

(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
19. März 2015 (19.03.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/036237 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 9/00 (2006.01) *C09D 11/037* (2014.01)
C09D 11/50 (2014.01) *C09D 5/29* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/068097

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. August 2014 (26.08.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
01551/13 10. September 2013 (10.09.2013) CH

(71) Anmelder: U-NICA TECHNOLOGY AG [CH/CH];
Industriestrasse 4, CH-7208 Malans (CH).

(72) Erfinder: RITTER, Ulrich; Am Dörrwiesenberg 13,
63667 Nidda-Schwickartshausen (DE). SCHINDLER,
Samuel; Bahnhofstrasse 54, CH-7214 Grüsch (CH).
MURVAI, Geza; Buschenaustrasse 4, 04129 Leipzig
(DE).

(74) Anwalt: DETKEN, Andreas; c/o ISLER & PEDRAZZINI
AG, Postfach 1772, CH-8027 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ADJUSTMENT OF THE PROPERTIES OF A RETINAL PROTEIN IN A PHOTOCROMIC PRODUCT

(54) Bezeichnung : EINSTELLUNG DER EIGENSCHAFTEN EINES RETINALPROTEINS IN EINEM PHOTOCROMEN
ERZEUGNIS

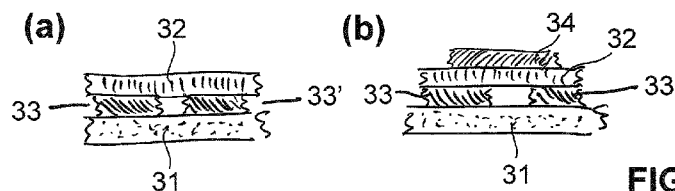


FIG. 13

(57) Abstract: A product having a substrate and a color application applied thereto is specified. The color application comprises, in each of a first area element and a second area element, at least one color layer (32) comprising a retinal protein which shows a color change when illuminated. Present in at least one of the area elements is a functional layer (33, 33') which alters the proton availability for the retinal protein in the area element in question, such that the color change of the retinal protein in the first area element and in the second area element shows a different time dependence and/or light sensitivity.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Erzeugnis angegeben, welches ein Substrat und einen darauf aufgebrachtten Farbauftrag aufweist. Der Farbauftrag umfasst in einem ersten und in einem zweiten Flächenelement jeweils mindestens eine Farbschicht (32) mit einem Retinalprotein, das bei Beleuchtung einen Farbwechsel zeigt. In mindestens einem der Flächenelemente ist eine Funktionsschicht (33, 33') vorhanden, die die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein im betreffenden Flächenelement verändert, so dass der Farbwechsel des Retinalproteins im ersten und im zweiten Flächenelement eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit und/oder Lichtempfindlichkeit zeigt.



WO 2015/036237 A1

TITEL

5

**Einstellung der Eigenschaften eines Retinalproteins in einem photochromen
Erzeugnis**

TECHNISCHES GEBIET

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Erzeugnis mit einem Farbauftrag, der ein Retinalprotein, insbesondere Bacteriorhodopsin, enthält, wobei das Retinalprotein bei Belichtung mit Licht geeigneter Wellenlängen-Zusammensetzung einen lichtinduzierten Farbwechsel (Photochromie) zeigt. Ausserdem bezieht sich die Erfindung auf ein sicherheitsrelevantes Produkt mit einem solchen Erzeugnis und ein Herstellverfahren für ein solches Erzeugnis.

STAND DER TECHNIK

20 Photochrome Materialien zeigen während und/oder nach der Belichtung mit Licht geeigneter Wellenlängenzusammensetzung einen lichtinduzierten Farbwechsel. Abhängig vom Material, von den gegebenen chemischen Bedingungen und der spektralen Bestrahlungsdichte bzw. Strahlungsintensität erfolgt der Farbwechsel typischerweise innerhalb von Millisekunden bis einigen Sekunden. Nach dem Ende der Belichtung kehren
25 viele photochrome Materialien durch thermische Relaxation zur Ausgangsfarbe zurück, meist innerhalb von Millisekunden bis Stunden. Häufig kann dieser Relaxationsprozess durch Bestrahlung mit geeignetem Licht beschleunigt werden.

Aus dem Stand der Technik sind eine grosse Zahl synthetischer photochromer Materialien
30 bekannt. Viele synthetische photochrome Materialien neigen allerdings aufgrund ihrer hohen Reaktivität zur thermischen und photochemischen Degradation oder aufgrund ihrer geringen thermodynamischen Stabilität zu einer chemischen Veränderung wie einer Umlagerung, Ringöffnung usw. Sie haben dadurch eine relativ geringe Zyklenzahl bis zum

Funktionsverlust. Zudem sind viele photochrome Materialien nur mit UV oder UV-nahem Licht schaltbar.

Es sind auch photochrome Materialien auf der Basis von Retinalproteinen bekannt
5 geworden, die zum Teil auch biochemisch produziert worden sind. Ein besonders gut
untersuchtes photochromes System basiert auf dem Membranprotein Bacteriorhodopsin
(BR), das aus dem extremophilen Organismus *Halobacterium salinarum* gewonnen
werden kann. Das BR-System ist Gegenstand einer ganzen Reihe von Patentdokumenten,
z.B.: EP-A-0 406 850; EP-A-0 487 099; EP-A-0 655 162; EP-A-0 532 029; EP-A-1 459
10 301; WO-A-00/59731; WO-A-03/052701; WO-A-00/58450; WO-A-2010/124908.

In membrangebundener Form wirken Retinalproteine wie BR meist als Protonenpumpen.
Es ist bekannt, dass die Farbwechseleigenschaften von Retinalproteinen, insbesondere die
Lichtempfindlichkeit und die Kinetik des Farbwechsels, von der Protonenverfügbarkeit für
15 das membrangebundene Retinalmolekül abhängen.

Photochrome Materialien auf der Basis von Retinalproteinen eignen sich besonders für den
Einsatz als Sicherheitsmerkmale zur Sicherung der Authentizität, zur Serialisierung oder
Individualisierung, insbesondere im Hinblick auf den Fälschungsschutz von Dokumenten
20 oder Gegenständen, da der charakteristische Farbwechsel nur schwer zu reproduzieren
oder zu imitieren ist. Allerdings ist der Farbwechsel gewissermassen nur ein
eindimensionales Merkmal. Es ist daher wünschenswert, Produkte auf der Basis von
Retinalproteinen so zu modifizieren, dass sie weitere charakteristische Eigenschaften
aufweisen, die nicht leicht zu imitieren sind, um so die Sicherheit darauf basierender
25 Sicherheitsmerkmale zu verbessern. Auch bei blosser dekorativer Verwendung
photochromer Materialien ist es wünschenswert, dem blossen Farbwechsel weitere
ansprechende Merkmale zur Seite zu stellen.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

30

Die vorliegende Erfindung stellt ein Erzeugnis zur Verfügung, welches ein Substrat und
einen darauf aufgetragenen Farbauftrag aufweist. Der Farbauftrag weist in einem ersten
und in einem zweiten Flächenelement jeweils mindestens eine Farbschicht mit einem

Retinalprotein auf, das bei Beleuchtung einen Farbwechsel zeigt. Erfindungsgemäss ist in mindestens einem der Flächenelemente mindestens eine Funktionsschicht vorhanden, die die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein im betreffenden Flächenelement verändert, so dass der Farbwechsel des Retinalproteins im ersten und im zweiten
5 Flächenelement bei gleichen Umgebungsbedingungen eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit und/oder Lichtempfindlichkeit zeigt.

Der Farbauftrag zeigt also bei oder nach einer Beleuchtung einen lichtinduzierten Farbwechsel (Photochromie). Dieser Farbwechsel ist vorzugsweise mit dem blossen, d.h.
10 unbewaffneten Auge wahrnehmbar. Die Kinetik und/oder Empfindlichkeit des Farbwechsels wird durch die Funktionsschicht räumlich moduliert, indem die Funktionsschicht die Protonenverfügbarkeit moduliert. Das Erzeugnis erhält damit über die reine An- oder Abwesenheit des Farbwechsels hinaus noch ein weiteres Merkmal, nämlich eine räumliche Modulation der Zeitabhängigkeit oder Empfindlichkeit des Farbwechsels.
15 Verschiedene Flächenelemente des Erzeugnisses zeigen den Farbwechsel somit mit unterschiedlichen Zeitkonstanten oder Empfindlichkeiten. Auf diese Weise wird quasi eine weitere Dimension geschaffen, die das Erzeugnis über die blosse Anwesenheit des Farbwechsels hinaus einzigartig macht. So kann das Layout einer Banknote z.B. so gestaltet werden, dass sich die Zahl des Notenwertes sowie ein Portrait auf der Banknote
20 unter Lichteinfall von violett nach gelb verändern, und dass nach dem Abdunkeln die Färbung der Zahl relativ langsam nach violett zurückkehrt, während die Färbung des Portraits schneller nach violett zurückkehrt. Da die Modulation der Zeitabhängigkeit bzw. Empfindlichkeit über eine separate Funktionsschicht erfolgt, braucht bei der Herstellung des Erzeugnisses der vorliegenden Erfindung nur eine einzige Formulierung des
25 Farbwechselfigments vorgehalten zu werden. Dies ist deshalb besonders vorteilhaft, weil die Herstellung der Formulierung des Farbwechselfigments in der Regel relativ aufwändig ist, während die Funktionsschichten in der Regel einfacher herstellbar sind.

Bevorzugt handelt es sich um einen Farbwechsel, der im ersten und zweiten
30 Flächenelement zwischen im Wesentlichen denselben Farbwerten auftritt. Bevorzugt unterscheidet sich der visuelle Effekt im ersten und zweiten Flächenelement im Wesentlichen nur durch seine Zeitabhängigkeit und/oder Lichtempfindlichkeit, während alle anderen optisch leicht wahrnehmbaren Charakteristika wie z.B. die involvierten

Farbwerte im ersten und zweiten Flächenelement im Wesentlichen gleich sind. Wie schon erwähnt, enthalten das erste und das zweite Flächenelement bevorzugt sogar dieselbe Formulierung des Retinalproteins. Ein Retinalprotein der vorstehend genannten Art ist ein Beispiel für ein Farbwechselfigment, und im Folgenden wird daher teils allgemein auf
5 Farbwechselfigmente Bezug genommen.

Der Farbauftrag kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder mehrere Schichten umfassen. Der Farbauftrag kann ausser einer oder mehreren Schichten mit dem Retinalprotein und einer oder mehrerer Funktionsschichten zur Veränderung der
10 Protonenverfügbarkeit weitere Funktionsschichten aufweisen, z.B. magnetische oder elektrisch leitfähige Schichten, Primer-Schichten, Trennschichten, Schutzschichten und/oder Deckschichten wie Lackschichten usw., und/oder eine oder mehrere weitere Farbschichten aus einer „normalen“ Druckfarbe, die keinen Farbwechsel erzeugt, und/oder eine oder mehrere weitere Farbschichten aus einer Druckfarbe, die einen anderen zeitlich
15 veränderlichen visuellen Effekt als einen Farbwechsel erzeugt, z.B. Phosphoreszenz. Solche Schichten können vollflächig oder nur teilflächig vorhanden sein.

Der Farbauftrag kann durch beliebige Druck- oder Beschichtungsverfahren auf das Substrat aufgebracht sein, insbesondere gedruckt, gerollt, transferiert, gegossen, gespritzt
20 oder sonstwie appliziert. Die den zeitlich veränderlichen Effekt erzeugende Druckfarbe kann dabei z.B. als hochviskose Masse, als Trockenstoff, als Farbsystem, als Lacksystem, Beschichtungssystem usw. appliziert sein. Der Begriff „Druckfarbe“ ist dabei als generischer Begriff zu verstehen, der nicht als einschränkend für das Auftragsverfahren auszulegen ist. Alternativ wird im Folgenden als Synonym teilweise auch der Begriff
25 „Tinte“ verwendet.

Der Farbwechsel tritt bevorzugt während oder nach Belichtung mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich (ca. 380 bis 750 nm) auf. Vorzugsweise tritt der Farbwechsel sowohl im ersten als auch im zweiten Flächenelement mit einer Zeitabhängigkeit auf, die
30 unmittelbar durch das menschliche Auge wahrnehmbar ist, insbesondere mit einer charakteristischen Zeitkonstante von 0.5 Sekunden bis 30 Sekunden. Dadurch eignet sich das Erzeugnis besonders gut für eine Verwendung als ein sogenanntes Level-1-Sicherheitsmerkmal (Niedrigsicherheitsmerkmal), d.h. als ein Sicherheitsmerkmal, das mit

blossen Auge wahrgenommen werden kann.

Für andere Einsatzzwecke, z.B. optische Datenspeicher, ist aber auch denkbar, dass der Farbwechsel zumindest in einem der beiden Flächenelemente mit einer Zeitabhängigkeit auftritt, die schneller ist, als dies durch das blosse menschliche Auge wahrgenommen werden kann. Allgemein ausgedrückt, liegt die charakteristische Zeitkonstante für den Farbwechsel sowohl im ersten als auch im zweiten Flächenelement vorzugsweise zwischen 5 Millisekunden und 60 Sekunden. Vorzugsweise stehen die charakteristischen Zeitkonstanten im ersten und zweiten Flächenelement in einem Verhältnis von mindestens 1.2, bevorzugt mindestens 2.0. Wenn der Farbwechsel für das blosse menschliche Auge wahrnehmbar sein soll, unterscheiden sich die Zeitkonstanten absolut gesehen bevorzugt um mindestens 0.5 Sekunden.

Die charakteristische Zeitkonstante kann wie folgt definiert werden: Wenn der visuelle Effekt auf dem Übergang einer Population von Chromophoren von einem Anfangszustand (z.B. Ausgangsfarbe) in einen Endzustand (z.B. Endfarbe) beruht, ist die Zeitkonstante diejenige Zeit, in der die Population $P(t)$ des Anfangszustands auf einen Faktor $1/e$ des Anfangswerts P_0 abgefallen ist. Bei einer monoexponentiellen Zeitabhängigkeit der Populationsdifferenz entspricht die charakteristische Zeitkonstante τ gerade dem Kehrwert der Übergangsrate γ :

$$P(t) = P_0 \exp(-\gamma t), \text{ wobei } \gamma = 1/\tau.$$

Bevorzugt handelt es sich beim Retinalprotein um membrangebundenes Bacteriorhodopsin vom Wildtyp (BR-WT) oder um eine membrangebundene Bacteriorhodopsin-Variante. Der Begriff „Bacteriorhodopsin-Variante“ umfasst BR-Moleküle, die sich von BR-WT durch Addition, Substitution, Deletion und/oder Insertion von Aminosäuren, insbesondere von mindestens einer und bis zu 50, bevorzugt bis zu 20, besonders bevorzugt bis zu 10 Aminosäuren unterscheiden. Eine bevorzugte BR-Variante ist insbesondere die Mutante BR-D96N. Weiterhin fallen unter den Begriff „Bacteriorhodopsin-Variante“ auch BR-Moleküle, deren Retinal durch retinalanalogue Moleküle ersetzt ist, sowie BR-Moleküle, die chemisch modifiziert wurden, z.B. durch Einfügung von Schutzgruppen oder funktionellen Seitengruppen, oder die miteinander vernetzt wurden.

Um die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein zu beeinflussen, kann die Funktionsschicht im ersten und zweiten Flächenelement z.B. unterschiedliche Konzentrationen von Protonendonoren oder -akzeptoren enthalten und/oder einen unterschiedlichen Wassergehalt aufweisen. Um eine Beeinflussung des Retinalproteins zu erlauben, sollten sowohl die Farbschicht als auch die Funktionsschicht so gewählt sein, dass ein Protonentransport möglich bleibt, z.B. durch Ausbildung durchgehender Wasserstoffbrückensysteme zwischen Retinalprotein und Funktionsschicht. Insbesondere sollte das Retinalprotein nicht vollständig gekapselt vorliegen, sondern noch für einen Protonentransport zugänglich sein.

