 B1 beschrieben.

15

Lumineszenzstrahlung weist typischerweise keine Richtcharakteristik auf, da die Emitterzentren innerhalb einer Beschichtung, Farbe oder dergleichen statistisch orientiert sind. Aus anderen technischen Bereichen,

20 beispielsweise der Technologie der Laserdioden, ist es bekannt, gerichtete Lumineszenzstrahlung zu erzeugen, indem Schichtstrukturen verwendet werden, deren Schichten eine Dicke aufweisen, die zur Reflexion oder Vorwärtsverstärkung der Lumineszenzstrahlung in einer

25 definierten Raumrichtung führen. Solche Strukturen sind für den Wert- und Sicherheitsdruck weniger geeignet auf Grund der aufwändigen Herstellung.

30

Technisches Problem der Erfindung

Der Erfindung liegt daher das technische Problem zu Grunde, ein Sicherheitselement zur Verfügung zu stellen, 5 welches leicht mit minimalen Hilfsmitteln, aber erhöhter Zuverlässigkeit, auch bei flüchtiger Betrachtung, überprüfbar ist.

10 Grundzüge der Erfindung

Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung, dass eine Emissionswellenlänge λ des Lumineszenzstoffes und eine Gitterkonstante des 15 photonischen Kristalls nach Maßgabe der Formel

$$\lambda = m * 2 * d,$$

aufeinander abgestimmt und vorgegeben sind, wobei d ein 20 Abstand zwischen zwei Netzebenen des photonischen Kristalls und m eine positive ganze Zahl sind.

Mit anderen Worten ausgedrückt, die Partikel, mit welchen der photonische Kristall gebildet wird, werden in Hinblick 25 auf Durchmesser und Anordnung mit der Maßgabe auf die Emissionswellenlänge abgestimmt, dass die Intensität der Lumineszenzstrahlung unter verschiedenen Betrachtungswinkeln verschieden ist.

30 Mit der Erfindung wird eine beachtliche Verbesserung der sicheren und einfachen Überprüfung von Lumineszenz-

Sicherheitselementen erreicht. Denn eine überprüfende Person braucht lediglich das Sicherheits- und/oder Wertdokument einer die Lumineszenz anregenden Strahlung, beispielsweise UV, auszusetzen, und zu überprüfen, i) ob
5 Lumineszenz beobachtet wird, und ii) bejahendfalls, ob deren Intensität beim Verkippen des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes variiert. Nur wenn beide Kriterien erfüllt sind, wird das Sicherheits- und/oder Wertdokument als echt akzeptiert. Ein erfindungsgemäßes Lumineszenz-
10 Sicherheitselement ist mit einfachen Mitteln nicht mehr nachbildbar.

Die Erfindung nutzt die Erkenntnis, dass ein photonischer Kristall auch dafür genutzt werden kann, die an sich
15 ungerichtete Lumineszenzstrahlung durch Brechung mit einer anisotropen Verteilung der Intensität im Raumwinkel auszustatten.

20 Definitionen

Als Sicherheits- und/oder Wertdokumente seien lediglich beispielhaft genannt: Personalausweise, Reisepässe, ID-Karten, Zugangskontrollausweise, Visa, Steuerzeichen,
25 Tickets, Führerscheine, Kraftfahrzeugpapiere, Banknoten, Schecks, Postwertzeichen, Kreditkarten, beliebige Chipkarten und Haftetiketten (z.B. zur Produktsicherung). Solche Sicherheits- und/oder Wertdokumente weisen
30 typischerweise ein Substrat, eine Druckschicht und optional eine transparente Deckschicht auf. Ein Substrat ist eine Trägerstruktur, auf welche die Druckschicht mit

Informationen, Bildern, Mustern und dergleichen aufgebracht wird. Als Materialien für ein Substrat kommen alle fachüblichen Werkstoffe auf Papier- und/oder Kunststoffbasis in Frage.

5

Ein Sicherheitselement ist eine bauliche Einheit, die zumindest ein Sicherheitsmerkmal umfasst. Ein Sicherheitselement kann eine selbstständige bauliche Einheit sein, die mit einem Sicherheits- und/oder Wertdokument verbunden, beispielsweise verklebt werden kann, es kann sich aber auch um einen integralen Bestandteil eines Sicherheits- und/oder Wertdokumentes handeln. Ein Beispiel für ersteres ist ein auf ein Sicherheits- und/oder Wertdokument aufklebbares Visum. Ein
10 Beispiel für letzteres ist ein in einen Geldschein oder einen Ausweis integriertes, beispielsweise einlaminiertes, flächiges Konstrukt. Unter letzteres fallen auch Schichten bzw. Beschichtungen, die auf ein Substrat angebracht werden.

20

Ein Sicherheitsmerkmal ist eine Struktur, die nur mit (gegenüber einfachem Kopieren) erhöhtem Aufwand oder gar nicht unauthorisiert herstellbar, reproduzierbar, manipulierbar oder veränderbar ist. Im Rahmen der
25 Erfindung wird das Sicherheitsmerkmal durch den Verbund aus photonischem Kristall und Lumineszenzstoff gebildet. Der Begriff des Verbundes bezeichnet dabei die optische Koppelung mit Abstimmung von Netzebenenabstand und Emissionswellenlänge.

30

Der Begriff der Lumineszenz bezeichnet die Emission von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere im IR-, sichtbaren oder UV-Bereich, im Verlauf einer Relaxation eines atomaren oder molekularen elektronischen Systems aus
5 einem angeregten Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand, im Allgemeinen den elektronischen Grundzustand. Hierbei kann die vorherige Anregung durch elektrische Energie bzw. ein elektrisches Potential (Elektrolumineszenz), Beschuss mit Elektronen (Kathodolumineszenz),
10 Beschuss mit Photonen (Photolumineszenz), Wärmeeinwirkung (Thermolumineszenz) oder Reibung (Tribolumineszenz) erfolgen. Im Rahmen der Erfindung ist die Photolumineszenz bevorzugt. Die Lumineszenz umfasst insbesondere die Phosphoreszenz sowie die (Photo-) Fluoreszenz.