10

Die Formulierung des Retinalproteins ist bevorzugt wie folgt zusammengesetzt, um sicherzustellen, dass die Protonenverfügbarkeit des Retinalproteins durch eine benachbarte Schicht moduliert werden kann: Retinalprotein in Pulverform, filmbildendes Bindemittel, bevorzugt auf Acrylat-Basis oder auf Polyurethan-Basis, als physikalisch trocknende oder UV-härtbare Dispersion oder als UV-härtbares 100%-System, Tenside, hygroskopische Additive, saure und/oder alkalische und/oder amphothere Additive in einem Mengenverhältnis, das in wässriger verdünnter Lösung ein Puffersystem bildet, optional weitere Farbstoffe, optional weitere Additive wie Lichtschutzstoffe, Rheologie-Additive und/oder Biostabilisatoren.

20

Als Funktionsschichten zur Modulation der Protonenverfügbarkeit des Retinalproteins kommen beispielhaft in Frage: Schichten aus einer Formulierung mit deutlich anderem pH-Wert als die Farbschicht (jeweils vor der Trocknung) oder Schichten mit wasserspeichernden oder hygroskopischen Stoffen.

25

Als Stoffe, die den pH-Wert in der Formulierung und damit die Protonenverfügbarkeit in der Funktionsschicht beeinflussen, seien nicht erschöpfend genannt: Puffersysteme wie TRIS/HCl (mit TRIS: Tris(hydroxymethyl)-aminomethan), die ampholyten Puffer HEPES (4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinethanesulfonsäure), HEPPS (4-(2-Hydroxyethyl)-piperazin-1-propansulfonsäure), MES (Handelsname PUFFERAN™ gleich 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure), Aminosäuren oder $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ oder Ionenaustauscherharze wie LEWATIT™ (von Lanxess), Dowex™ (von Dow Chemicals) oder Amberlite™ (von Rohm and Haas). Eine ganze Reihe weiterer, den pH

30

beeinflussender Stoffe sind dem Fachmann bekannt und gängiger Stand der Technik.

Als Beispiele für wasserspeichernde oder hygroskopische Stoffe seien nicht erschöpfend genannt: Kristallwasser speichernde Salze wie Lithium- und Kalium-Salze (insbesondere deren Halogenide oder Phosphate); Polyalkohole (auch teilmodifizierte Polyalkohole wie 5 teilveresterte Polyalkohole), wobei solche Stoffe Wasser durch Quellung und durch Wasserstoffbrücken lose binden; Oligoalkohole wie Zucker oder Zucker-Alkohole (z.B. Xylit, Sorbit), wobei diese Stoffe Wasser durch Wasserstoffbrücken lose anlagern; Polydextrose; Glycerin; niedermolekulare oder polymere Glykole (wie 1,2-Propandiol); 10 Superabsorber; Zeolithe; Silikate wie z.B. Magnesiumsilikate; durch saure oder basische Gruppen modifizierte organische Harze, wie Ionenaustauscher-Harze.

Solche Stoffe können durch einen Filmbildner gebunden sein, der als Matrix den entsprechenden Stoff fixiert. Als Filmbildner kommen beispielsweise in Frage: wässrige 15 Acrylat-Dispersionen; wässrige Polyurethan-Dispersionen; UV-härtbare Acrylat-Harze; oxidativ trocknende Alkyd-Harze. Es können weitere Additive wie Tenside, Dispergiermittel und/oder Rheologieadditive und weitere Hilfsstoffe wie Farbstoffe, Pigmente, UV-Schutzstoffe und/oder Biostabilisatoren zugesetzt werden.

20 In einigen Ausführungsformen kann Funktionsschicht dazu ausgebildet sein, in mindestens einem der Flächenelemente die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein in Abhängigkeit von einer chemischen Umgebung des Erzeugnisses zu verändern. In anderen Worten dient die Funktionsschicht in solchen Ausführungsformen als eine Art chemische Sensorschicht, die bestimmte Umgebungsbedingungen wahrnimmt und abhängig hiervon 25 die Protonenverfügbarkeit einstellt. Die Farbschicht dient dann als eine Art Indikatorschicht für diese chemische Umgebung. Insbesondere kann die Funktionsschicht dazu ausgebildet sein, die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein in Abhängigkeit vom pH-Wert der Umgebung einzustellen. Im einfachsten Fall ist die Funktionsschicht dazu eine poröse, aber ansonsten inerte Schicht, die es erlaubt, dass die Farbschicht vom 30 pH-Wert der Umgebung unmittelbar beeinflusst wird.

Um eine unterschiedliche Modulation zu erreichen, können das erste und das zweite Flächenelement unterschiedliche Dicken oder Anzahlen von Funktionsschichten

aufweisen, die die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein verändern. Insbesondere ist es denkbar, dass in nur einem der Flächenelemente (z.B. dem ersten Flächenelement) eine solche Funktionsschicht vorhanden ist, während sie im anderen der Flächenelemente (z.B. dem zweiten Flächenelement) fehlt.

5

In einigen Ausführungsformen ist in mindestens einem der Flächenelemente die relevante Funktionsschicht zwischen dem Substrat und der mindestens einen Farbschicht angeordnet. In anderen Ausführungsformen ist in mindestens einem der Flächenelemente die relevante Funktionsschicht auf der substratabgewandten Seite der mindestens einen Farbschicht angeordnet. In nochmals anderen Ausführungsformen ist in mindestens einem der Flächenelemente eine relevante Funktionsschicht sowohl zwischen dem Substrat und der mindestens einen Farbschicht als auch auf der substratabgewandten Seite der mindestens einen Farbschicht angeordnet. „Relevant“ heisst hier, dass die Funktionsschicht die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein moduliert.

15

Eine zusätzliche räumliche Modulation der Zeitabhängigkeit kann dadurch erreicht werden, dass im ersten und zweiten Flächenelement die gleiche Druckfarbe in Form einer Formulierung des Retinalproteins vorhanden ist, wobei die Druckfarbe im ersten und zweiten Flächenelement eine unterschiedliche Schichtdicke aufweist. Der Begriff „Schichtdicke“ bezieht sich auf die Dimension senkrecht zur Substratoberfläche. Bei Druckfarben mit Farbwechselfigmenten auf der Basis von Retinalproteinen wurde überraschenderweise beobachtet, dass der Farbwechsel während der Belichtung, aber teils auch bei der Relaxation nach Ende der Belichtung, häufig schneller in den zuoberst gelegenen (d.h. substratfernen) Bereichen auftritt und in den weiter unten gelegenen (substratnahen) Bereichen deutlich langsamer abläuft. Dies kann insbesondere dann auftreten, wenn die Druckfarbe durch das darunter gelegene Substrat oder eine darunter gelegene Funktionsschicht chemisch beeinflusst wird, indem sie die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein in der unmittelbaren chemischen Umgebung des Retinalproteins verändert. In diesem Fall werden in der Regel diejenigen Bereiche der Druckfarbe, die näher am Substrat bzw. an der Funktionsschicht liegen, stärker beeinflusst als weiter davon entfernt liegende Bereiche. Auf diese Weise zeigt eine dickere Schicht der Druckfarbe insgesamt eine andere Zeitabhängigkeit als eine dünnere Schicht. Eine unterschiedliche Auftragsdicke der Druckfarbe kann aber auch dadurch zu einer

20
25
30

- Modulation der Zeitabhängigkeit führen, dass näher zur Lichtquelle gelegene Bereiche des Farbauftrags (d.h. substratfernere Bereiche) aufgrund ihres eigenen Farbwechsels die darunter gelegenen (substratnäheren) Bereiche beeinflussen, da sie aufgrund ihrer eigenen Zeitabhängigkeit wie ein zeitabhängiger Filter für die Belichtung wirken. Eine weitere
- 5 Ursache für das Farbumschlagsverhalten dickerer Schichten im Vergleich zu dünneren Schichten liegt darin, dass in dem grösseren Volumen dickeren Schicht mehr Retinalprotein-Komplexe vorliegen, die zu einem Farbwechsel angeregt werden können, was sich in einem trägeren Schaltverhalten äussert.
- 10 Flächenelemente derselben Druckfarbe mit unterschiedlicher Dicke können z.B. dadurch erzeugt werden, dass in unterschiedlichen Bereichen des Erzeugnisses unterschiedlich viele Schichten der Druckfarbe aufgetragen werden, z.B. eine Anzahl n im ersten Bereich und eine Anzahl m im zweiten Bereich, wobei n und m unterschiedliche natürliche Zahlen sind. Dies kann aber auch dadurch erreicht werden, dass die Druckfarbe in einem einzigen
- 15 Durchgang mit unterschiedlichen Schichtdicken in unterschiedlichen Bereichen aufgetragen wird, z.B. in einem Tiefdruckverfahren, bei dem unterschiedliche Bereiche der Druckform unterschiedlich tief präparierte Vertiefungen (Gravuren) aufweisen.
- Dabei ist es bevorzugt, dass das Erzeugnis ein Druckerzeugnis ist, das im Intaglio-
- 20 Druckverfahren hergestellt wurde. Die Charakteristika eines derartigen Druckerzeugnisses sind für den Fachmann ohne weiteres feststellbar. Insbesondere sind die Flächenelemente, die durch den Druck erzeugt werden, beim Intaglio-Druck linienförmig und reliefartig erhaben. Da der Intaglio-Druck eine stark variable Auftragsdicke ermöglicht, und da mehrere Schichten mit hintereinander geschalteten Druckwerken aufgetragen werden
- 25 können, ergibt sich ein sehr grosser Spielraum für eine räumliche Variation der Zeitabhängigkeit auf dem resultierenden Druckerzeugnis. Bevorzugt handelt es sich bei der Druckfarbe für den Intaglio-Druck um eine Formulierung auf Basis eines wasserverdünnbaren, acrylischen Bindemittel-Systems, und/oder auf Basis eines durch eine Polymerisation härtbaren Bindemittels, insbesondere auf Basis eines thermisch oder
- 30 mit UV-Licht initiierten radikalisch härtenden Bindemittels oder auf Basis von Alkydharz, bevorzugt lösungsmittelfreiem Langöl-Alkydharz, dessen Polymerisation mit Luftsauerstoff angestossen wird.

Das Intaglio-Druckverfahren ist in der Lage, die gedruckten Motive sehr kantenscharf wiederzugeben. Somit können feine Linien oder Schraffuren im Intaglio-Druckverfahren mit einer besonders hohen Prägnanz wiedergegeben werden. Auch können mit Intaglio im Vergleich mit anderen Druckverfahren hohe Deckungen erzielt werden. Kantenscharfe
5 Linien, die fein beginnen und dann breiter und gleichzeitig schichtdicker werden, sind so nur im Intaglio-Druck möglich. Solche Linien zeigen in ihren feinen Bereichen ein anderes Farbwechselverhalten als in den breiten und schichtdicken Bereichen.

Ein Erzeugnis, welches so nur im Intaglio-Druck erhalten werden kann, erhält man, wenn
10 zwei aufeinander folgende Farbwerke partiell übereinander drucken, wenn z.B. in einem ersten Intaglio-Farbwerk ein „/“ und in einem zweiten Farbwerk ein „\“ gedruckt wird, so dass sich insgesamt ein zusammengesetztes „X“ ergibt. Die erneute Prägung des zuvor schon verformten Substrates, zusammen mit der hohen Kantenschärfe des Intaglio-Druckverfahrens ergibt ein charakteristisches Bild am Ort der sich kreuzenden Linien, wie
15 es nur der Intaglio-Druck wiederzugeben vermag. Die Pressung der zuerst gedruckten Linie durch den nachfolgenden Druck verringert die Schichtdicke der zuerst gedruckten Linie und verändert somit das Schaltverhalten der zuerst gedruckten Linie, so dass sich der Farbwechsel der zuerst gedruckten Linie von dem der darüber liegenden Linie unterscheidet. In anderen Worten wird also ein Erzeugnis vorgeschlagen, bei dem das erste
20 und das zweite Flächenelement im Intaglio-Verfahren erzeugt sind und das Ergebnis von mindestens zwei Teildrucken darstellen. In jedem Teildruck wird eine in Linien angeordnete Farbschicht aufgetragen, wobei sich ausgewählte Linien unterschiedlicher Teildrucke kreuzen oder überlappen. Als erstes Flächenelement kann dann ein Bereich einer Linie angesehen werden, in dem diese Linie keine andere Linie kreuzt oder
25 überlappt. Als zweites Flächenelement kann ein Bereich angesehen werden, in dem sich mindestens zwei Linien kreuzen oder überlappen. Wegen der Besonderheiten des Intagliodrucks kann dann mindestens eine der Farbschichten im zweiten Flächenelement (genauer: die untere Farbschicht) gegenüber derselben Farbschicht im ersten Flächenelement in ihrer Schichtdicke reduziert sein.

30

Eine zusätzliche räumliche Modulation der Zeitabhängigkeit kann auch dadurch erreicht werden, dass das erste und das zweite Flächenelement die gleiche Druckfarbe aufweisen, und dass das erste und das zweite Flächenelement gleiche Dicke, aber unterschiedliche

Breite aufweisen (der Begriff „Breite“ bezieht sich auf eine der zwei Dimensionen parallel zur Substratoberfläche). Der Grund liegt einerseits darin, dass mehrere schmale Flächenelemente, die durch einen Gravurspalt voneinander getrennt sind, mehr Seitenflächen aufweisen als wenige breite Flächenelemente und damit eine grössere
5 Angriffsfläche für eine Bestrahlung bieten, sowie andererseits darin, dass schräg einfallendes Licht in unterschiedlichen Bereichen des Farbauftrags unterschiedliche Schichtdicken bis zum Substrat oder bis zur unter der Druckfarbe liegenden Schicht zurücklegen muss. So ist die entsprechende Weglänge in randnahen Bereichen kürzer als in randfernen Bereichen. Ist die Linienbreite in der Größenordnung der jeweiligen
10 Schichtdicke, so wird bei schräg einfallendem Licht ein Kanteneffekt sichtbar: die Wegstrecke des Lichtes durch die lichtinduziert farbwechselnde Druckfarbe ist bei einem Einfallswinkel von z.B. 45° gegen das Lot zur Substrat-Oberfläche in randfernen Bereichen um den Faktor 1.4 (genauer: um den Faktor $\sqrt{2}$) länger, so dass sich dort die Schicht wie eine Schicht der 1.4-fachen Dicke bei senkrechtem Lichteinfall verhält. In randnahen
15 Bereichen ist diese Wegstrecke aber deutlich geringer. So kann der visuelle Effekt in einem schmalen Flächenelement insgesamt schneller erfolgen als in einem breiteren Flächenelement, wenn randnahe Bereiche eine schnellere Zeitabhängigkeit zeigen als randferne Bereiche. Dadurch entsteht letztlich ein ähnlicher Effekt wie bei einem unterschiedlich dicken Farbauftrag.

20

Zusätzlich zu einer Funktionsschicht, die die Protonenverfügbarkeit moduliert, kann auch eine weitere Funktionsschicht vorgesehen werden, die die Farbschicht auf physikalischem Weg beeinflusst, indem sie die von der Farbschicht empfangene Lichtintensität zumindest in einem Teilbereich des sichtbaren Wellenlängenspektrums beeinflusst, z.B. indem sie als
25 wellenlängenabhängiger Filter wirkt. Als weitere Funktionsschicht kann auch eine Primerschicht oder eine andere Art von funktionaler Schicht vorgesehen werden, die zwischen dem Substrat und der Farbschicht vorgesehen ist. Es kann sich aber auch um eine funktionale, transparente oder teiltransparente deckende Schicht, z.B. eine Spotlackierung handeln, die auf der substratabgewandten Seite der Farbschicht vorgesehen ist. Unter einer
30 Spotlackierung versteht man einen zusätzlichen Glanzauftrag, der den Eindruck einer metallischen Oberfläche entstehen lässt. Eine derartige Spotlackierung ist z.B. bei den Titelseiten von Special-Interest-Magazinen aus den Bereichen Automobil, Fotografie, Phono, etc. üblich, um z.B. den Eindruck von Metallic-Lackierungen zu vermitteln. Eine

derartige Spotlackschicht ist im Schräglicht sehr gut zu erkennen. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass Funktionsschichten sowohl auf der substratnahen als auch auf der substratabgewandten Seite der Farbschicht vorhanden sind.

- 5 Selbstverständlich kann die Modulation der Zeitabhängigkeit und/oder Empfindlichkeit des Farbwechsels auch durch eine Kombination der vorstehenden Massnahmen erreicht werden.

10 Einen besonders auffälligen Effekt kann man dadurch erzeugen, dass man den Farbwechsel räumlich über das Erzeugnis „wandern“ lässt oder den Eindruck einer Animation erzeugt. Dazu weist der Farbwechsel im ersten Flächenelement eine erste Zeitabhängigkeit auf, und der Farbwechsel im zweiten Flächenelement weist eine zweite Zeitabhängigkeit auf. Der Farbauftrag umfasst zusätzlich mindestens ein drittes Flächenelement, in dem der Farbwechsel mit einer dritten Zeitabhängigkeit auftritt. Die Zeitabhängigkeiten
15 verlangsamen sich vom ersten über das zweite hin zum dritten Flächenelement. Präziser ausgedrückt, weist die erste Zeitabhängigkeit eine erste charakteristische Zeitkonstante auf, die zweite Zeitabhängigkeit weist eine zweite charakteristische Zeitkonstante auf, und die dritte Zeitabhängigkeit weist eine dritte charakteristische Zeitkonstante auf, wobei die dritte charakteristische Zeitkonstante grösser ist als die zweite charakteristische
20 Zeitkonstante und die zweite charakteristische Zeitkonstante grösser ist als die erste charakteristische Zeitkonstante. Das erste, zweite und dritte Flächenelement sind derart räumlich zueinander angeordnet, dass bei Beleuchtung der Eindruck eines räumlich vom ersten über das zweite zum dritten Flächenelement hin wandernden visuellen Effekts bzw. Farbwechsels entsteht. Dazu ist es bevorzugt, dass das erste, zweite und dritte
25 Flächenelement nacheinander entlang einer (geraden oder gekrümmten) Linie angeordnet sind. Insbesondere ist es bevorzugt, dass das zweite Flächenelement unmittelbar oder in einem verhältnismässig geringen Abstand an das erste Flächenelement anschliesst, und dass der dritte Bereich unmittelbar oder in einem verhältnismässig geringen Abstand an das erste Flächenelement anschliesst. Selbstverständlich können auch mehr als drei
30 Flächenelemente mit unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten vorhanden und ggfs. in dieser Weise angeordnet sein. Ebenfalls ist es denkbar, dass sich die Zeitabhängigkeit über das Erzeugnis hinweg kontinuierlich verändert, so dass es gar keine scharf getrennten Flächenelemente gibt. Es ist auch denkbar, dass zwei Flächenelemente eine unscharfe oder

auch zufällig sich veränderte Grenze aufweisen und damit eine charakteristische Veränderung der Zeitabhängigkeit zeigen. Eine sich zufällig bzw. erratisch von Nutzen zu Nutzen ändernde Grenze zwischen zwei Farbaufrägen wird im Sicherheitsdruck als individuelles Sicherheitsmerkmal vergleichbar einem Fingerabdruck angesehen
5 (Irisdruck).

Die gesamte Schichtdicke der Farbschicht, die den Farbwechsel erzeugt, liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 2 Mikrometer und 200 Mikrometer, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 10 Mikrometer und 120 Mikrometer. Präziser ausgedrückt
10 weist der Farbaufrag bevorzugt mindestens eine Farbschicht mit einer Druckfarbe auf, die bei oder nach Beleuchtung einen Farbwechsel erzeugt, wobei diese Farbschicht eine Dicke zwischen 2 Mikrometer und 150 Mikrometer, besonders bevorzugt zwischen 5 Mikrometer und 75 Mikrometer aufweist.

15 Das erste und zweite Flächenelement (wie auch gegebenenfalls weitere Flächenelemente), in denen der zeitlich veränderliche visuelle Effekt auftritt, bilden bevorzugt Teile eines Motivs oder haben selbst die Form eines Motivs. Beim Motiv kann es sich z.B. um Symbole, Buchstaben, Bilder, Fotos, Muster, Guillochen-Motive, Nummerierungen oder Kombinationen solcher Elemente handeln.

20 Das erfindungsgemäße Erzeugnis kann insbesondere als Sicherheitselement verwendet werden. Dieses kann dazu dienen, die Authentizität eines Produkts zu belegen oder ein Produkt zu individualisieren, d.h. die Authentizität und Identität des Produkts zu belegen. Demgemäss bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf ein sicherheitsrelevantes
25 Produkt, welches ein Sicherheitselement in Form eines Erzeugnisses der vorstehend angegebenen Art aufweist. Das sicherheitsrelevante Produkt kann insbesondere ein Produkt der folgenden Art sein: Ausweise, Pässe, ID-Karten, Visa, Banknoten, Steuermarken, Briefmarken, Wertpapiere, Tickets, Siegel, Formulare, Etiketten für die Produktidentifikation, Etiketten für die Markenidentifikation, Laminierfolien,
30 Transferfolien, Wertmarken, Dünnsfilme, Overlayfolien, Führerscheine und Geburtsurkunden.

Die Erfindung stellt ausserdem ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses zur

Verfügung, aufweisend:

Aufbringen eines Farbauftrags auf ein Substrat, wobei der Farbauftrag in einem ersten und in einem zweiten Flächenelement jeweils mindestens eine Farbschicht mit einem Retinalprotein, das bei Beleuchtung einen Farbwechsel zeigt, aufweist,

5 wobei in mindestens einem der Flächenelemente vor und/oder nach dem Farbauftrag mindestens eine Funktionsschicht aufgebracht wird, die die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein im betreffenden Flächenelement verändert, so dass der Farbwechsel des Retinalproteins im ersten und im zweiten Flächenelement eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit und/oder Lichtempfindlichkeit zeigt.

10

Dabei ist es bevorzugt, dass im ersten und zweiten Flächenelement dieselbe Formulierung des Retinalproteins aufgebracht wird.

Das Aufbringen des Farbauftrags und/oder der Funktionsschicht kann insbesondere mit
15 einem der folgenden Verfahren erfolgen: Tiefdruck (insbesondere Intagliodruck), Siebdruck, Tintenstrahldruck, Trockenoffset, Flexo-Druck, sowie Buchdruck.

Darüber hinaus gelten die obigen Überlegungen hinsichtlich besonderer Ausgestaltungen des Erzeugnisses gleichermassen auch für entsprechende Verfahren zur Herstellung eines
20 entsprechenden Erzeugnisses.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Zeichnungen näher erläutert, wobei die
25 Zeichnungen lediglich zur Erläuterung dienen und nicht einschränkend auszulegen sind. In den Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1 eine Prinzipskizze zum Auftrag einer Druckfarbe mittels Intaglio-Druck;
- Fig. 2 eine Prinzipskizze des resultierenden Druckerzeugnisses;
- 30 Fig. 3 Skizzen zum Farbwechselverhalten des Farbauftrags beim Erzeugnis der Fig. 2; Teil (a) illustriert in Zustand zu einem Zeitpunkt t_1 , Teil (b) illustriert den Zustand zu einem späteren Zeitpunkt $t_2 > t_1$;
- Fig. 4 Skizzen zur Abhängigkeit des Farbwechselverhaltens von der Dicke des

Farbauftrags bei gleicher Breite x des Farbauftrags; Teil (a) illustriert den Farbwechsel für eine Dicke y , Teil (b) für eine grössere Dicke $z > y$;

Fig. 5 Skizzen zur Abhängigkeit des Farbwechselverhaltens von der Breite des Farbauftrags bei gleicher Dicke y des Farbauftrags; Teil (a) illustriert den Farbwechsel für eine Breite x , Teil (b) für eine Breite von etwas weniger als $x/2$;

Fig. 6 Skizzen zur Abhängigkeit des Farbwechselverhaltens von der Formulierung; Teil (a) illustriert das Farbwechselverhalten für ein Flächenelement aus zwei Teilschichten, die jeweils eine Dicke y aufweisen, wobei die erste Teilschicht eine Formulierung BR1 und die zweite Teilschicht eine Formulierung BR2 enthält; Teil (b) illustriert das Farbwechselverhalten für ein Flächenelement mit Dicke $z = 2y$, wobei das Flächenelement durch eine einzige Schicht der Formulierung BR1 gebildet wird;

Fig. 7 Skizzen des Farbwechselverhaltens für zwei Flächenelemente, die sich sowohl in ihrer Dicke als auch in ihrer Zusammensetzung unterscheiden;

Fig. 8 Skizzen zur Abhängigkeit des Farbwechselverhaltens von der Schichtabfolge; Teil (a) zeigt ein zweischichtiges Flächenelement, dessen untere Schicht eine Formulierung BR1 und dessen obere Schicht eine Formulierung BR2 enthält; Teil (b) illustriert ein solches Flächenelement mit der umgekehrten Schichtabfolge;

Fig. 9 Skizzen zur Illustration, wie ein wandernder visueller Effekt durch eine lineare Anordnung von Flächenelementen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten erzielt werden kann;

Fig. 10 Skizzen von Druckerzeugnissen, bei denen ein Farbauftrag mit unterschiedlichen Dicken unmittelbar auf ein Substrat (Teil (a)) oder auf ein Substrat mit Primerschicht (Teil (b)) aufgetragen ist;

Fig. 11 Skizzen zu Schichtaufbauten aus zwei Schichten derselben Druckfarbe, wobei die untere Schicht entweder direkt auf das Substrat (Teil (a)) oder auf eine Primerschicht (Teil (a)) aufgetragen ist;

Fig. 12 Skizzen zu Schichtaufbauten, bei denen eine BR-haltige Farbschicht bereichsweise mit einer Deckschicht versehen ist, wobei die BR-haltige Farbschicht entweder direkt auf das Substrat aufgetragen ist (Teil (a)) oder auf eine Primerschicht aufgetragen ist (Teil (b));

- Fig. 13 Skizzen zu Schichtaufbauten, bei denen auf ein Substrat in verschiedenen Bereichen unterschiedliche die Protonenverfügbarkeit modulierende Primerschichten aufgetragen sind, und anschliessend hierauf eine BR-haltige Farbschicht aufgetragen ist; in Teil (a) ist keine weitere Deckschicht vorgesehen, während in Teil (b) eine solche Deckschicht zusätzlich vorhanden ist;
- Fig. 14 Skizzen zu Schichtaufbauten, bei denen zwei unterschiedliche BR-haltige Formulierungen auf eine durchgehende Primerschicht aufgetragen sind; in Teil (a) ist keine weitere Deckschicht vorgesehen, während in Teil (b) eine solche Deckschicht zusätzlich vorhanden ist;
- Fig. 15 Skizzen zu Schichtaufbauten, bei denen eine BR-haltige Schicht auf eine voll- oder teilflächige Funktionsschicht aufgetragen ist, die die BR-haltige Schicht chemisch beeinflusst, wobei die BR-haltige Schicht optional von einer Deckschicht gefolgt ist;
- Fig. 16 Skizzen zu ausgewählten Schichtaufbauten wie in Fig. 15, wobei zusätzlich zwischen dem Substrat und der Funktionsschicht eine Primerschicht vorgesehen ist;
- Fig. 17 Skizzen zu Schichtaufbauten, bei denen eine BR-haltige Schicht zwischen zwei Funktionsschichten, die die BR-haltige Schicht chemisch beeinflussen, angeordnet ist, wobei optional eine Primerschicht oder eine Deckschicht vorhanden ist;
- Fig. 18 Skizzen zu Schichtaufbauten, bei denen eine BR-haltige Schicht zwischen zwei Funktionsschichten, die die BR-haltige Schicht chemisch beeinflussen, angeordnet ist und bei denen einerseits zwischen dem Substrat und der unteren Funktionsschicht eine Primerschicht und auf der oberen Funktionsschicht einer Deckschicht angeordnet ist; und
- Fig. 19 eine Illustration eines Bleichvorgangs in einem Farbauftrag mit Schichten unterschiedlicher Dicke.

30

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

Beim Intaglio-Druck wird eine Druckform, häufig ein Druckzylinder, verwendet, die mit linienförmigen Vertiefungen („Gravuren“) versehen ist. Die Druckfarbe weist im Vergleich mit anderen Druckverfahren eine relativ hohe Viskosität auf. Sie wird zunächst vollflächig auf die Druckform aufgetragen und anschliessend in den Bereichen ausserhalb
5 der Gravuren abgewischt. Die Gravuren können mechanisch erzeugt sein, werden aber in der Regel photochemisch oder als Lasergravur hergestellt. Typische Gravurtiefen liegen im Bereich 2-150 Mikrometer, typische Gravurbreiten in der Grössenordnung der Gravurtiefe. Die Druckform wird unter hohem Druck (typisch 5 bis 100 metrische Tonnen) und oft bei erhöhter Temperatur (typischerweise bis zu 80 °C) auf das Substrat gepresst. Beim
10 Substrat kann es sich um Papier handeln, aber auch andere Arten von Substraten wie z.B. Kunststofffilme können eingesetzt werden.

Intaglio-Druck als ein Tiefdruckverfahren auf der Basis linienförmiger Gravuren ist aus dem Stand der Technik seit langem bekannt, und es wird an dieser Stelle auf eine
15 detaillierte Beschreibung der Besonderheiten dieses Druckverfahrens verzichtet. Da der Intaglio-Druck im Vergleich zu anderen gängigen Druckverfahren relativ aufwändig ist, wird er vor allem zur Herstellung von werthaltigen oder sicherheitsrelevanten Druckerzeugnissen eingesetzt, wie z.B. Wertscheine, ID-Karten, Steuermarken, Briefmarken, Banknoten, Wertpapiere, Identifikationsdokumente wie Reisepässe oder
20 Visa, Kreditkarten, Lottoscheine usw.

In der Fig. 1 ist beispielhaft und nur sehr schematisch illustriert, wie eine Druckfarbe 2 mittels Intaglio-Druck auf ein Substrat 1 aufgetragen wird. Ein Intaglio-Druckzylinder 3 weist linienförmige Gravuren unterschiedlicher Tiefe und ggfs. auch unterschiedlicher
25 Breite auf, die mit der Druckfarbe 2 gefüllt sind. Durch den Druckprozess wird die Druckfarbe 2 auf das Substrat 1 übertragen.

In der Fig. 2 ist das resultierende Druckerzeugnis illustriert. Der Druckauftrag hat eine reliefartige Struktur mit variabler Schichtdicke, in Abhängigkeit von der Tiefe der
30 Gravuren im Intaglio-Druckzylinder. Er weist hier unter anderem zwei langgestreckte (linienförmige) Flächenelemente 11, 12 aus Druckfarbe mit unterschiedlicher Schichtdicke y bzw. z auf.

Insbesondere können diese Flächenelemente aus einer Retinalprotein-haltigen, insbesondere BR-haltigen Druckfarbe gebildet sein, die bei Belichtung mit geeignetem Licht ein Farbwechselverhalten zeigt. Wie in der Fig. 3 illustriert ist, wurde überraschenderweise gefunden, dass sich in diesem Fall die unterschiedlich dicken Flächenelemente 11, 12 nicht nur in ihrer Intensität, sondern auch in der Kinetik ihres Farbwechselverhaltens bei Belichtung unterscheiden. Dabei zeigen hell schraffierte Bereiche den Grundzustand (B- und/oder D-Zustand) des BR (violett) an, während dunkel schraffierte Bereiche den gebleichten Zustand des BR (gelb) anzeigen. Im Flächenelement 11 mit der geringeren Dicke y erfolgt der Farbwechsel insgesamt schneller als im Flächenelement 12 mit der grösseren Dicke z , da oben gelegene, substratabgewandte Bereiche der Flächenelemente schneller gebleicht werden als tiefer gelegene, substratnahe Bereiche. Nach einer Zeit t_1 , zu der das Flächenelement 11 schon zu ca. 50% gebleicht ist, ist das Flächenelement 12 erst zu einem weit geringeren Prozentsatz gebleicht (Teil (a)). Zu einem späteren Zeitpunkt t_2 , zu dem das Flächenelement 11 fast vollständig gebleicht ist, ist das Flächenelement 12 erst zu ca. 50% gebleicht (Teil (b)). Die beiden Flächenelemente zeigen somit bei gleichen Belichtungsbedingungen und gleichen Umgebungsbedingungen zwar den selben zeitlich variablen optischen Effekt (nämlich einen verzögerten Farbwechsel von violett nach gelb), dieser erfolgt jedoch in den beiden Flächenelementen mit unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten.