15 Die Fluoreszenz ist eine strahlende Deaktivierung von angeregten elektronischen Zuständen, wobei der Übergang vom angeregten Zustand in den niedrigeren energetischen Zustand, beispielsweise den Grundzustand, spinerlaubt ist.
20 Die Verweildauer im angeregten Zustand beträgt typischerweise ca. 10^{-8} s, i.e. die Emission der Fluoreszenzstrahlung endet unmittelbar nach dem Ende des Energieeintrages zur Anregung. Die Phosphoreszenz ist dagegen eine spinverbotene Deaktivierung von angeregten Zuständen über
25 Interkombinationsprozesse. Daher ist die Relaxation schwach und langsam. Die Verweildauer in einem angeregten Zustand beträgt einige Millisekunden bis zu Stunden und entsprechend lange ist die Emission der Phosphoreszenzstrahlung zu beobachten.

Die Emissionswellenlänge eines Lumineszenzstoffes ist für den verwendeten Stoff charakteristisch und bestimmt durch die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und dem energetisch niedrigeren elektronischen Zustand,
5 beispielsweise dem Grundzustand. Als Emissionswellenlänge wird dabei das Maximum der Emissionsintensität in einem Emissionspektrum bezeichnet.

Ein Lumineszenzstoff enthält Atome, Moleküle oder
10 Partikel, die zur Lumineszenz befähigt sind. Mit einem Lumineszenzstoff kann eine Lumineszenzfarbe oder -tinte geschaffen werden, welche die fachüblichen weiteren Komponenten von Farben oder Tinten enthält, wie etwa Binder, Penetrationsmittel, Stellmittel, Biozide, Tenside,
15 Puffersubstanzen, Lösungsmittel (Wasser und/oder organische Lösungsmittel), Füllstoffe, Pigmente, Effektpigmente, Antischaummittel, Antiabsetzmittel, UV-Stabilisatoren, etc.. Geeignete Tintenformulierungen für verschiedene Druckverfahren sind dem Durchschnittsfachmann
20 aus dem Stand der Technik wohl bekannt und erfindungsgemäß eingesetzte Lumineszenzstoffe werden insofern an Stelle oder zusätzlich zu konventionellen Farbstoffen bzw. Pigmenten beigemischt.

25 Eine Strahlung ist zur Anregung der Lumineszenz typischerweise funktional, wenn die Wellenlänge der Strahlung kleiner ist als die Wellenlänge der Lumineszenzstrahlung. Jedoch kann eine Strahlung mit höherer Wellenlänge funktional sein, wenn der betreffende
30 Lumineszenzstoff zu sogenannten Up-Conversion Prozessen fähig ist.

Eine Netzebene ist im Raum definiert durch die Miller'schen Indizes h , k , und l . Der Abstand d ist dabei definiert als der kleinste Abstand zueinander paralleler
5 Netzebenen, i.e. von Netzebenen mit gleichen Miller'schen Indizes.

Eine dichte Kugelpackung entspricht einem fcc (face centered cubic, flächenzentriert kubisch, kubisch dichte
10 Kugelpackung) oder hcc bzw. hcp (hexagonal close packed, hexagonal dichte Kugelpackung) Gitter. Die Gitterkonstante a ist dabei

$$a = 2^{0,5} * D$$

15

wobei D der Durchmesser der Kugeln bzw. Sphären ist, welcher als Abstand der nächsten benachbarten Sphärenmittelpunkte, gegeben ist.

20 Die Reflexionsbedingung nach dem Bragg'schen Gesetz ist:

$$\lambda = m * 2 * d$$

mit d als Abstand der Netzebenen und m eine positive ganze
25 Zahl (Ordnung), insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10. Folgend wird mit $m = 1$ (1. Ordnung) gerechnet.

d und a hängen wie folgt zusammen:

30
$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{0,5}.$$

Für den Zusammenhang zwischen der Emissionswellenlänge λ und dem Durchmesser D der Kugeln ergibt sich dann:

$$D = [(h^2 + k^2 + l^2) / 8]^{0,5} * \lambda$$

5

bzw.

$$D = (n / 8)^{0,5} * \lambda,$$

10 wenn $(h^2 + k^2 + l^2)$ als n zusammen gefasst wird.

Der Begriff des Durchmessers D bezeichnet den mittleren Durchmesser der Sphären (bzw. mittleren Abstand der nächsten zueinander benachbarter Sphären), welcher als
 15 Maximum der einer Anzahl-bezogenen (monomodalen) linearen normierten Dichteverteilung definiert ist. Diese Dichteverteilung ist gegeben durch

$$q_r(x) = dQ_r / dx$$

20

mit q_r der Dichteverteilung, $Q_r(x)$ der Summenverteilung, bezogen auf die Anzahl und dx , dem Durchmesserdifferential.

Im Rahmen der Erfindung sollte die Dichteverteilung
 25 möglichst eng sein, damit deutlich sichtbare und reproduzierbare Winkelabhängigkeiten bei der Betrachtung entstehen. Bevorzugt ist es, wenn die (meist Gaussverteilungs-ähnliche) Dichteverteilung beim halben Maximumwert der Dichte eine Breite von weniger als 10%
 30 des (mittleren) Durchmessers D , vorzugsweise weniger als

5% des Durchmessers D , idealerweise weniger als 2% des Durchmessers D , aufweist.

Werden an Stelle von Sphären andere Partikelformen, wie
5 Scheibchen oder Stäbchen eingesetzt, so ist ebenfalls eine
enge Größenverteilung im vorstehenden Sinne wichtig. An
Stelle des mittleren Durchmessers D tritt dann der
mittlere Äquivalentdurchmesser D_A , welcher nach
definierten geometrischen Regeln aus der betreffenden Form
10 berechnet wird. In diesem Falle ist aber auch eine
entsprechend enge Verteilung des Aspektverhältnisses
(verschiedene geometrische Erstreckungen eines Partikels)
wichtig.

15 Im Rahmen der Erfindung wird in der Regel eingerichtet
sein, dass der photonische Kristall bei der
Emissionswellenlänge keine vollständige Bandlücke
aufweist. Photonische Kristalle mit vollständiger
Bandlücke sind bislang nur theoretisch postuliert und
20 zeichnen sich dadurch aus, dass das Licht sich in keiner
Raumrichtung ausbreiten kann. Bei photonischen Kristallen
mit unvollständiger Bandlücke, wie im Rahmen der Erfindung
insbesondere eingesetzt, ist die Ausbreitung des Lichtes
demgegenüber nur in bestimmten Raumrichtungen möglich.

25

Ausführungsformen der Erfindung

Der Lumineszenzstoff kann grundsätzlich im IR, Sichtbaren,
30 oder UV emittieren. Bevorzugt ist es, wenn die Emission im
Sichtbaren erfolgt, da dann eine Überprüfung des

Sicherheits- und/oder Wertdokumentes durch einfache Inaugenscheinnahme erfolgen kann.

Der Lumineszenzstoff kann einen Lumineszenzfarbstoff und/oder ein Lumineszenzpigment umfassen.

Der Lumineszenzfarbstoff kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus "organische Fluoreszenzfarbstoffe, Naphthalimide, Coumarine, Xanthene, Thioxanthene, Naphtholactame, Azlactone, Methine, Oxazine, Thiazine, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen". Das Lumineszenzpigment kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus "ZnS:Ag, Zn-Silikat, SiC, ZnS, CdS (mit Cu oder Mn Aktiviert), ZnS/CdS:Ag, ZnS:Cu,Al, Y₂O₂S:Eu, Y₂O₃:Eu, YVO₄:Eu, Zn₂SiO₄:Mn, CaVVO₄, (Zn,Mg)F₂:Mn, MgSiO₃:Mn, ZnO:Zn, Gd₂O₂S:Tb, Y₂O₂S:Tb, La₂O₂S:Tb, BaFCl:Eu, LaOBr:Tb, Mg-Wolframat, (Zn,Be)-Silikat:Mn, Cd-Borat:Mn, Ca₁₀(PO₄)₆F,Cl:Sb,Mn, (SrMg)₂P₂O₇:Eu, Sr₂P₂O₇:Sn, Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Y₂SiO₅:Ce,Tb, Y(P,V)O₄:Eu, BaMg₂Al₁₀O₂₇:Eu, MaAl₁₁O₁₉:Ce,Tb, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen". Hierbei ist vor dem ":" das Wirtsgitter und nach dem ":" ein Dotierungselement angegeben.

Bevorzugt ist es, wenn der Lumineszenzstoff ein Fluoreszenzfarbstoff ist, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "organische Fluoreszenzfarbstoffe, Naphthalimide, Coumarine, Xanthene, Thioxanthene, Naphtholactame, Azlactone, Methine, Oxazine, Thiazine, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen". Zu weiteren geeigneten und bevorzugten

Fluoreszenzfarbstoffen wird lediglich beispielsweise auf die Literaturstellen Schwander et al., „Fluorescent Dyes“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, WO 03/052025 A, WO 5 02/053677 A, EP 0147252 A, GB 2,258,659 und F.M. Winnik et al., Xerox Discloser Journal Vol. 17, No. 3, 1992, Seiten 161-162, verwiesen.

Im Rahmen der Erfindung können vorteilhafterweise auch
10 zwei oder mehr verschiedene Lumineszenzstoffe eingesetzt werden, wobei die verschiedenen Lumineszenzstoffe verschiedene Emissionswellenlängen aufweisen. Der Begriff der verschiedenen Emissionswellenlängen bezeichnet dabei einen Wellenlängenunterschied von zumindest 3 nm, 5 nm, 10 nm,
15 20 nm, oder 30nm, im Sichtbaren. Auf Grund der verschiedenen Emissionswellenlängen ergeben sich dann unterschiedliche Winkel, unter denen die verschiedenen Farben der Lumineszenz jeweils mit besonders hoher oder niedriger Intensität beobachtet werden können. Der Begriff der hohen
20 Intensität bezeichnet bezüglich einer Emissionswellenlänge die maximal zu beobachtenden Intensität. Eine niedrige Intensität bezeichnet dann eine gegenüber der hohen Intensität verminderte Intensität, beispielsweise um zumindest 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, oder 80% vermindert.
25 Dadurch wird bei Verkippen des Sicherheits- und/oder Werdokumentes ein Lumineszenzfarbwechsel erzeugt.

Der photonische Kristall ist vorteilhafterweise durch ein fcc oder hcc Gitter mit einer Gitterkonstante a gebildet
30 ist, und wobei $d = a / n^{0,5}$ mit $n = 1$ bis 20, insbesondere 1 bis 5, ist, und wobei n für $(h^2 + k^2 + l^2)$ mit h , k , und

1 als Miller'sche Indizes steht. Die Gitterpunkte bzw. Partikel des photonischen Kristalls können grundsätzlich beliebige Formen aufweisen, beispielsweise als Scheibchen oder Stäbchen. Bevorzugt ist es jedoch, wenn die
5 Gitterpunkte bzw. Partikel als Sphären (Kugeln) ausgebildet sind.

Dann ist es besonders bevorzugt, wenn die Sphären Kern-Mantel-Partikel sind, welche in einer dichten Kugelpackung
10 angeordnet sind. Der einzustellende mittlere Durchmesser der Sphären hängt dabei von der Emissionswellenlänge des eingesetzten Lumineszenzstoffes ab. So kann der mittlere Durchmesser der Sphären im Bereich von 270 - 5000 nm, insbesondere von 270 - 2500 nm liegen, wenn der
15 Lumineszenzstoff im IR (780 - 3000 nm) emittiert. Der mittlere Durchmesser der Sphären kann im Bereich von 135 - 1200 nm, insbesondere von 135 - 600 nm liegen, wenn der Lumineszenzstoff im Sichtbaren (380 - 780 nm) emittiert. Der mittlere Durchmesser der Sphären kann im Bereich von
20 35 - 600 nm, insbesondere von 35 - 300 nm liegen, wenn der Lumineszenzstoff im UV (100 - 380 nm) emittiert.

Der photonische Kristall kann durch Abscheidung aus flüssiger Phase mittels Selbstanordnung, beispielsweise
25 unter Druck, wie beim Inkjet Druckverfahren, hergestellt werden. Beispielsweise die Herstellung künstlicher Opale aus SiO₂ aus Lösungen ist gut bekannt.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Kern-Mantel-Partikel
30 einen Kern aus einem organischen oder anorganischen Kernmaterial und einen Mantel aus einem polymeren

organischen Mantelmaterial aufweisen, wobei das Mantelmaterial unter erhöhter Temperatur fließfähig ist, während das Kernmaterial bei der erhöhten Temperatur nicht fließfähig ist. Hintergrund ist, dass zur Bildung eines photonischen Kristalls die hierfür notwendige periodische Fernstruktur, beispielsweise die dichte Kugelpackung, in definierter Orientierung hergestellt werden muss. Wird eine Schüttung oder Emulsion oder Suspension mit solchen Kern-Mantel-Partikeln unter erhöhter Temperatur einer Druckkraft ausgesetzt, so bewirken die zwischen den Partikeln entstehenden Scherkräfte, dass die Partikel sich zur dichten Kugelpackung auf einer Oberfläche eines Substrates anordnen und ausrichten, wenn die Partikel sich gegeneinander bewegen können. Ein unter den Druck- und Temperaturbedingungen fließfähiger Mantel erleichtert solche Ordnungsbewegungen der Partikel gegeneinander und es resultiert ein photonischer Kristall mit ausgezeichneter Fernordnung und eindeutiger Orientierung auf dem Substrat. Im Einzelnen bestehen dabei verschiedene Möglichkeiten der Ausführung.