20

Diese räumliche Modulation der Zeitabhängigkeit lässt sich mit dem Intaglio-Druckverfahren besonders gut und gezielt erreichen, da insbesondere der Intaglio-Druck grosse Schichtdicken ermöglicht. Im Ergebnis haben unterschiedlich dicke Flächenelemente des resultierenden Druckerzeugnisses unterschiedliche charakteristische Zeitkonstanten für einen verzögerten Farbwechsel bei Belichtung.

25

Es wurde ausserdem überraschenderweise beobachtet, dass auch die Zeitkonstante für die Relaxation (d.h. für den thermisch induzierten Farbwechsel von gelb zurück nach violett) von der Dicke der Flächenelemente abhängt.

30

Beispiele für die Erzielung unterschiedlicher Zeitabhängigkeiten in unterschiedlichen Flächenelementen

Eine Variation der Zeitabhängigkeit des Farbwechsels kann nicht nur durch eine Variation der Dicke des der Flächenelemente, sondern auch auf verschiedene andere Weisen erzielt werden. Einige derartige Möglichkeiten sind beispielhaft in den Figuren 4-8 illustriert.

- 5 Eine erste Möglichkeit ist in Fig. 4 illustriert. Diese Möglichkeit besteht, wie schon erwähnt, darin, in unterschiedlichen Bereichen des Erzeugnisses Flächenelemente unterschiedlicher Schichtdicke (hier y bzw. $z > y$) vorzusehen.

Eine zweite Möglichkeit ist in Fig. 5 illustriert. Diese Möglichkeit besteht darin,
10 Flächenelemente gleicher Schichtdicke (hier Schichtdicke y), aber unterschiedlicher Breite (hier Breite x bzw. etwas weniger als $x/2$) vorzusehen. Wie die Fig. 5 illustriert, erfolgt der Farbwechsel in den lateralen Randbereichen jedes Flächenelements schneller als in den randfernen, zentralen Bereichen des Flächenelements. Bei Flächenelementen geringerer Breite, wie in der Fig. 5 (b), erfolgt der Farbwechsel daher im Mittel über das gesamte
15 Flächenelement insgesamt schneller als bei Flächenelementen grösserer Breite, wie in der Fig. 5(a). Dieser Effekt macht sich besonders bei schräg einfallendem Licht bemerkbar. Er ist dann besonders ausgeprägt, wenn Breite und Schichtdicke der Flächenelemente ähnlich sind, insbesondere wenn das Verhältnis zwischen Breite und Schichtdicke der Flächenelemente zwischen ca. 0.1 und 10, bevorzugt zwischen 0.2 und 5 liegt. In absoluten
20 Zahlenwerten ausgedrückt, ist der Effekt dann besonders ausgeprägt, wenn die Schichtdicke der Flächenelemente höchstens 50 Mikrometer und die Breite höchstens 500 Mikrometer beträgt.

Die Fig. 6 illustriert, dass Flächenelemente gleicher Abmessungen (hier Breite x ,
25 Schichtdicke $z = 2y$) unterschiedliche Zeitabhängigkeiten des Farbwechselverhaltens zeigen können, indem zumindest in Teilschichten unterschiedliche Formulierungen BR1 bzw. BR2 verwendet werden, wobei sich die Formulierungen in ihren Zeitabhängigkeiten unterscheiden.

30 Wie in der Fig. 7 gezeigt ist, ist es selbstverständlich auch möglich, unterschiedliche Flächenelemente mit unterschiedlicher Schichtdicke (hier Schichtdicke y bzw. z) und zusätzlich auch unterschiedlichen Formulierungen (hier BR1 bzw. BR2) aufzubringen, um die Zeitabhängigkeit des Farbwechsel räumlich zu modulieren.

Eine räumliche Modulation des Farbwechsels kann auch dadurch erreicht werden, dass Flächenelemente mit zwei Schichten aus unterschiedlichen BR-Formulierungen geschaffen werden, wobei sich die Abfolge dieser Schichten zwischen den Flächenelementen unterscheidet (Fig. 8). Wenn z.B. eine Schicht BR2 mit schnellerem Bleichverhalten über einer Schicht BR1 mit langsamerem Bleichverhalten angeordnet ist, wie in der Fig. 8 (a), erscheint der Farbwechsel insgesamt schneller als bei einer umgekehrten Anordnung (Fig. 8 (b), sofern die obere Schicht wenig transluzent ist.

10 „Wandernde“ Zeitabhängigkeit oder Animation

Die Fig. 9 illustriert beispielhaft, wie Flächenelemente, die unterschiedliche charakteristische Zeitkonstanten für den Farbwechsel aufweisen, derartig angeordnet werden können, dass der Eindruck entsteht, dass der Farbwechsel über das Druckerzeugnis hinweg räumlich wandert. Dazu ist in einem ersten Flächenelement 21 eine Schicht einer Formulierung BR2 mit Schichtdicke y aufgetragen. In einem zweiten, angrenzenden Flächenelement 22 ist eine Schicht derselben Formulierung mit einer Schichtdicke $2y$ aufgetragen. In einem dritten, an das zweite Flächenelement 22 angrenzenden Flächenelement 23 ist eine Schicht einer Formulierung BR1 mit einem deutlich langsameren Farbwechselverhalten als die Formulierung BR2 mit einer Schichtdicke y aufgetragen. In einem vierten, an das dritte Flächenelement 23 angrenzenden Flächenelement 24 ist ein zweischichtiger Aufbau aufgetragen, wobei die untere Schicht aus der zweiten Formulierung BR1 und die obere Schicht aus der ersten Formulierung BR2 besteht und jede dieser Schichten die Schichtdicke y aufweist. In einem fünften, an das dritte Flächenelement 24 angrenzenden Flächenelement 25 sind zwei Schichten der Dicke y aus der ersten Formulierung BR 1 aufgetragen. Insgesamt tritt so im ersten Flächenelement 21 der Farbwechsel am schnellsten und im fünften Flächenelement 25 der Farbwechsel am langsamsten auf, wobei sich die charakteristische Zeitkonstante vom ersten bis zum fünften Flächenelement laufend vergrößert. Bei Belichtung erfolgt der Farbwechsel dadurch zuerst im ersten Flächenelement 21, dann im zweiten Flächenelement 22 usw., bis er schliesslich zuletzt im fünften Flächenelement 25 erfolgt. Insgesamt entsteht so der Eindruck, als würde der Farbwechsel vom ersten zum fünften Flächenelement hin wandern. Dabei ist es nicht nötig, dass die Flächenelemente

unmittelbar aneinander angrenzen; es genügt, dass die Flächenelemente entlang einer (geraden oder gekrümmten) Linie angeordnet sind. Eine im Offsetdruck vergleichbare Änderung von Farbübergängen zwischen zwei definierten Druckfarben ist unter dem Begriff Irisdruck üblich.

5

Der entstehende Effekt ist in der Fig. 19 illustriert. Dort ist schematisch das Ergebnis eines hypothetischen Bleichvorgangs für einen BR-haltigen Farbauftrag mit Bereichen a, b, c, d und e mit unterschiedlichen Zeitkonstanten illustriert. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten können insbesondere dadurch erreicht werden, dass in den genannten

10 Bereichen der Farbauftrag mit unterschiedlicher Schichtdicke erfolgt. Beispielhaft kann die Schichtdicke wie folgt gewählt sein: Im Bereich a liegt insgesamt eine erste Schichtdicke D vor; im Bereich b die doppelte Schichtdicke $2D$, im Bereich c die dreifache Schichtdicke $3D$, im Bereich d die vierfache Schichtdicke $4D$, und im Bereich e die fünffache Schichtdicke $5D$. Es gibt aber auch andere Möglichkeiten, die Zeitkonstanten

15 unterschiedlich einzustellen, wie dies im Zusammenhang mit der Fig. 9 beispielhaft erläutert wurde. Die obere Hälfte (Bereich x) des Farbauftrags ist während des Bleichens abgedeckt und bleibt als Referenz unbeeinflusst. Die untere Hälfte wird Licht mit homogener Beleuchtungsstärke gebleicht. Fig. 19(a) zeigt den Farbauftrag vor Beginn des Bleichvorgangs, Figuren 19(b)-19(g) zeigen den Farbauftrag nach einer, zwei, drei usw.

20 Zeiteinheiten, und Fig. 19(h) zeigt den Farbauftrag nach vollständiger Bleichung. Die Dichte der Schraffurlinien zeigt die Schichtdicke an, die Dichte von Punkten zeigt die Intensität der Violettfärbung des betreffenden Bereichs an. Der Bereich a mit einfacher Schichtdicke ist zuerst vollständig gebleicht (Fig. 19(e)), gefolgt vom Bereich b mit doppelter Schichtdicke (Fig. 19(f)), vom Bereich c mit dreifacher Schichtdicke (Fig.

25 19(g)), und schliesslich von den Bereichen noch grösserer Schichtdicke (Fig. 19(h)).

Durch geeignete Anordnung derartiger Flächenelemente mit unterschiedlichen Zeitkonstanten können auch bewegte Bilder (Animationen) erzeugt werden.

30 Beispiele für Schichtaufbauten

Verschiedene Möglichkeiten, durch verschiedene Schichtdicken und Schichtaufbauten eine räumliche Modulation der Zeitabhängigkeit zu erreichen und gezielt einzustellen, sind in

den Figuren 10-18 beispielhaft illustriert.

In der Fig. 10(a) sind drei unterschiedlich dicke Flächenelemente einer BR-haltigen Druckfarbe 32 auf ein Substrat 31 aufgebracht. Diese drei Flächenelemente zeigen, wie vorstehend erläutert, eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit in ihrem Bleichverhalten und ggfs. auch im Relaxationsverhalten. In der Fig. 10(b) ist auf das Substrat zusätzlich ein Primer 33 aufgebracht. Dieser kann z.B. dazu dienen, die Haftung der BR-Druckfarbe auf dem Substrat zu verbessern oder die Oberflächenbeschaffenheit (Oberflächenrauigkeit usw.) des Substrats zu verbessern. Manche Primer wechselwirken darüber hinaus aber auch mit der PM in der BR-Druckfarbe und beeinflussen dadurch das Bleichverhalten und/oder das Relaxationsverhalten in der Nähe der Grenzfläche zwischen Primer und Druckfarbe. Dadurch werden Unterschiede im Bleich- und/oder Relaxationsverhalten zwischen den unterschiedlich dicken Flächenelementen noch verstärkt. Insbesondere kann der Primer die Protonenverfügbarkeit für das BR beeinflussen.

15

In der Fig. 11(a) ist eine erste Schicht aus der BR-haltigen Druckfarbe 32 auf ein Substrat 31 aufgetragen. Auf diese Schicht ist teilflächig eine weitere Schicht derselben Druckfarbe 32 aufgetragen. In den zweischichtigen Bereichen wird ein anderes (langsames) Farbwechselverhalten beobachtet als in den einschichtigen Bereichen. Durch Verwendung eines geeigneten Primers 33 (Fig. 11(b)) zwischen Substrat und Druckfarbe kann dieser Effekt noch verstärkt werden.

20

In der Fig. 12(a) sind ist eine Schicht aus einer BR-haltigen Druckfarbe 32 auf ein Substrat 31 aufgetragen. Diese Schicht ist teilflächig mit einer teiltransparenten Deckschicht 34, z.B. einer Lackschicht, abgedeckt. Die abgedeckten Bereiche zeigen ein anderes (langsames) Farbwechselverhalten als die einschichtigen Bereiche. Wiederum kann zwischen Substrat 31 und Druckfarbe 32 ein Primer 33 vorgesehen werden (Fig. 12(b)).

25

In der Fig. 13(a) sind auf verschiedenen Flächenbereichen eines Substrats 31 unterschiedliche Primer 33, 33' aufgetragen, auf welche wiederum eine BR-haltige Druckfarbe 32 aufgetragen ist. Wie oben schon ausgeführt wurde, können die Primer 33, 33' die Protonenverfügbarkeit des BR unterschiedlich stark beeinflussen und dadurch die Kinetik des Farbwechsels verändern. In der Fig. 13(b) ist auf die Druckfarbe 32 ausserdem

30

teilflächlich eine teiltransparente Deckschicht aufgebracht, die das Farbwechselverhalten zusätzlich moduliert.

5 In der Fig. 14(a) ist ein Substrat 31 mit einer Schicht eines Primers 33 versehen. Auf diesen sind in unterschiedlichen Flächenbereichen Druckfarben 32, 32' aufgetragen, die unterschiedliche Formulierungen einer PM enthalten. Hierdurch resultieren unterschiedliche Zeitabhängigkeiten in diesen Teilbereichen. In der Fig. 14(b) ist auf die beiden Druckfarbenbereiche ausserdem teilflächlich eine teiltransparente Deckschicht 34 aufgebracht, die das Farbwechselverhalten zusätzlich moduliert.

10

Die Fig. 15 illustriert verschiedene Konfigurationen eines Schichtaufbaus, bei dem auf einem Substrat 31 eine Funktionsschicht 35 aufgetragen ist, die dazu dient, gezielt die Kinetik des Farbwechsels der PM in einer benachbarten, PM-haltigen Schicht durch Modulation der Protonenverfügbarkeit zu beeinflussen. Auf diese Funktionsschicht 35 ist 15 eine Schicht einer BR-haltigen Druckfarbe 32 aufgetragen (Teil (a)). Diese kann optional mit einer Deckschicht 34 versehen sein (Teil (b)). Die Funktionsschicht 35, die Druckfarbe 32 und die Deckschicht 34 können auch nur teilweise überlappen (Teile (c)-(f)). Auf diese Weise können mit nur einer einzigen BR-haltigen Druckfarbe (also einer einzigen Formulierung der PM) gezielt Flächenelemente mit unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten 20 hergestellt werden.

Die Fig. 16 illustriert in ihren Teilen (a)-(d) einige Beispiele eines Schichtaufbaus gemäss Fig. 15, bei dem aber zusätzlich zwischen dem Substrat 31 und der Funktionsschicht 35 ein Primer 33 vorhanden ist.

25

Die Fig. 17 zeigt verschiedene Konfigurationen, bei denen eine Schicht aus einer BR-haltigen Druckfarbe 32 beidseitig vollflächlich (Teile (a), (e) und (j)) oder teilflächlich (Teile (b)-(d), (f)-(h) und (k)-(n)) zwischen Funktionsschichten 35, 25' angeordnet ist, um die Kinetik des Farbwechsels des BR zu modulieren. Zusätzlich kann vollflächlich oder 30 teilflächlich eine Deckschicht 34 (Teile (e)-(g)) oder ein Primer 33 (Teile (j)-(k)) vorhanden sein.

Die Fig. 18 zeigt Schichtaufbauten, bei denen die folgende Schichtabfolge vorliegt, wobei

sich die Schichten nur teilweise zu überlappen brauchen: Substrat 31 – Primer 33 – Funktionsschicht 35 – Druckfarbe 32 – zweite Funktionsschicht 35' – Deckschicht 34.

Herstellung einer BR-haltigen Druckfarbe

5

Bacteriorhodopsin

Der Proteinanteil von BR besteht aus 248 Aminosäuren. Diese bilden in der Zellmembran eine Pore in Form von sieben transmembranen alpha-Helices. In dieser Pore befindet sich ein an das Protein gebundenes Retinalmolekül, welches als Chromophor fungiert. BR bildet in der Zellmembran hexagonale, zweidimensionale kristalline Bereiche mit einer Dicke von ca. 5 Nanometern und einer Seitenlänge von bis zu 5 Mikrometern aus, wobei sich jeweils drei BR-Proteine zu einem Trimer zusammenlagern. Ein Membranfragment, das derartige kristalline Bereiche enthält, wird als Purpurmembra (PM) bezeichnet. Die Einbettung des BR in die Purpurmembra führt zu einer bemerkenswerten Stabilität des Proteins gegenüber physikalisch-chemischen Einflüssen. So bleiben Farbe und photochemische Aktivität der PM auch in Gegenwart von Sauerstoff sowie im trockenen Zustand erhalten.

BR wirkt in der Purpurmembra als lichtgetriebene Protonenpumpe. Dabei durchläuft es einen Zyklus von mehreren, spektroskopisch unterscheidbaren Zuständen. Diese Abfolge von Zuständen wird als Photozyklus bezeichnet. Zwei besonders charakteristische Zustände im Photozyklus sind der sogenannte B-Zustand, in dem das BR seine charakteristische rot-violette Färbung zeigt (Absorptionsmaximum bei ca. 570 nm), sowie der M-Zustand, in dem das BR eine gelbe Färbung annimmt (Absorptionsmaximum bei 410 nm). Der Farbwechsel vom B-Zustand in den M-Zustand kann durch Belichtung mit weißem oder grünem Licht bewirkt werden („Bleichen“), während die Rückkehr vom M-Zustand in den B-Zustand entweder auf thermischem Wege (Relaxation) oder photochemisch durch Belichtung mit blauem Licht erfolgt.