Das anorganische Kernmaterial kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus "Metalle, Halbmetalle, Metallchalcogenide, insbesondere Metalloxide, Metallpnictide, insbesondere Metallnitride oder Metallphosphide, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen, wobei das Metall aus einem Element der ersten drei Hauptgruppen des Periodensystems oder einem metallischen Element der Nebengruppen gebildet sein kann und wobei das Halbmetall Si, Ge, As, Sb, und Bi umfassen kann", insbesondere

ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "SiO₂, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, und Al₂O₃".

Bevorzugterweise ist das organische Kernmaterial
5 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus "aliphatische,
aliphatisch/aromatische oder vollaromatische Polyester,
Polyamide, Polycarbonate, Polyharnstoff, Polyurethane,
Aminoplastharze, Phenoplastharze, wie beispielsweise
Formaldehydkondensate von Melamin, Harnstoff oder Phenol,
10 Epoxidharze, Acrylester, wie Methyl(meth)acrylat,
Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Polystyrol,
PVC, Polyacrylnitril, Random- oder Block-Copolymerisate
einer oder mehrerer solcher Homopolymere, und Mischungen
von zwei oder mehr verschiedenen solchen Homo- oder
15 Copolymere".

Das Mantelmaterial kann ausgewählt sein aus der Gruppe
bestehend aus "aliphatische, aliphatisch/aromatische oder
vollaromatische Polyester, Polyamide, Polycarbonate,
20 Polyharnstoff, Polyurethane, Aminoplastharze, Phenoplast-
harze, wie beispielsweise Formaldehydkondensate von
Melamin, Harnstoff oder Phenol, Epoxidharze, Polyepoxide,
Poly(meth)acrylate, wie Polymethyl(meth)acrylat,
Polybutyl(meth)acrylat, Polyisopropyl(meth)acrylat,
25 Polystyrol, PVC, Polyacrylnitril, Polyethylen,
Polypropylen, Polyethylenoxid, Polybutadien,
Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Kautschuk,
Polyisopren, Random- oder Block-Copolymerisate einer oder
mehrerer solcher Homopolymere, und Mischungen von zwei
30 oder mehr verschiedenen solchen Homo- oder Copolymere".

Zweckmäßig ist es, wenn das Kernmaterial eine höhere Glastemperatur als das Mantelmaterial aufweist, da dann bei einer Temperatur zwischen den Glastemperaturen der Materialien ausschließlich das Mantelmaterial und nicht
5 das Kernmaterial fließt. Das Kernmaterial kann beispielsweise eine Glastemperatur im Bereich von mehr als 60 °C, vorzugsweise mehr als 80 °C, höchstvorzugsweise von mehr als 90 °C aufweisen, während das Mantelmaterial
10 beispielsweise eine Glastemperatur im Bereich von 40 - 90 °C, insbesondere von 60 - 80 °C, aufweisen kann. Solche Bereich der Glastemperaturen werden sich beispielsweise bei organischen Polymeren als Kernmaterial empfehlen. Alternativ kann, beispielsweise im Falle anorganischer Kernmaterialien, die Glastemperatur des Kernmaterials
15 oberhalb von 300 °C liegen, und dann kann die Glastemperatur des Mantelbereiches, beispielsweise im Falle von Polycarbonaten, auch hoch, beispielsweise im Bereich von 80 - 250 °C, insbesondere 120 - 200 °C, sein.

20 Das Mantelmaterial, welches im Zuge der Herstellung des photonischen Kristalls eine Matrix bilden kann, in welche die Sphären bzw. Kerne eingebettet (und fixiert) sind, sollte einen von dem Brechungsindex des Kernmaterials verschiedenen Brechungsindex (auch Brechzahl genannt)
25 aufweisen. Der Ausdruck des verschiedenen Brechungsindex bezeichnet dabei einen Unterschied von mindestens 0,001, besser mindestens 0,01, vorteilhafterweise mindestens 0,1. Der Fachmann kann aus den vorstehenden Stoffen für das Kernmaterial und das Mantelmaterial unschwer in Hinblick
30 auf den Unterschied im Brechungsindex geeignete Stoffpaarungen auswählen. Dabei kann das Kernmaterial,

aber auch das Mantelmaterial den jeweils höheren Brechungsindex aufweisen.

Das Gewichtsverhältnis von Kernmaterial zu Mantelmaterial
5 kann im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 5, insbesondere im Bereich von 3 : 2 zu 1 : 3, liegen. Vorzugsweise ist dieses Verhältnis im Falle polymerer Werkstoffe für beide Materialien nicht größer als 2 : 3.

10 Zwischen Kern und Mantel eines Kern-Mantel-Partikels kann eine Kopplungsschicht eingerichtet sein. Hierfür kommen beispielsweise vernetzte oder teilvernetzte organische Polymere in Frage. Alternativ kann die Oberfläche des
Kerns für eine Bindung bzw. Haftung des Mantelmaterials in
15 fachüblicher Weise funktionalisiert sein.

Die Herstellung von für die Erzeugung von photonischen Kristallen geeigneten Kern-Mantel-Partikeln ist
beispielsweise in dem eingangs genannten Stand der Technik
20 beschrieben, ebenso wie weitere Varianten und Details für Kernmaterialien, Mantelmaterialien, Kopplungsschichten, usw.. Dieser Stand der Technik wird hiermit ausdrücklich in Bezug genommen.

25 Erfindungsgemäß einsetzbare photonische Kristalle können als Film, Schicht oder Folie ausgebildet sein. Dementsprechend können sie mit üblichen Beschichtungsverfahren, oder Haftvermittlern auf einem Substrat angebracht werden. Hierbei können sie einen integralen Bestandteil eines
30 Dokumentes bilden, beispielsweise im Falle von Kartenaufbauten.

Erfindungsgemäße photonische Kristalle können ein sichtbares Muster, beispielsweise den Umriss eines Gegenstandes oder einer Person, oder eine Zeichenfolge aus Buchstaben und/oder Zahlen bilden. Auch Barcodes kommen als Muster in Frage. Dann erfolgt die Beschichtung mit entsprechenden Druckverfahren oder eine Folie wird entsprechend ausgeschnitten. Es versteht sich, dass ein photonischer Kristall auch makroskopisch isotrop, i.e. ohne Muster, gebildet sein kann.

Für die Anordnung des Lumineszenzstoffes bestehen verschiedene Möglichkeiten. Der Lumineszenzstoff kann in den Partikeln des photonischen Kristalls angeordnet sein. Im Falle von Kern-Mantel-Partikel ist eine Anordnung im Kernmaterial und/oder im Mantelmaterial der Kern-Mantel-Partikel möglich. Hierzu wird im Falle von organischem Kernmaterial das betreffende Material vor der Verfestigung bzw. Polymerisation im Zuge der Herstellung der Partikel mit dem Lumineszenzstoff vorzugsweise homogen vermischt. Im Falle von anorganischem Kernmaterial kann eine die Lumineszenz erzeugende Dotierung, beispielsweise mit Seltenerd-Elementen, erfolgen, welche in das Wirtsgitter des Kernmaterials eingebaut sind. Dann kann der photonische Kristall ohne Beimischung von Lumineszenz-Partikeln erzeugt werden, wodurch Störungen der Ausbildung des photonischen Kristalls auf Grund der Anwesenheit interstitieller Lumineszenzpartikel sicher vermieden werden.

Im Falle von polymeren Materialien für Kern- und/oder Mantelbereiche der Kern-Mantel-Partikel kann das jeweilige Polymer lumineszierende Monomerbausteine enthalten, und zwar regelmäßig, statisch, blockweise oder als Seitenketten (Pfropfcopolymere). Auch kann im Falle eines vernetzten Polymers das Vernetzungsmittel lumineszierend sein. Schließlich können Lumineszenzstoffe an die Polymerkette covalent, ionisch oder komplexiert gebunden sein.

10

Der Lumineszenzstoff kann aber auch zwischen den Partikeln des photonischen Gitters angeordnet sein. Im Falle von Pigmenten wird es sich empfehlen, wenn das Verhältnis des Durchmessers D_p der Pigmentpartikel zum Durchmesser D (bzw. D_A) der Partikel des photonischen Gitters D_p/D (bzw. D_p/D_A) kleiner als 0,5, vorzugsweise kleiner als 0,1, höchstvorzugsweise kleiner als 0,02, ist. Dann lassen sich die Pigmentpartikel zwischen den Partikeln bzw. Sphären des photonischen Kristalls anordnen und eine Beschädigung der Partikel bzw. Sphären in Zuge einer Druckeinwirkung ist praktisch ausgeschlossen. Wenn der Lumineszenzstoff ein Lumineszenzfarbstoff ist, kann er sich ohnehin frei zwischen den Partikeln des photonischen Gitters verteilen, ohne diese bzw. deren Anordnung zu stören. In beiden Fällen erfolgt die Herstellung des photonischen Kristalls durch Mischung von Partikeln des photonischen Kristalls mit dem Lumineszenzstoff und anschließender Formung der Fernordnung zum Kristall, wie vorstehend beschrieben. Eine Variante hiervon ist, wenn der Lumineszenzstoff auf der Oberfläche der Partikel des photonischen Kristalls abgeschieden ist, beispielsweise durch Layer by Layer

30

Absorption. Dadurch wird ein gleichmäßiges Aufwachsen auf den Partikeln des photonischen Kristalls erzielt mit der Folge der Einhaltung der engen Dichteverteilung.

Vorteilhaft hierbei ist, dass die Partikel des
5 photonischen Kristalls und der Lumineszenzstoff unabhängig voneinander gewählt und modifiziert werden können, was eine leichtere Anpassung an verschiedene Produkte des Wert- und Sicherheitsdruckes ermöglicht.

10 Alternativ kann der photonische Kristall auch mit dem Lumineszenzstoff unterlegt sein. So kann beispielsweise mit einer Farbe oder Tinte, welche den Lumineszenzstoff enthält, das Substrat beschichtet, beispielsweise bedruckt, werden. Dann erfolgt die Applikation des
15 photonischen Kristalls auf die Beschichtung, beispielsweise im einfachsten Fall als Folie. Diese Variante ist verfahrenstechnisch am einfachsten und erlaubt auch auf einfache Weise Modifikationen des Systems Lumineszenzstoff / photonischer Kristall, beispielsweise
20 für verschiedene Arten oder Wertigkeiten von Sicherheits- und/oder Wertdokumenten.

Schließlich ist es möglich, dass im photonischen Kristall und oder in einer den Lumineszenzstoff enthaltenden
25 Schicht zusätzliche nicht-lumineszente Farbmittel, wie Farbstoffe oder Pigmente, eingerichtet sind. Hierfür kommen alle im Bereich der Sicherheits- und/oder Wertdokumente üblichen Farbmittel, die dem Durchschnittsfachmann bekannt sind, in Frage. Ebenso
30 können übliche forensische Merkmalsstoffe im photonischen

Kristall oder einer anderen Schicht des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes vorgesehen sein.

Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur
5 Herstellung eines erfindungsgemäßen Sicherheits- und/oder
Wertdokumentes bzw. eines Sicherheitselementes hierfür,
wobei ein Substrat auf einer Oberfläche oder Teilober-
fläche mit einer Beschichtung enthaltend die Partikel des
zu bildenden photonischen Kristalls versehen und diese
10 Beschichtung unter gleichzeitiger Einwirkung von Wärme und
Druck verdichtet wird, wobei wahlweise vor der
Beschichtung mit den Partikeln eine Lumineszenzschicht
enthaltend den Lumineszenzstoff auf das Substrat
aufgebracht wird, und/oder wobei die Partikel den
15 Lumineszenzstoff enthalten oder hiermit gemischt sind. In
dieser Ausführungsform eines Herstellungsverfahrens
erfolgt mit der Verdichtung die Ausbildung des
photonischen Kristalls.