30

Beeinflussung der Kinetik durch die „externe“ Protonenverfügbarkeit

Die Kinetik des Photozyklus kann auf verschiedene Weisen beeinflusst werden. Wenn die

PM in einem wässrigen Medium vorliegt, lässt sich die Kinetik z.B. durch den pH-Wert beeinflussen. Wenn die PM dagegen z.B. als Schicht auf einem Substrat vorliegt, kann die Kinetik durch die Protonenverfügbarkeit der Schicht beeinflusst werden. Die Protonenverfügbarkeit tritt an die Stelle des pH, da der pH bekanntermaßen nur für
5 verdünnte wässrige Lösungen und nicht für getrocknete Schichten definiert ist. Allgemeiner ausgedrückt, lässt sich die Kinetik des Photozyklus durch die „externe“ Protonenverfügbarkeit in der Umgebung der PM verändern. Dazu ist es möglich, einer PM-Zubereitung Hilfsstoffe zuzusetzen, die Wasser binden, die den pH-Wert in der Zubereitung einstellen oder beeinflussen, oder die auf andere Weise die externe
10 Protonenverfügbarkeit verändern. Geeignete Hilfsstoffe sind z.B. Glycerin, Acetate oder Verbindungen, die primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten, z.B. Aminosäuren, insbesondere Arginin, oder allgemein auch andere hygroskopische oder protonenfreisetzende oder protonenbindende Stoffe (Brønsted-Säuren bzw. -Basen) sowie Puffersysteme, die geeignete Kombinationen aus Säuren und Basen darstellen.

15

Beeinflussung der Kinetik durch Bildung von BR-Varianten

Es sind verschiedene Mutationen in der Aminosäuresequenz des Proteinanteils bekannt, die die Kinetik gegenüber dem Wildtyp stark verlangsamen, indem die „interne“
20 Protonenverfügbarkeit innerhalb der Pore moduliert wird. Dadurch können sowohl die charakteristische Zeitkonstante für den Übergang vom B-Zustand in den M-Zustand bei Belichtung (d.h. die Zeitkonstante zum „Bleichen“) als auch die charakteristische Zeitkonstante für die thermisch getriebene Relaxation vom M-Zustand in den B-Zustand (d.h. die „Relaxationszeit“) bei Normalbedingungen (Raumtemperatur 20 °C, pH 7) in
25 einen Bereich gebracht werden, in dem die zeitliche Komponente des Farbumschlags mit dem blossen Auge beobachtet werden kann (also in den Bereich von ca. 0.5 sec bis ca. 30 sec). Besonders gut erforschte Mutanten mit verlängerten Zeitkonstanten sind z.B. die Mutante D96N, bei der die thermische (nicht Licht-induzierte, im Dunklen ablaufende) Rückkehr in den violetten B-Zustand bei Normalbedingungen ca. 20 sec beträgt, oder die
30 Mutante D85,96N, bei welcher der bei D96N beobachtete Effekt der Dunkeladaption nicht auftritt und stets ein unveränderlicher Teil der BR-Moleküle am Photozyklus teilnehmen. Für viele praktische Anwendungen sind D96N und D85,96N als gleichwertig anzusehen, da sich der weitere Photozyklus beider Mutanten, abgesehen vom unterschiedlichen

Verhalten in Bezug auf die Dunkeladaption, nicht unterscheidet.

Auch durch eine Veränderung des BR auf andere Weise als durch Mutation kann die Kinetik verändert werden, z.B. durch den Einbau künstlicher oder modifizierter Aminosäuren oder Aminosäureanaloga in die Peptidsequenz, oder durch eine chemische Modifizierung des Retinals. Der Begriff „BR-Variante“ oder „Variante eines Bacteriorhodopsin“ soll daher im Folgenden derart verstanden werden, dass er sowohl Mutanten als auch auf andere Weise veränderte BR-Moleküle umfasst.

10 Applikation von PM-Zubereitungen durch Druckverfahren

Es sind PM-Zubereitungen bekannt geworden, die durch Druckverfahren applizierbar sind, z.B. durch Siebdruck- oder Tiefdruckverfahren, so z.B. aus der WO 00/59731. Dazu ist es bekannt, ein sogenanntes „schaltendes Pulver“ herzustellen, das dann zu Druckfarben weiterverarbeitet werden kann (s.u.).

Um das BR vollständig vor chemischen Veränderungen zu schützen, ist es bekannt, das „schaltende Pulver“ weiter in Mikrokapseln einzubetten (siehe z.B. WO-A-2010/124908) oder PM-Fragmente in Hybridmaterialien einzuschliessen (siehe z.B. WO-A-2008/092628). Hierbei ist die PM weitgehend vollständig vor äusseren Einflüssen geschützt.

Auch wurde ein Verfahren bekannt, bei welchem BR in der PM in einem biomimetischen Prozess mit einer dünnen Schicht aus Wasserglas beschichtet wird (A. Schönafinger, S. Müller, F. Noll, N. Hampp, Bioinspired nanoencapsulation of purple membranes, Soft Matter, 2008, 4, 1249-1254). Dazu wird zunächst in einem ersten Schritt ausschliesslich auf der geladenen Oberfläche ein Polyelektrolyt (Polyethylenimin) adsorbiert, und anschliessend in einem zweiten Schritt auf diesem Polyelektrolyt unter Zuhilfenahme von TEOS eine Wasserglasschicht aufgebaut. Die dabei gebildeten Systeme verfügen auf der geladenen Oberfläche über eine Schicht aus Wasserglas oder einer organisch modifizierten Kieselsäure (Ormocer). Diese Schicht schützt das Bacteriorhodopsin in der Purpurmembran vor dem schädigenden Einfluss von organischen Lösungsmitteln, das Wasserglas oder einer in entsprechender Weise eingebrachten organisch modifizierten

Kieselsäure (Ormocer) ist aber nicht völlig undurchlässig. Es lässt insbesondere kleine Ionen, insbesondere Protonen und Hydroxid-Ionen, durch. Das BR reagiert also nach wie vor auf Änderungen im pH-Wert der Umgebung.

5 Schaltendes Pulver

Ein BR-haltiges Farbwechselfigment kann in einem wie folgt beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Bacteriorhodopsin wird in Form von Bacteriorhodopsin/Purpormembran-Patches in einem wässrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers suspendiert. Diese Suspension wird zu einem Pulver sprühgetrocknet oder in einem aliphatischen Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck und nachfolgendem Lösemittelentzug (z.B. Wasserentzug) zu einem Pulver getrocknet. Dadurch wird gewissermassen eine Vorläuferkapsel erzeugt, in welcher das System Bacteriorhodopsin/Purpormembran in einem für dessen optische Aktivität geeigneten pH-Bereich fixiert wird. Die Außenhaut dieser Vorläuferkapsel kann nach wie vor in Wasser aufgelöst werden und erlaubt den Durchtritt kleiner Ionen, insbesondere von Oxonium- und Hydroxid-Ionen. Das Pulver aus diesen Vorläuferkapseln wird auch als „schaltendes Pulver“ bezeichnet, weil dieses Pulver bereits stabilisierte optische Eigenschaften von Bacteriorhodopsin aufweist. Es kann über längere Zeit stabil gelagert werden.

Das Bacteriorhodopsin kann bei der Herstellung des schaltenden Pulvers in einem Puffersystem suspendiert werden, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Phosphatpuffer, TRIS/HCl, Ammoniakpuffer, Kohlensäure/Hydrogencarbonat System, Diglycin, Bicin, HEPPS, HEPES, HEPBS, TAPS, AMPD oder eine Kombination solcher Systeme, vorzugsweise in einer Konzentration von weniger als 0.03M, insbesondere bevorzugt in einer Konzentration von weniger als 0.02M.

Das Bacteriorhodopsin kann im schaltenden Pulver in Anwesenheit eines Feuchthaltemittels vorliegen, wobei es sich dabei vorzugsweise um eine Mischung aus Kalium-Salz, bevorzugt Pottasche, mit einem Zucker oder Zuckeralkohol-basierten Feuchthaltemittel handelt, insbesondere vorzugsweise um eine Mischung aus Pottasche mit Xylit und/oder Sorbit, ganz besonders bevorzugt im Verhältnis 1:2-2:1.

Vorzugsweise liegt das Bacteriorhodopsin in Form von Bacteriorhodopsin/Purpurchromophor-Patches im Wasser zurückhaltenden Polymer in einem Anteil von 5 bis 30 Gewichtsprozent, bevorzugt 10 bis 20 Gewichtsprozent vor, wobei es sich vorzugsweise beim wasserzurückhaltenden Polymer um ein System ausgewählt aus folgender Gruppe handelt: Gelatine, Polyethylenglykol, Acrylsäure-Natriumacrylat-Copolymer, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polysacchariden, Gummiarabicum, derivatisierte Zellulose, Glycogen, Stärke, Zuckeralkoholen, derivatisiertes Chitin, Xanthan, Pektine, Guar, Johannisbrotkernmehl, Carrageen, Superabsorber, Zeolithe sowie Kombinationen respektive Mischungen von solchen wasserzurückhaltenden Polymeren.

Vollständige Kapselung

Wenn eine chemische Beeinflussung der PM durch die Umgebung, insbesondere durch benachbarte Schichten, nicht erwünscht ist, kann die PM insbesondere in Mikrokapselform vorliegen, wie es in der WO 2010/124908 A1 beschrieben ist.

Insbesondere kann es sich mit anderen Worten um ein Pigment auf Basis von optisch schaltbarem Bacteriorhodopsin enthaltenden Mikrokapselform mit einem Durchmesser von weniger als 50 μm handeln, bevorzugt mit einem Durchmesser weniger als 10 μm , mit einer Umhüllungsschicht, welche das Bacteriorhodopsin vor schädigenden Umwelteinflüssen unter gleichzeitigem Funktionserhalt schützt. Dabei ist das Bacteriorhodopsin bevorzugtermaßen in Form von PM/BR-Patches in einem wässrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers eingebettet und diese innere Kapsel ist mit einer für Licht im sichtbaren Bereich im wesentlichen vollständig durchlässigen Ummantelung aus einem Polymer und/oder einem langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoff und/oder einer langkettigen gesättigten Fettsäure, bevorzugt einem Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von im Bereich von 45 °C - 65 °C und/oder einem Carnaubawachs mit einem Schmelzbereich von 70 °C - 90 °C, versehen.

Dabei schützt die Umhüllungsschicht nicht nur vor organischen Lösungsmitteln und Tensiden, sondern auch gewissermaßen vor dem pH-Wert bzw. der Protonenverfügbarkeit

der Umgebung. Mit anderen Worten liegt in der Mikrokapsel ein definierter pH-Wert vor, welcher durch den pH-Wert der Umgebung der Mikrokapsel im wesentlichen nicht beeinflusst wird. So kann sichergestellt werden, dass unabhängig vom pH-Wert der Umgebung die Mikrokapsel respektive das darin eingeschlossene
5 Bacteriorhodopsin/Purpormembran-System die gewünschten optischen Eigenschaften aufweist. Die Mikrokapseln können auch als Pigmente oder Farbkörper bezeichnet werden.

Formulierungen für BR-haltige Druckfarben

10 Bevorzugt handelt es sich bei der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung um eine Formulierung auf Basis eines wasserverdünnbaren, acrylischen Bindemittel-Systems, und/oder auf Basis durch eine Polymerisation härtbaren Bindemittels, insbesondere auf Basis eines thermisch oder mit UV-Licht initiierten radikalisch härtenden Bindemittels oder auf Basis eines Alkydharz-Bindemittels,
15 bevorzugt lösungsmittelfreiem Langöl-Alkydharz, dessen Polymerisation mit Luftsauerstoff angestossen wird. Optional können ein Rheologie-Additiv, ein Tensid und/oder ein Dispergiermittels zugesetzt sein. Ausserdem können der Formulierung Zusätze beigefügt werden, um nach dem Auftrag eine benachbarte Retinalprotein-haltige Farbschicht zu beeinflussen. Dies kann durch Einstellung des pH-Werts in der
20 Formulierung geschehen, oder durch Zusatz von Mitteln wie hygroskopischen Stoffen.

Generell hat die Formulierung vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 0,01 bis 100 Pa s. Die angegebenen Viskositätswerte beziehen sich auf eine Temperatur von 20 °C. Bevorzugter massen wird die Viskosität für das jeweilige verwendete Druckverfahren
25 eingestellt, bevorzugter massen für Flexo-Druck im Bereich von 0,05 - 0,5 Pa s, für Offset (Flachdruck) im Bereich von 40 - 100 Pa s, für Tiefdruck im Bereich von 0,05 - 0,2 Pa s, für Siebdruck im Bereich von 0,5-2, bevorzugt im Bereich von 1 Pa s, und für Inkjet-Druck im Bereich von 0.01 bis 0.05 Pa s.

30 Bevorzugter hat die Formulierung zudem eine Oberflächenspannung von weniger als 40 mN/m.

Generell liegt vorzugsweise das Farbwechselfigment in einem Gewichtsanteil im Bereich

von 1-67 Gewicht-%, insbesondere vorzugsweise im Bereich von 10-55 Gewicht-% in der Formulierung vor.

5 Geeignete Bindemittel-Systeme sind in der üblichen, dem Fachmann bekannten Weise aufgebaut.

Formulierungen für Funktionsschichten

10 Formulierungen für Funktionsschichten zur Beeinflussung BR-enthaltender Farbschichten können in derselben Weise wie die eigentlichen Druckfarben hergestellt werden, insbesondere auf Basis eines wasserverdünnbaren, acrylischen Bindemittel-Systems, und/oder auf Basis eines radikalisch härtenden Bindemittels, insbesondere auf Basis eines UV-initiiert, radikalisch-UV-härtenden Bindemittels sowie auf Basis eines Alkydharz-Bindemittels (bevorzugt Langöl-Alkyd), optional eines Rheologie-Additivs, optional eines
15 Tensids und/oder optional eines Dispergiermittels. Dabei können der Formulierung Zusätze beigefügt werden, um nach dem Auftrag eine benachbarte Retinalprotein-haltige Farbschicht zu beeinflussen. Dies kann durch Einstellung des pH-Werts in der Formulierung geschehen, oder durch Zusatz von feuchtigkeitbeeinflussenden Mitteln wie hygroskopischen Stoffen.

20 Als Stoffe, die den pH-Wert in der Formulierung beeinflussen, seien nicht erschöpfend genannt: Puffersysteme wie TRIS/HCl (mit TRIS: Tris(hydroxymethyl)-aminomethan), die ampholyten Puffer HEPES (4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinethanesulfonsäure), HEPPS (4-(2-Hydroxyethyl)-piperazin-1-propansulfonsäure), MES (Handelsname PUFFERAN™
25 gleich 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure), Aminosäuren oder Na₂HPO₄/NaH₂PO₄ oder Ionenaustauscherharze wie LEWATIT™ (von Lanxess), Dowex™ (von Dow Chemicals) oder Amberlite™ (von Rohm and Haas). Eine ganze Reihe weiterer, den pH beeinflussender Stoffe sind dem Fachmann bekannt und gängiger Stand der Technik. Als Beispiele für hygroskopische Stoffe seien nicht erschöpfend genannt: Lithium- und
30 Kalium-Salze (wie deren Halogenide oder Phosphate), Magnesiumsilikate, Zucker, Zucker-Alkohole (wie Xylit, Sorbit), Polydextrose, Glycerin sowie niedermolekulare oder polymere Glykole (wie 1,2-Propandiol).

Beispiele für wasserverdünnbare, acrylische Bindemittel-Systeme

Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einem Dispergiermittel, Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem eigentlichen Pigment.