20 Vorzugsweise erfolgt die Einwirkung von Wärme mit einer
Temperatur im Bereich von 60 - 260 °C, insbesondere von 70
- 190 °C, und für eine Dauer von 0,5 - 7200 s,
vorzugsweise von 0,5 - 3600 s, höchstvorzugsweise von 1 -
10 s. Die Verdichtung kann mit einem Druck von 1 - 100
25 bar, vorzugsweise von 1 - 20 bar, erfolgen. Typischerweise
erfolgt die Verdichtung mittels einer Presse, insbesondere
einer Laminierpresse. Im Falle eines anorganischen
Kernmaterials in Verbindung mit einem Polymer hoher
Glastemperatur als Mantelmaterial, beispielsweise im
30 Bereich von 80 - 250 °C, wird die Einwirkung von Wärme bei

entsprechend höherer Temperatur, beispielsweise bei 140 - 250 °C, erfolgen.

Auf der Beschichtung mit Partikeln des photonischen
5 Kristalls kann eine Trenn- und/oder Schutzschicht
angeordnet werden. Die Schutzschicht kann im Zuge der
Einwirkung von Wärme und Druck mit dem Substrat, ggf. der
Lumineszenzschicht, und der Beschichtung mit Partikeln
verschweisst bzw. zu einem Schichtenverbund laminiert
10 wird. Die Schutzschicht sollte, bezogen auf die
Emissionswellenlänge λ , transparent sein.

Alternativ zur vorstehenden Vorgehensweise kann ein
erfindungsgemäßes Sicherheits- und/oder Wertdokument auch
15 dadurch hergestellt werden, dass ein fertiger photonischer
Kristall, insbesondere in Form einer Folie (Dicke z.B. 0,1
- 500 μm), auf das Substrat aufgebracht und hiermit
verbunden wird, sei es durch Verkleben, sei es durch
Einlaminieren. Auch dabei kann der Lumineszenzstoff
20 bereits in dem photonischen Kristall vorhanden sein. Es
ist aber auch hier möglich, dass zuvor das Substrat mit
einer separaten Beschichtung, beispielsweise einer
Druckschicht, enthaltend den Lumineszenzstoff, versehen
wird.

25

Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Sicherheits-
und/oder Wertdokument welches mit einem vorstehend
genannten erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

30

Schließlich betrifft die Erfindung ein Verfahren zur
Verifizierung eines erfindungsgemäßen Sicherheits-

und/oder Wertdokuments bzw. Sicherheitselementes, wobei der Lumineszenzstoff zur Emission einer Lumineszenzstrahlung angeregt wird, beispielsweise durch Exposition gegen UV-Strahlung, wobei die Intensität der

5 Lumineszenzstrahlung in Abhängigkeit vom Winkel bezüglich der Oberfläche des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes bestimmt wird, und wobei die bestimmte Winkelabhängigkeit der Lumineszenzstrahlung mit einer vorgegebenen Winkelabhängigkeit verglichen wird. Wird keine

10 Winkelabhängigkeit bestimmt, oder stimmt die bestimmte Winkelabhängigkeit nicht mit der vorgegebenen Winkelabhängigkeit überein, so handelt es sich nicht um ein erfindungsgemäßes Sicherheits- und/oder Wertdokument und folglich um eine Nachbildung. Bei Übereinstimmung der

15 bestimmten Winkelabhängigkeit mit der vorgegebenen Winkelabhängigkeit ist das Sicherheits- und/oder Wertdokument als erfindungsgemäß und folglich echt verifiziert. Die Bestimmung kann im einfachsten Fall mittels Inaugenscheinnahme erfolgen. Es ist aber auch

20 möglich, die Winkelabhängigkeit maschinell zu bestimmen. Die Bestimmung wird im Falle verschiedener Lumineszenzstoffe jeweils für die betreffenden Emissionswellenlängen durchgeführt werden, für welche verschiedene Winkelabhängigkeiten vorgegeben sind.

25

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von lediglich Ausführungsformen darstellenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: verschiedene Aufbauformen eines erfindungs-
gemäßen Sicherheits- und/oder Wertdokumentes

In der Figur 1 sind Querschnitte durch verschiedene
5 Varianten erfindungsgemäßer Sicherheits- und/oder
Wertdokumente dargestellt.

In der Figur 1a erkennt man ein Substrat 1, welches
einschichtig oder mehrschichtig sein kann. Auf diesem
10 Substrat ist unmittelbar eine Druckschicht 2 angebracht,
wobei die Druckschicht 2 zwei verschiedene
Fluoreszenzstoffe in gleichmäßiger Verteilung enthält. Ein
erster Fluoreszenzstoff hat eine Emissionswellenlänge von
500 nm und ein zweiter Fluoreszenzstoff eine
15 Emissionswellenlänge von 707 nm. In der Schichtfolge
schließt sich ein als Folie ausgebildeter photonischer
Kristall 3 an. Dieser photonische Kristall 3 ist aus Kern-
Mantel-Partikeln gemäß der Literaturstelle WO 2003/025035
A2 gebildet. Die Kern-Mantel-Partikel weisen einen
20 mittleren Durchmesser der Partikel von 354 nm auf. An den
photonischen Kristall 3 schließt sich eine für sichtbares
Licht transparente Schutzschicht 4 an, die ihrerseits
einschichtig oder mehrschichtig sein kann. Es ist auch
möglich, dass zwischen der Druckschicht 2 und dem
25 photonischen Kristall 3 eine einschichtige oder
mehrschichtige Zwischenschicht angeordnet ist, was der
Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt ist. Das
Substrat 1 mit der Druckschicht 2, der photonische
Kristall 3 und die Schutzschicht 4 sind miteinander
30 verbunden durch Laminieren und bilden einen monolithischen
Schichtenblock.

In der Variante der Figur 1b sind die gleichen Fluoreszenzstoffe eingesetzt, wobei diese jedoch in dem photonischen Kristall 3 angeordnet sind. Dadurch kann die Druckschicht 2 entfallen. Die Fluoreszenzstoffe sind an der Oberfläche der Kern-Mantel-Partikel ab- bzw. adsorbiert, und zwar in gleichmäßiger Verteilung.

10 Beispiel 2: Winkelabhängigkeit der Fluoreszenz des Gegenstandes des Beispiels 1

Bei der Abstimmung der Emissionswellenlängen mit dem Durchmesser der Partikel des photonischen Kristalls 3, und so letztendlich auch mit der Gitterkonstanten a sowie dem Netzebenenabstand d des photonischen Kristalls 3 ergibt sich, dass rot (707 nm) mit maximaler Intensität bei etwa 45° gegenüber der Oberflächennormalen des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes emittiert wird, jedoch bei 0° und 90° die Intensität stark reduziert ist, typischer unter 90% der maximalen Intensität. Demgegenüber ist grün (500 nm) unter 45° mit nur 10% oder weniger der maximalen Intensität beobachtbar, jedoch bei 0° und 90° mit maximaler Intensität.