5

Filmbildner: rasch trocknende Acrylat-Dispersion, z.B. Acronal LR 8820 (BASF) oder Joncryl 354 (Johnson Polymer) oder verwandte Typen

10 Dispergiermittel / Tenside: Auswahl je nach Einsatzzweck und Druckverfahren, z.B. Dynwet 800 (Byk), Disperbyk 168 (Byk), Disperbyk 182 (Byk), Zonyl FSN (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), Dispers 650 (Tego) oder Dispers 755W (Tego)

Rheologie-Additive: Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

15 Farbkörper: "schaltendes Pulver", weitere neutrale Pigmente und/oder neutrale Farbkörper zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

Beispiele für UV-härtbare Bindemittel:

20 Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einem Reaktivverdünner, einem Radikalstarter, einem Tensid, Rheologieadditiven (optional), Entschäumern (optional) und dem Farbkörper-Pigment.

25 Filmbildner: Aus dem sehr großen denkbaren Angebot von UV-vernetzbaaren Filmbildnern (acrylierte Polyester, Urethane und Epoxyharze) beispielhaft ausgewählt: HEMA-TMDI, diverse Hersteller oder andere Bisphenol A-Derivate

Reaktiv-Verdünner: Beispielhaft und nicht abschließend: HDDA, DPGDA, TPGDA

30 Radikal-Starter: Bewährt hat sich eine Kombination von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (z.B. Darocur 1173 (Ciba)) mit Benzophenon (div. Hersteller) und Acylphosphinoxid-Photoinitiatoren (z.B. Lucirin TPO (BASF))

Tenside: Dynwet-Typen (Byk), Zonyl-Typen (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), SurfynolTypen (AirProducts)

Rheologie-Additive: Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

5

Farbkörper: "schaltendes Pulver", weitere neutrale Pigmente und/oder neutrale Farbkörper zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

Beispiele für ein kationisch-UV-härtbares Bindemittel:

10

Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einer Starter-Kombination, einem Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem Farbkörper-Pigment.

Filmbildner: Bis-Vinylethermonomere oder cycloaliphatische Epoxide in Kombination mit reaktiven Acrylaten wie HEMA-TMDI oder anderen Bisphenol A-Derivaten

15

Starter-Kombinationen: dem Fachmann bekannt ist die Kombination eines kationischen Starters mit radikalisch wirkenden Startern. Die Auswahl kationischen Starter ist recht begrenzt und vom Einzelfall abhängig (Substrat, Maschine, verwendete Strahler).

20

Kationische Starter fallen unter eine der drei folgenden Stoffklassen: Diaryliodonium-Salze, Triarylsulfonium-Salze oder Ferrocenium-Salze, wobei in der hier vorliegenden Anwendung Ferrocenium-Salze weniger bevorzugt sind.

Tenside: Dynwet-Typen (Byk), Zonyl-Typen (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), SurfynolTypen (AirProducts)

25

Rheologie-Additive: Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

Farbkörper: "schaltendes Pulver", weitere neutrale Pigmente und/oder neutrale Farbkörper zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

30

Die Opazität der Schichten wird durch geeignete Additive, wie sie dem Fachmann bekannt und in der graphischen Chemie üblich sind, zwischen halbdurchlässig und vollständig

undurchlässig eingestellt.

Beispiel: Einfluss der Schichtdicke auf die Relaxationszeit

5 Es wurde ein Druckprodukt angefertigt, indem auf einem gemeinsamen Substrat fünf
gleich dimensionierte Farbstreifen mit unterschiedlichen Schichtaufbauten aufgetragen
wurden. Die Farbstreifen bestanden aus einer einzigen Lage bzw. aus zwei, drei, vier bzw.
fünf Lagen derselben Druckfarbe, die die Variante BR-D96N enthielt. Als Substrat diente
gestrichener Karton. Als Druckfarbe diente eine UV-härtende Formulierung der Firma
10 Actilor. Diese enthielt „schaltendes Pulver“ auf der Basis von BR-D96N. Das „schaltende
Pulver“ lag in einem radikalisch UV-härtendem Bindemittelsystem, auf der Basis von BR-
D96N, eingebettet in einer Matrix aus Polysaccharid und feuchthaltenden sowie den pH
kontrollierbaren Additiven vor. Die Farbe wurde mittels Siebdruck mit 190 Linien/cm
aufgetragen. Jede Schicht wurde durch mit in der Drucktechnik üblichem UV-Licht aus
15 einem Mitteldruck-Hg-Strahler in Form eines UV-Bandrockners mit einer
Strahlungsenergie von 450 mJ/cm^2 verfestigt („getrocknet“), bevor die jeweils nächste
Schicht aufgetragen wurde. Das aufgetragene Volumen pro Flächeneinheit betrug für jede
einzelne Schicht $5 \text{ cm}^3/\text{m}^2$, entsprechend einer durchschnittlichen Schichtdicke von ca. 20
Mikrometer pro Schicht (Wert geschätzt).

20 Das Druckprodukt wurde zunächst durch intensive Belichtung mit einer handelsüblichen
Glühlampe über eine Stunde konditioniert. Dabei wurde ein Teil des Druckprodukts
lichtdicht abgedeckt. Unmittelbar nach dem Ende der Belichtung hatte die Druckfarbe im
frei liegenden Teil des Druckprodukts die charakteristische Gelbfärbung des M-Zustands
25 angenommen, während der abgedeckte Teil die charakteristische violette Färbung des
Grundzustands zeigte. Es wurde nun bei schwachem, diffusem Licht (Tageslicht bei
bedecktem Himmel) die Relaxation des freiliegenden Teils beobachtet, indem der
Farbkontrast zwischen dem belichteten Teil und dem freiliegenden Teil in jedem der fünf
Streifen in regelmäßigen Zeitabständen visuell beurteilt wurde. Dabei wurde beobachtet,
30 dass der Farbkontrast zwischen dem belichteten und dem freiliegenden Teil umso länger
bestehen blieb, je mehr Schichten im entsprechenden Streifen vorhanden waren, was
gleichbedeutend mit einer dickeren Schicht ist.

Beispiel: Beeinflussung der Zeitabhängigkeit über Funktionsschichten

Eine wässrige Acrylat-Dispersion (Neocryl™ A1131 (DSM NeoResins)) wurde mit einem Phosphatpuffer auf einen pH zwischen 7 und 9 eingestellt und mit „schaltendem Pulver“
5 auf der Basis von BR-D96N-PM homogen versetzt, so dass der PM-Gewichtsanteil in der getrockneten Zubereitung ca. 20%ig war.

Diese PM-Zubereitung wurde auf Hadernpapier als Substrat in bekannter Weise aufgebracht und getrocknet.

10

Auf das so beschichtete Substrat wurde eine weitere, weitgehend transparente Schicht aus einer getrockneten wässrigen Acrylat-Suspension (Neocryl™ A1131) aufgebracht. Diese Schicht wurde noch als wässrige Dispersion auf einen pH eingestellt, der von der darunterliegenden, PM-Zubereitung enthaltenden Schicht deutlich abwich.

15

Wenn die darüber gelegte Schicht saurer eingestellt war als die die PM-Zubereitung enthaltende Schicht, wurde die Protonenverfügbarkeit in der PM-Zubereitung erhöht und sowohl der Farbwechsel bei Belichtung als auch die Relaxation beschleunigt. War die darüber gelegte Schicht hingegen alkalischer als die der PM-Zubereitung, resultierte ein
20 verlangsamter Farbwechsel bzw. eine langsamere Relaxation.

Durch Aufbringen unterschiedlich eingestellter Schichten in unterschiedlichen Flächenelementen konnte so die Zeitabhängigkeit des Farbwechsels räumlich moduliert werden.

25

PATENTANSPRÜCHE

1. Erzeugnis, aufweisend:
 - ein Substrat; und
 - einen darauf aufgetragenen Farbauftrag, wobei der Farbauftrag in einem ersten und in einem zweiten Flächenelement jeweils mindestens eine Farbschicht mit einem Retinalprotein, das bei Beleuchtung einen Farbwechsel zeigt, aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass
 - in mindestens einem der Flächenelemente mindestens eine Funktionsschicht vorhanden ist, die die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein im betreffenden Flächenelement verändert, so dass der Farbwechsel des Retinalproteins im ersten und im zweiten Flächenelement eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit und/oder Lichtempfindlichkeit zeigt.
2. Erzeugnis nach Anspruch 1, wobei das erste und das zweite Flächenelement dieselbe Formulierung des Retinalproteins enthalten.
3. Erzeugnis nach Anspruch 2, wobei die Formulierung wie folgt zusammengesetzt ist: Retinalprotein in Pulverform, filmbildendes Bindemittel, bevorzugt auf Acrylat-Basis oder auf Polyurethan-Basis, als physikalisch trocknende oder UV-härtbare Dispersion oder als UV-härtbares 100%-System, Tenside, hygroskopische Additive, saure und/oder alkalische und/oder amphothere Additive in einem Mengenverhältnis, das in wässriger verdünnter Lösung ein Puffersystem bildet, optional weitere Farbstoffe, sowie optional weitere Additive wie Lichtschutzstoffe, Rheologie-Additive und/oder Biostabilisatoren.
4. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Retinalprotein Bacteriorhodopsin oder eine Bacteriorhodopsin-Variante ist.
5. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das erste und das zweite Flächenelement unterschiedliche Dicken oder Anzahlen von Funktionsschichten aufweisen, die die Protonenverfügbarkeit für das

Retinalprotein verändern.

6. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in mindestens einem der Flächenelemente die Funktionsschicht zwischen dem Substrat und der mindestens einen Farbschicht angeordnet ist.
7. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in mindestens einem der Flächenelemente die Funktionsschicht auf der substratabgewandten Seite der mindestens einen Farbschicht angeordnet ist.
8. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in mindestens einem der Flächenelemente eine Funktionsschicht sowohl zwischen dem Substrat und der mindestens einen Farbschicht als auch auf der substratabgewandten Seite der mindestens einen Farbschicht angeordnet ist.
9. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in mindestens einem der Flächenelemente die Funktionsschicht die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein in Abhängigkeit von einer chemischen Umgebung des Erzeugnisses verändert.
10. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Funktionsschicht mindestens einen der folgenden die Protonenverfügbarkeit modulierenden Stoffe enthält: Puffersysteme, insbesondere TRIS/HCl, HEPES, HEPPS, MES und/oder $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$; Aminosäuren; und Ionenaustauscherharze.
11. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Funktionsschicht mindestens einen wasserspeichernden Stoff enthält, bevorzugt ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Salze, die Wasser als Kristallwasser speichern; unmodifizierte oder teilmodifizierte Polyalkohole, insbesondere teilveresterte Polyalkohole; Oligo-Alkohole, insbesondere Zucker und Zuckeralkohole; Polydextrose; Glycerin; niedermolekulare oder polymere Glykole; Superabsorber; Zeolithe; durch saure oder basische Gruppen

modifizierte organische Harze, insbesondere Ionenaustauscher-Harze.

12. Erzeugnis nach Anspruch 11, wobei die Funktionsschicht als Matrix für den wasserspeichernden Stoff einen Filmbildner aufweist, um den wasserspeichernden Stoff zu fixieren, insbesondere ausgewählt aus der folgenden Gruppe: wässrige Acrylat-Dispersionen; wässrige Polyurethan-Dispersionen; UV-härtbare Acrylat-Harze; oxidativ trocknende Alkyd-Harze.

13. Erzeugnis nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 - wobei der Farbwechsel im ersten Flächenelement mit einer ersten Zeitabhängigkeit auftritt,
 - wobei der Farbwechsel im zweiten Flächenelement mit einer zweiten Zeitabhängigkeit auftritt,
 - wobei der Farbauftrag ausserdem mindestens ein drittes Flächenelement aufweist, in dem der Farbwechsel mit einer dritten Zeitabhängigkeit auftritt,
 - wobei die erste Zeitabhängigkeit eine erste charakteristische Zeitkonstante aufweist, wobei die zweite Zeitabhängigkeit eine zweite charakteristische Zeitkonstante aufweist, und wobei die dritte Zeitabhängigkeit eine dritte charakteristische Zeitkonstante aufweist,
 - wobei die dritte charakteristische Zeitkonstante grösser ist als die zweite charakteristische Zeitkonstante und die zweite charakteristische Zeitkonstante grösser ist als die erste charakteristische Zeitkonstante, und
 - wobei das erste, zweite und dritte Flächenelement derart räumlich zueinander angeordnet sind, dass bei Beleuchtung der Eindruck eines räumlich vom ersten über den zweiten zum dritten Bereich hin wandernden Farbwechsels entsteht.

14. Sicherheitsrelevantes Produkt, aufweisend ein Sicherheitselement in Form eines Erzeugnisses nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das sicherheitsrelevante Produkt ausgewählt ist aus der folgenden Liste: Ausweise, Pässe, ID-Karten, Visa, Banknoten, Steuermarken, Briefmarken, Wertpapiere, Tickets, Siegel, Formulare, Etiketten für die Produktidentifikation, Etiketten für die Markenidentifikation, Laminierfolien, Transferfolien.

15. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses, aufweisend:
 - Aufbringen eines Farbauftrags auf ein Substrat, wobei der Farbauftrag in einem ersten und in einem zweiten Flächenelement jeweils mindestens eine Farbschicht mit einem Retinalprotein, das bei Beleuchtung einen Farbwechsel zeigt, aufweist,
 - dadurch gekennzeichnet, dass
 - in mindestens einem der Flächenelemente vor und/oder nach dem Farbauftrag mindestens eine Funktionsschicht aufgebracht wird, die die Protonenverfügbarkeit für das Retinalprotein im betreffenden Flächenelement verändert, so dass der Farbwechsel des Retinalproteins im ersten und im zweiten Flächenelement eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit und/oder Lichtempfindlichkeit zeigt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei im ersten und zweiten Flächenelement dieselbe Formulierung des Retinalproteins aufgebracht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei das Aufbringen des Farbauftrags und/oder der Funktionsschicht mit einem der folgenden Verfahren erfolgt: Tiefdruck, Intagliodruck, Siebdruck, Tintenstrahldruck, Trockenoffset, Flexo-Druck, sowie Buchdruck.

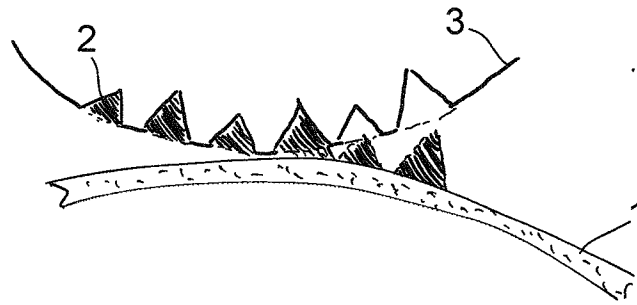


FIG. 1

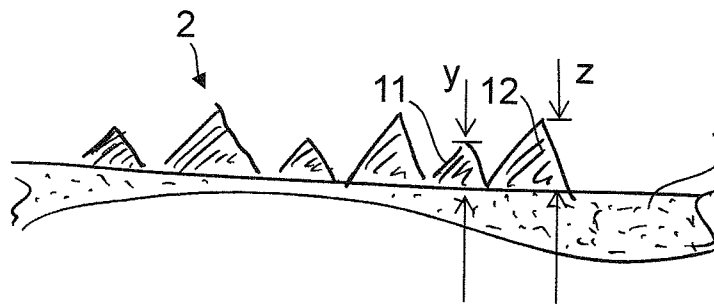


FIG. 2

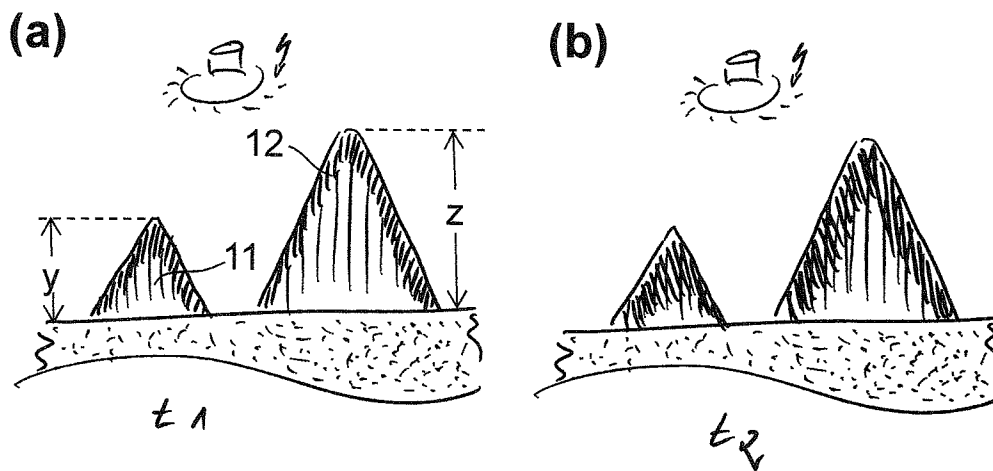


FIG. 3

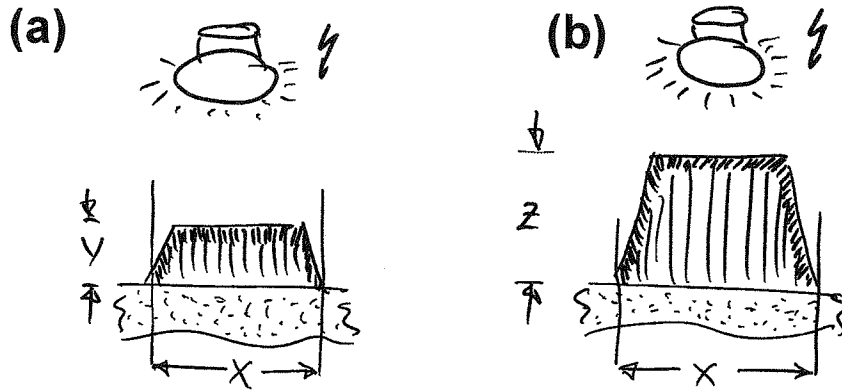


FIG. 4

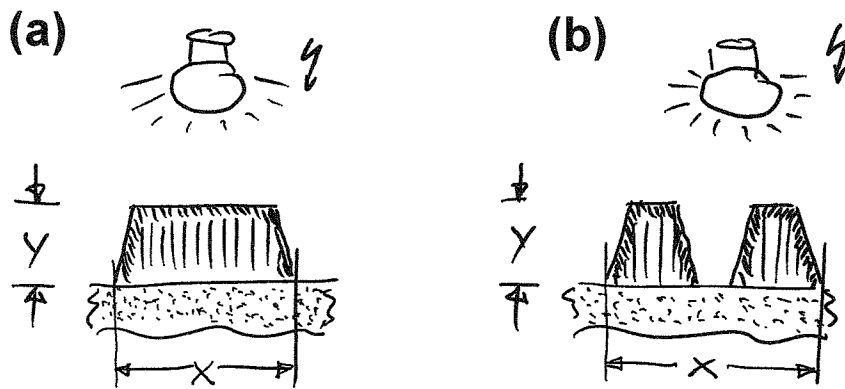


FIG. 5

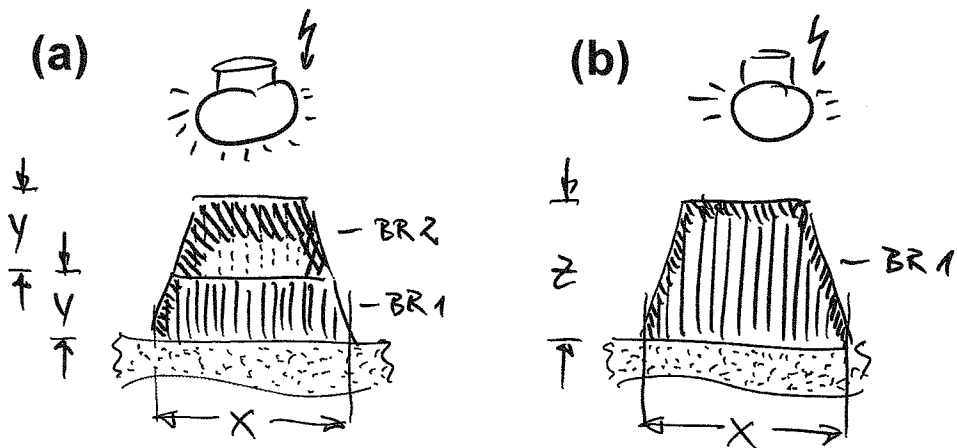


FIG. 6

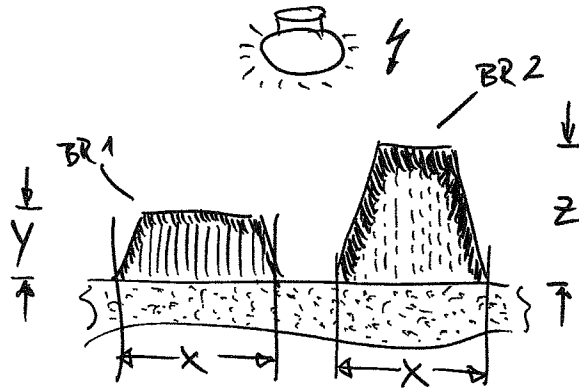


FIG. 7

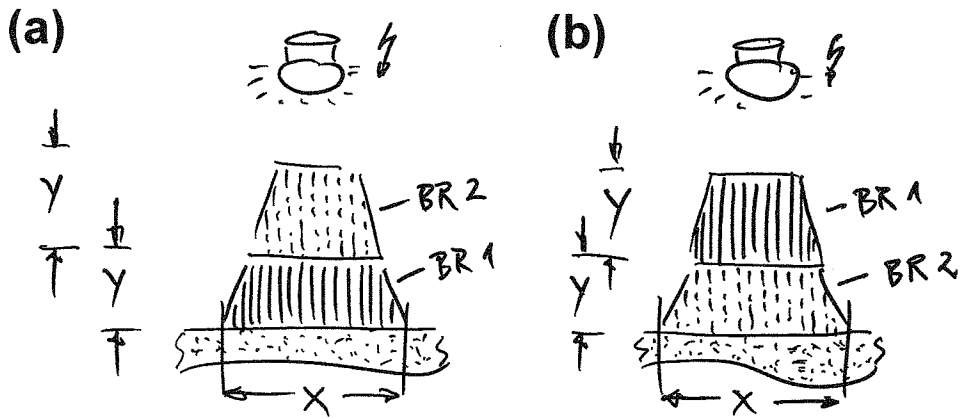


FIG. 8

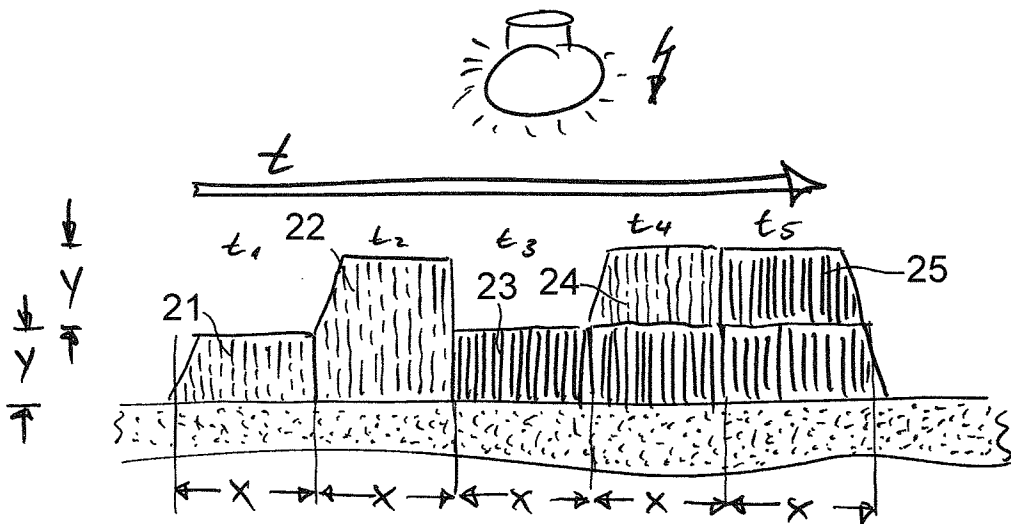
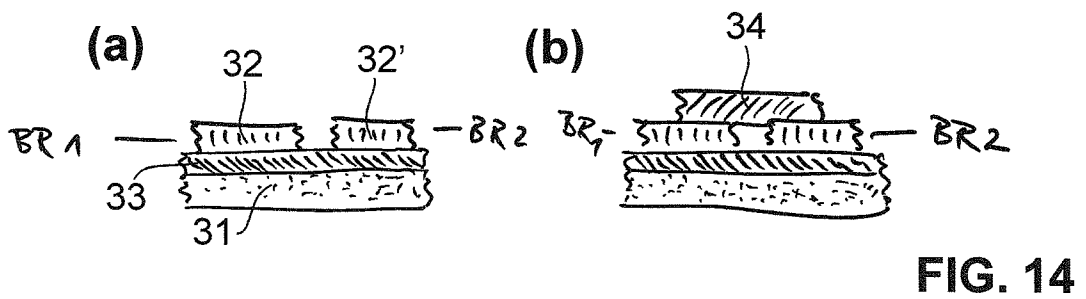
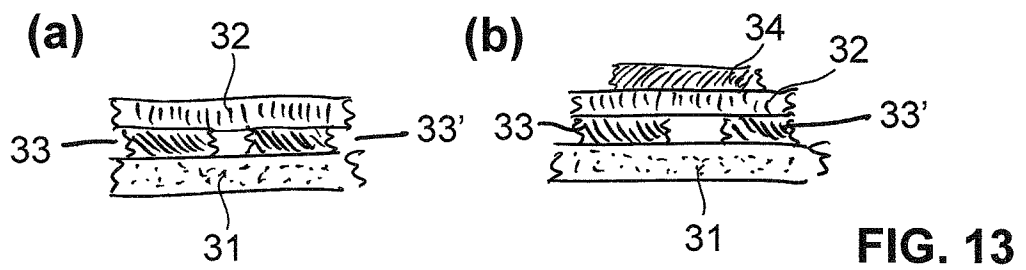
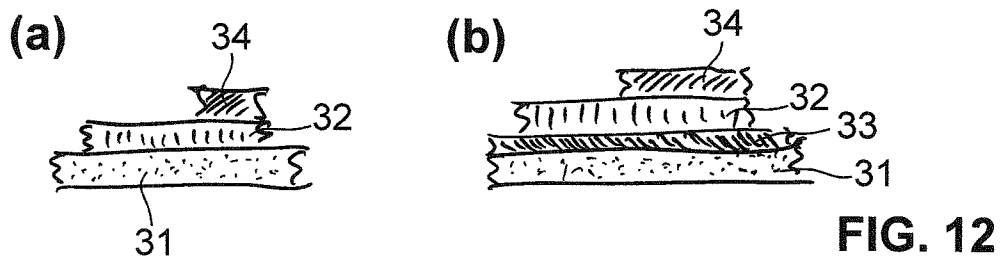
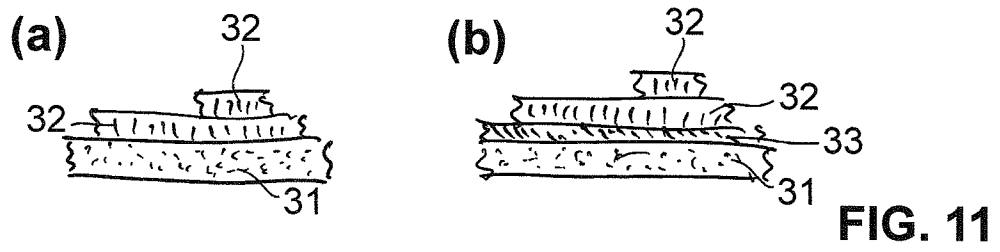
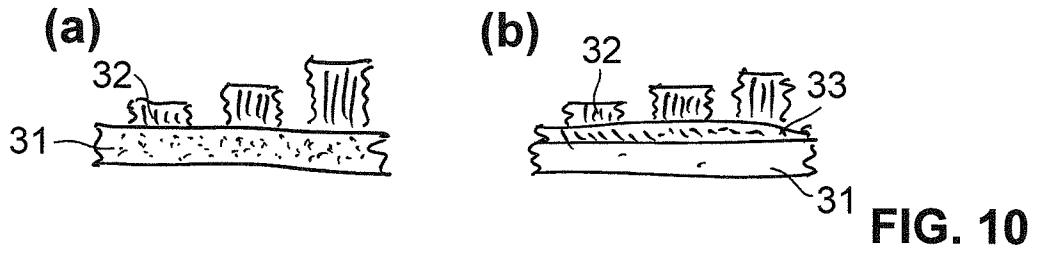