25

Es ergibt sich die Darstellung der Figur 2a, wobei es sich um eine Projektion der in der Figur 2b perspektivisch gezeigten Hemisphäre in Richtung der Oberflächennormalen des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes handelt. Man erkennt Bereiche R, die in ca. 45° rot erscheinen, während die Bereich G in ca. 90° und 0° grün erscheinen.

30

Patentansprüche:

1. Sicherheits- und/oder Wertdokument mit einem
Sicherheitsselement, wobei das Sicherheitsselement
5 einen auf einem Substrat mit in Bezug auf eine
Oberfläche des Substrates definierter Orientierung
angeordneten photonischen Kristall und einen
Lumineszenzstoff enthält,
10 dadurch gekennzeichnet,

dass eine Emissionswellenlänge λ des
Lumineszenzstoffes und eine Gitterkonstante des
photonischen Kristalls nach Maßgabe der Formel
15
$$\lambda = m * 2 * d$$

aufeinander abgestimmt und vorgegeben sind, wobei d
ein Abstand zwischen zwei Netzebenen des
20 photonischen Kristalls und m eine positive ganze
Zahl sind.
2. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 1,
25 wobei der Lumineszenzstoff im IR, Sichtbaren, oder
UV emittiert.
3. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 1
30 oder 2, wobei der Lumineszenzstoff einen

Lumineszenzfarbstoff und/oder ein Lumineszenzpigment umfasst.

- 5 4. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 3, wobei der Lumineszenzfarbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "organische Fluoreszenzfarbstoffe, Naphthalimide, Coumarine, Xanthene, Thioxanthene, Naphtholactame, Azlactone, Methine, Oxazine, Thiazine, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen" und/oder wobei das Lumineszenzpigment ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "ZnS:Ag, Zn-Silikat, SiC, ZnS, CdS (mit Cu oder Mn aktiviert), ZnS/CdS:Ag, ZnS:Cu,Al, Y₂O₂S:Eu, Y₂O₃:Eu, YVO₄:Eu, Zn₂SiO₄:Mn, CaVVO₄, (Zn,Mg)F₂:Mn, MgSiO₃:Mn, ZnO:Zn, Gd₂O₂S:Tb, Y₂O₂S:Tb, La₂O₂S:Tb, BaFCl:Eu, LaOBr:Tb, Mg-Wolframat, (Zn,Be)-Silikat:Mn, Cd-Borat:Mn, Ca₁₀(PO₄)₆F,Cl:Sb,Mn, (SrMg)₂P₂O₇:Eu, Sr₂P₂O₇:Sn, Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Y₂SiO₅:Ce,Tb, Y(P,V)O₄:Eu, BaMg₂Al₁₀O₂₇:Eu, MaAl₁₁O₁₉:Ce,Tb, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen".
- 10
- 15
- 20
- 25 5. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Lumineszenzstoff ein Fluoreszenzfarbstoff ist, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "organische Fluoreszenzfarbstoffe, Naphthalimide, Coumarine, Xanthene, Thioxanthene, Naphtholactame, Azlactone, Methine,
- 30

Oxazine, Thiazine, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen".

- 5 6. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der photonische Kristall durch ein fcc oder hcc Gitter mit einer Gitterkonstante a gebildet ist, und wobei $d = a / n^{0,5}$ mit $n = 1$ bis 20, insbesondere 1 bis 5, ist, und wobei n für $(h^2 + k^2 + l^2)$ mit h , k , und l als Miller'sche Indizes steht.
- 10
7. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Gitterpunkte des photonischen Kristalls mittels Sphären bzw. deren Mittelpunkte gebildet sind.
- 15
8. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 7, wobei die Sphären Kern-Mantel-Partikel sind, welche in einer dichten Kugelpackung angeordnet sind.
- 20
9. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 8, wobei der mittlere Durchmesser der Sphären im Bereich von 270 - 5000 nm, insbesondere von 270 - 2500 nm liegt, wenn der Lumineszenzstoff im IR (780 - 3000 nm) emittiert.
- 25
- 30

10. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 8,
wobei der mittlere Durchmesser der Sphären im
Bereich von 135 - 1200 nm, insbesondere von 135 -
5 600 nm liegt, wenn der Lumineszenzstoff im
Sichtbaren (380 - 780 nm) emittiert.
11. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 8,
10 wobei der mittlere Durchmesser der Sphären im
Bereich von 35 - 600 nm, insbesondere von 35 - 300
nm liegt, wenn der Lumineszenzstoff im UV (100 - 380
nm) emittiert.
12. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der
Ansprüche 8 bis 11, wobei die Kern-Mantel-Partikel
einen Kern aus einem organischen oder anorganischen
Kernmaterial und einen Mantel aus einem polymeren
20 organischen Mantelmaterial aufweisen, wobei das
Mantelmaterial unter erhöhter Temperatur fließfähig
ist, während das Kernmaterial bei der erhöhten
Temperatur nicht fließfähig ist.
13. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 12,
wobei das organische Kernmaterial ausgewählt ist aus
der Gruppe bestehend aus "aliphatische, aliphatisch/
aromatische oder vollaromatische Polyester, Poly-
25 amide, Polycarbonate, Polyharnstoff, Polyurethane,
30 Aminoplastharze, Phenoplastharze, wie beispielsweise

- Formaldehydkondensate von Melamin, Harnstoff oder Phenol, Epoxidharze, Acrylester, wie Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Polystyrol, PVC, Polyacrylnitril, Random- oder Block-Copolymerisate einer oder mehrerer solcher Homopolymere, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Homo- oder Copolymeren".
- 5
- 10 14. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 12, wobei das anorganische Kernmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "Metalle, Halbmetalle, Metallchalcogenide, insbesondere Metalloxide, Metallpnictide, insbesondere Metallnitride oder Metallphosphide, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Substanzen, wobei das Metall aus einem Element der ersten drei Hauptgruppen des Periodensystems oder einem metallischen Element der Nebengruppen gebildet sein kann und wobei das
- 15
- 20 Halbmetall Si, Ge, As, Sb, und Bi umfassen kann", insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "SiO₂, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, und Al₂O₃".
- 25 15. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei das Kernmaterial eine Glasktemperatur im Bereich von mehr als 60 °C, vorzugsweise mehr als 80 °C, höchstvorzugsweise von mehr als 90 °C aufweist, oder wobei das Kernmaterial
- 30 eine Glasktemperatur von mehr als 300 °C aufweist.

16. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei das Mantelmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus "aliphatische, aliphatisch/aromatische oder vollaromatische Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyharnstoff, Polyurethane, Aminoplastharze, Phenoplastharze, wie beispielsweise Formaldehydkondensate von Melamin, Harnstoff oder Phenol, Epoxidharze, Polyepoxide, Poly(meth)acrylate, wie Polymethyl(meth)acrylat, Polybutyl(meth)acrylat, Polyisopropyl(meth)acrylat, Polystyrol, PVC, Polyacrylnitril, Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenoxid, Polybutadien, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Kautschuk, Polyisopren, Random- oder Block-Copolymerisate einer oder mehrerer solcher Homopolymere, und Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen solchen Homo- oder Copolymeren", und wobei das Mantelmaterial vorzugsweise eine Glastemperatur im Bereich von 40 - 90 °C, insbesondere von 60 - 80 °C, oder im Bereich von 80 - 250°C aufweist.
17. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei der Lumineszenzstoff in dem photonischen Kristall angeordnet ist.
18. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 17, wobei der Lumineszenzstoff in den Partikeln des photonischen Kristalls, insbesondere im Kernmaterial

und/oder im Mantelmaterial der Kern-Mantel-Partikel angeordnet ist.

- 5 19. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 17 oder 18, wobei der Lumineszenzstoff zwischen den Partikeln des photonischen Kristalls angeordnet ist.
- 10 20. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei der photonische Kristall mit dem Lumineszenzstoff unterlegt ist.
- 15 21. Verfahren zur Herstellung eines Sicherheits- und/oder Wertdokumentes oder eines Sicherheitselementes nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei das Substrat auf einer Oberfläche oder Teiloberfläche mit einer Beschichtung enthaltend die
20 Partikel des photonischen Kristalls versehen und diese Beschichtung unter gleichzeitiger Einwirkung von Wärme und Druck verdichtet wird, wobei wahlweise vor der Beschichtung mit den Partikeln des
25 photonischen Kristalls eine Lumineszenzschicht enthaltend den Lumineszenzstoff auf das Substrat aufgebracht wird, und/oder wobei die Partikel des photonischen Kristalls den Lumineszenzstoff enthalten oder hiermit gemischt sind.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei die Einwirkung von Wärme mit einer Temperatur im Bereich von 60 - 180 °C, insbesondere von 70 - 130 °C, und für eine Dauer von 0,5 - 7200 s, vorzugsweise von 0,5 - 3600 s, höchstvorzugsweise von 1 - 10 s, erfolgt.
23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, wobei die Verdichtung mit einem Druck von 1 - 100 bar, vorzugsweise von 1 - 20 bar, erfolgt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei die Verdichtung mittels einer Presse, insbesondere einer Laminierpresse, erfolgt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei auf der Beschichtung mit Partikeln des photonischen Kristalls eine Trenn- und/oder Schutzschicht angeordnet wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25, wobei die Schutzschicht im Zuge der Einwirkung von Wärme und Druck mit dem Substrat, ggf. der Lumineszenzschicht, und der Beschichtung mit Partikeln des photonischen Kristalls verschweisst bzw. zu einem Schichtenverbund laminiert wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei die Schutzschicht, bezogen auf die Emissionswellenlänge λ , transparent ist.
- 5
28. Sicherheits- und/oder Wertdokument oder Sicherheitselement erhältlich mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 27.
- 10
29. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder 28 in der Ausführungsform als Personalausweis, Reisepass, ID-Karte, Zugangskontrollausweis, Visum, Steuerzeichen, Ticket, Führerschein, Kraftfahrzeugpapier, Banknote, Scheck, Postwertzeichen, Kreditkarte, Chipkarte oder Haftetikett.
- 15
30. Verfahren zur Verifizierung eines Sicherheits- und/oder Wertdokumentes oder eines Sicherheitselementes nach einem der Ansprüche 1 bis 20 oder 28 bis 29, wobei der Lumineszenzstoff zur Emission einer Lumineszenzstrahlung angeregt wird, wobei die Intensität der Lumineszenzstrahlung in Abhängigkeit vom Winkel bezüglich der Oberfläche des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes beobachtet oder bestimmt wird, und wobei die beobachtete oder bestimmte Winkelabhängigkeit der Lumineszenzstrahlung mit einer vorgegebenen Winkelabhängigkeit verglichen wird.
- 20
- 25
- 30

FIG.1a

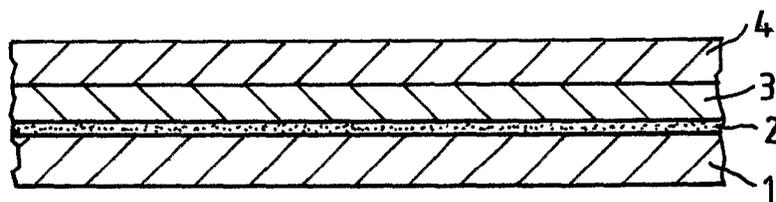


FIG.1b

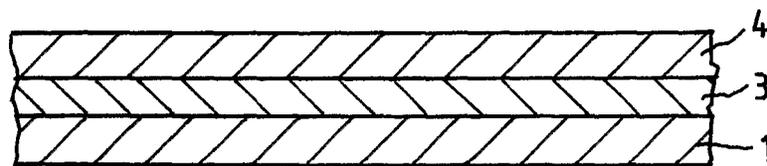


FIG.2a

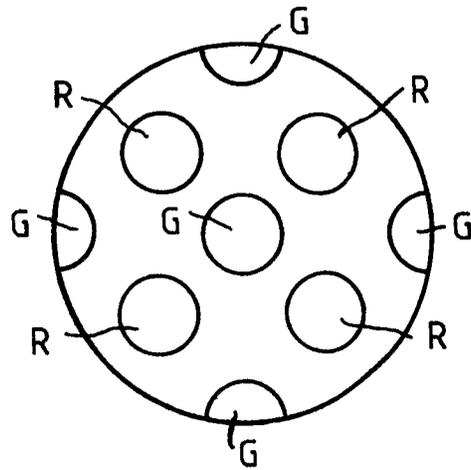


FIG.2b