FIG. 9



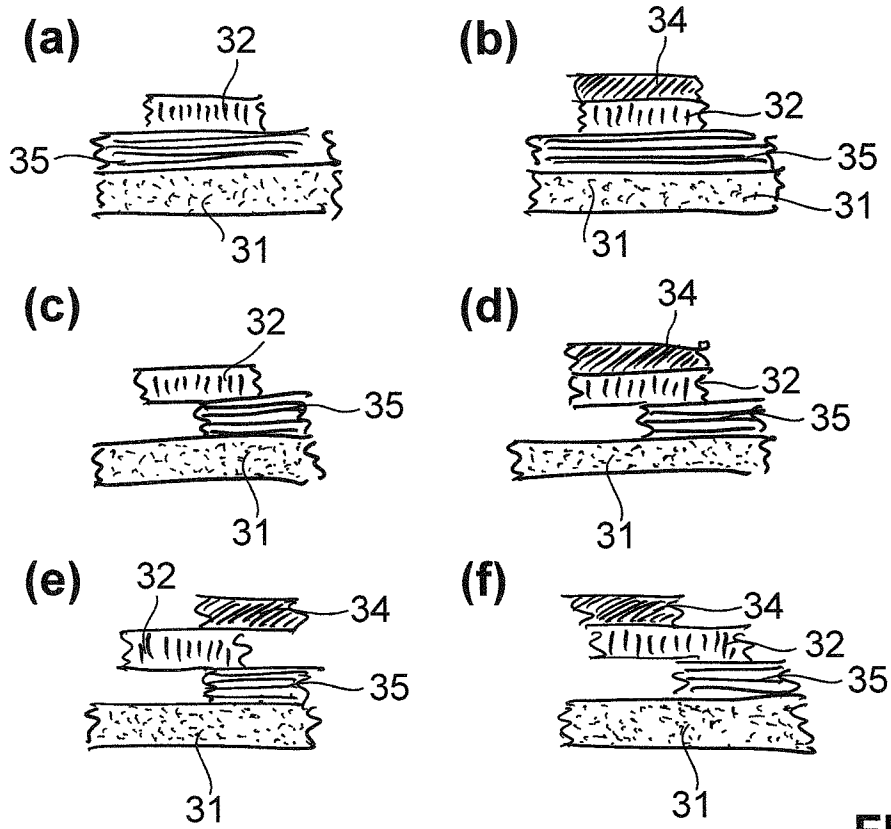


FIG. 15

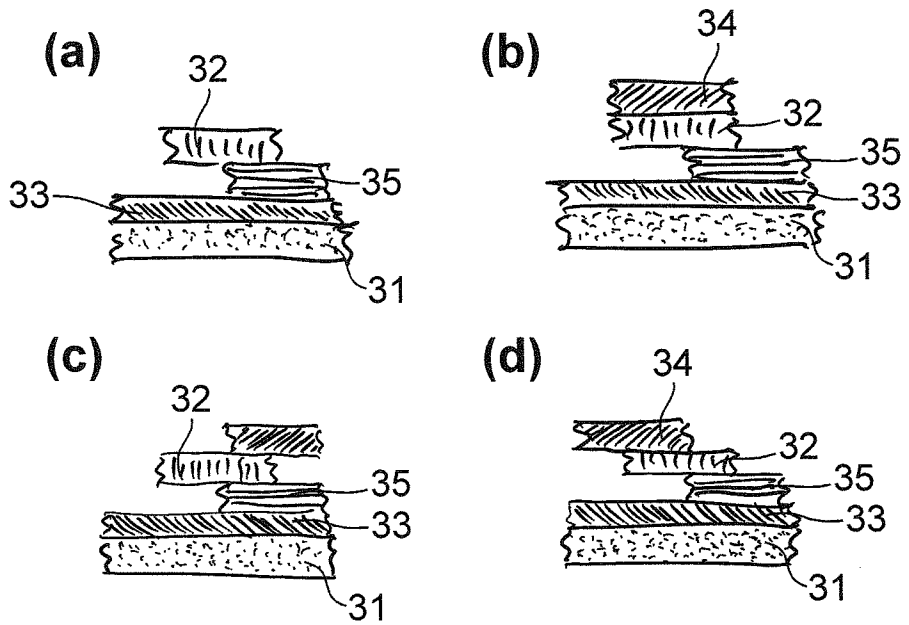


FIG. 16

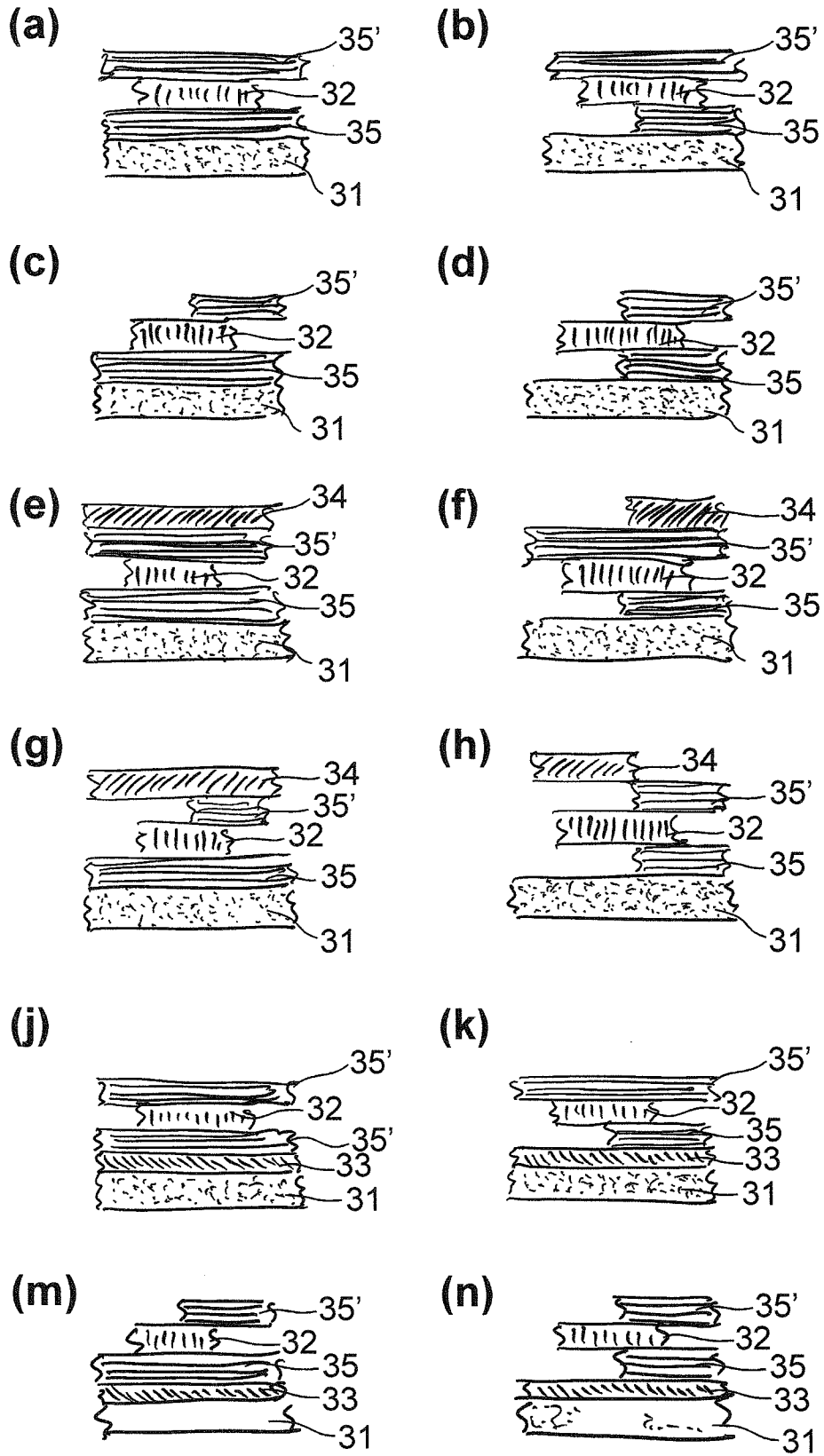


FIG. 17

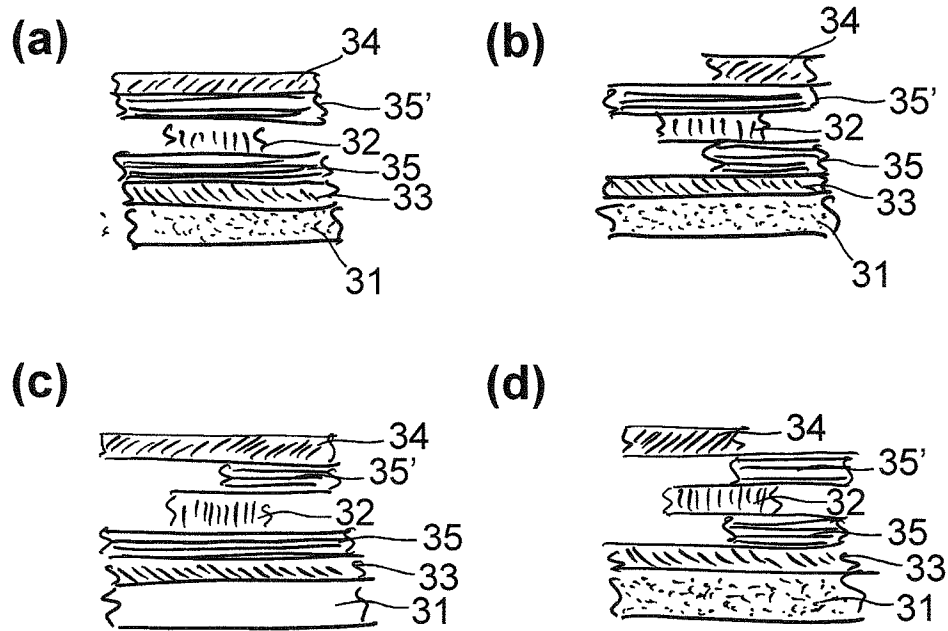


FIG. 18

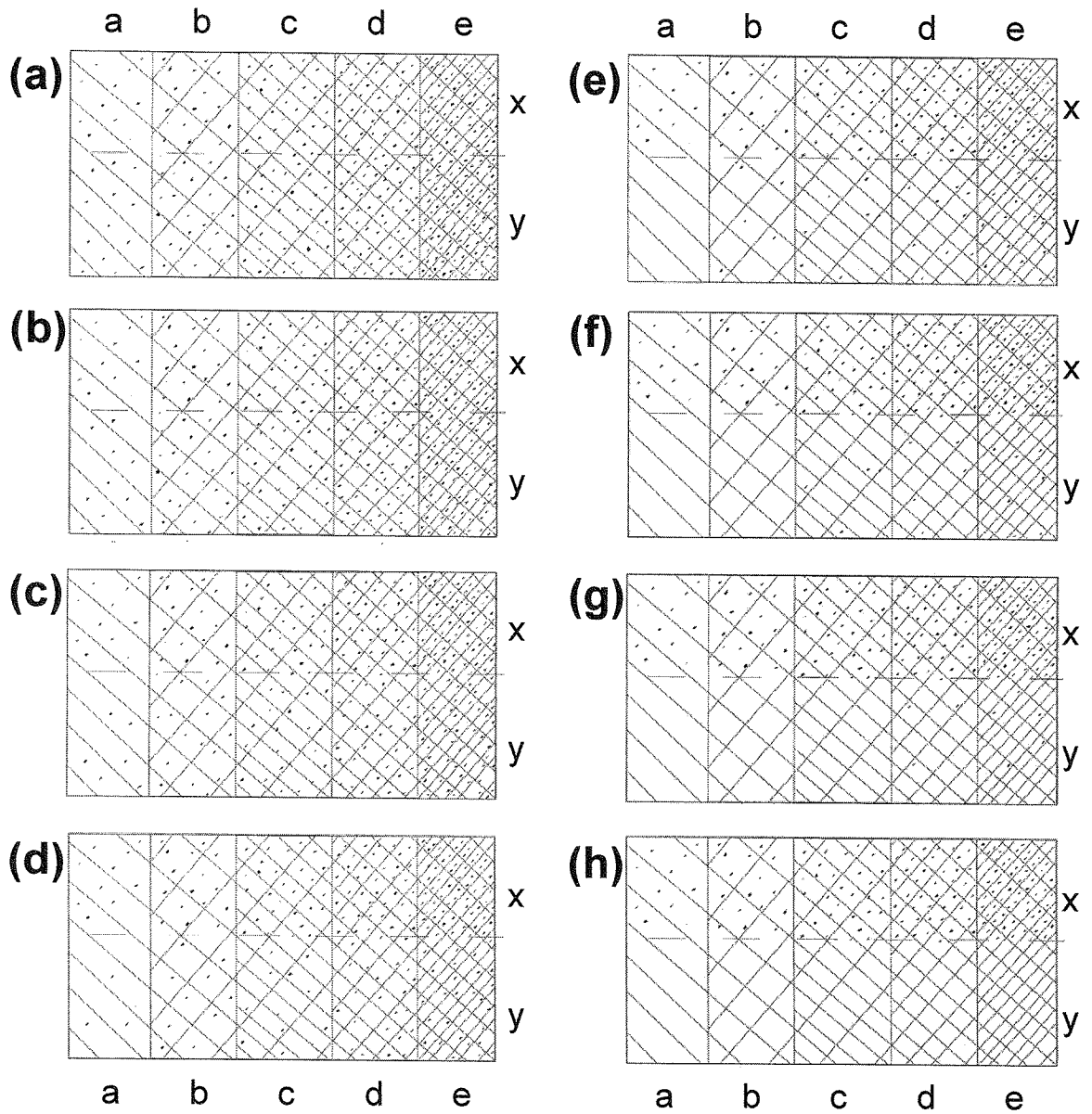


FIG. 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/068097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K9/00 C09D11/50 C09D11/037 C09D5/29
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09K G07D B41M C09D G03C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/126877 A1 (SUGIYAMA YUKIHIRO [JP] ET AL) 12 September 2002 (2002-09-12) paragraphs [0065] - [0089]; figures 1,2a-2d ----- -/--	1,2,4-6, 9,15,16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 November 2014	Date of mailing of the international search report 24/11/2014
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schmitt, Johannes
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/068097

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 2011/157838 A1 (NICA TECHNOLOGY AG U [CH]; RITTER ULRICH [DE]; LANGE MARKUS [DE]; SCHI) 22 December 2011 (2011-12-22) Mehrschichtstruktur Seite 18, Zeile 33 - Seite 19, Zeile 4; page 5, lines 23-30; example 1 page 5, line 31 - page 6, line 11 claims 1,3,6,7,8,10,11,12,13; example 2 page 4, lines 12-33 page 5, lines 11-30 page 7, line 32 - page 8, line 1 page 9, lines 12-19, 23-25 page 10, line 13 - page 11, line 8 page 14, lines 24-32 page 15, lines 4-22 page 16, lines 6-10, 13-20 page 17, lines 13-21</p>	1,3,4, 6-8,14
A	<p>----- HAMPP N ET AL: "Multifunctional Optical Security Features based on Bacteriorhodopsin", PROCEEDINGS OF SPIE, S P I E - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, US, vol. 5310, 3 June 2004 (2004-06-03), pages 117-124, XP002410993, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.522279 page 118, lines 1-13; figure 1</p>	1-17
A	<p>----- HAMPP NORBERT ET AL: "Printing inks containing the photochromic protein bacteriorhodopsin", PROCEEDINGS OF SPIE, S P I E - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, US, vol. 3973, 7 April 2000 (2000-04-07), pages 118-125, XP009120358, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.382181 page 119, last paragraph page 121, line 1 - page 123, last line; figures 3,6; table 1</p>	1-17
A	<p>----- DE 199 14 702 A1 (HAMPP NORBERT [DE]) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application examples 3,6</p> <p>----- -/--</p>	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/068097

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARTIN IMHOF ET AL: "Stability of Purple Membranes from Halobacterium salinarum toward Surfactants: Inkjet Printing of a Retinal Protein", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, vol. 116, no. 32, 16 August 2012 (2012-08-16), pages 9727-9731, XP055103679, ISSN: 1520-6106, DOI: 10.1021/jp3057459 the whole document -----	1-17
A	DATABASE WPI Week 199046 Thomson Scientific, London, GB; AN 1990-344235 XP002720753, & JP H02 247894 A (SANYO ELECTRIC CO) 3 October 1990 (1990-10-03) abstract -----	1-17
A	JIN-AN HE ET AL: "Oriented Bacteriorhodopsin/Polycation Multilayers by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly", LANGMUIR, vol. 14, no. 7, 13 February 1998 (1998-02-13), pages 1674-1679, XP055103683, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la971336y the whole document -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/068097

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002126877	A1	12-09-2002	NONE

WO 2011157838	A1	22-12-2011	CN 102947102 A 27-02-2013
			EA 201291284 A1 28-06-2013
			EP 2582528 A1 24-04-2013
			JP 2013540046 A 31-10-2013
			US 2013052374 A1 28-02-2013
			WO 2011157838 A1 22-12-2011

DE 19914702	A1	05-10-2000	AT 238912 T 15-05-2003
			AU 758715 B2 27-03-2003
			AU 3817100 A 23-10-2000
			CA 2368698 A1 12-01-2001
			CN 1347371 A 01-05-2002
			DE 19914702 A1 05-10-2000
			DK 1171309 T3 25-08-2003
			EP 1171309 A1 16-01-2002
			ES 2199155 T3 16-02-2004
			HU 0200446 A2 29-06-2002
			IL 145542 A 17-05-2005
			JP 4722292 B2 13-07-2011
			JP 2002540988 A 03-12-2002
			PT 1171309 E 30-09-2003
			RU 2240923 C2 27-11-2004
			US 6616964 B1 09-09-2003
			WO 0059731 A1 12-10-2000

JP H02247894	A	03-10-1990	JP H0731912 B2 10-04-1995
			JP H02247894 A 03-10-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/068097

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K9/00 C09D11/50 C09D11/037 C09D5/29 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K G07D B41M C09D G03C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/126877 A1 (SUGIYAMA YUKIHIRO [JP] ET AL) 12. September 2002 (2002-09-12) Absätze [0065] - [0089]; Abbildungen 1,2a-2d ----- -/--	1,2,4-6, 9,15,16
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. November 2014		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/11/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schmitt, Johannes

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 2011/157838 A1 (NICA TECHNOLOGY AG U [CH]; RITTER ULRICH [DE]; LANGE MARKUS [DE]; SCHI) 22. Dezember 2011 (2011-12-22) Mehrschichtstruktur Seite 18, Zeile 33 - Seite 19, Zeile 4; Seite 5, Zeilen 23-30; Beispiel 1 Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 11 Ansprüche 1,3,6,7,8,10,11,12,13; Beispiel 2 Seite 4, Zeilen 12-33 Seite 5, Zeilen 11-30 Seite 7, Zeile 32 - Seite 8, Zeile 1 Seite 9, Zeilen 12-19, 23-25 Seite 10, Zeile 13 - Seite 11, Zeile 8 Seite 14, Zeilen 24-32 Seite 15, Zeilen 4-22 Seite 16, Zeilen 6-10, 13-20 Seite 17, Zeilen 13-21</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3,4, 6-8,14
A	<p>HAMPP N ET AL: "Multifunctional Optical Security Features based on Bacteriorhodopsin", PROCEEDINGS OF SPIE, S P I E - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, US, Bd. 5310, 3. Juni 2004 (2004-06-03), Seiten 117-124, XP002410993, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.522279 Seite 118, Zeilen 1-13; Abbildung 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17
A	<p>HAMPP NORBERT ET AL: "Printing inks containing the photochromic protein bacteriorhodopsin", PROCEEDINGS OF SPIE, S P I E - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, US, Bd. 3973, 7. April 2000 (2000-04-07), Seiten 118-125, XP009120358, ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.382181 Seite 119, letzter Absatz Seite 121, Zeile 1 - Seite 123, letzte Zeile; Abbildungen 3,6; Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17
A	<p>DE 199 14 702 A1 (HAMPP NORBERT [DE]) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 3,6</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-17

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>MARTIN IMHOF ET AL: "Stability of Purple Membranes from Halobacterium salinarum toward Surfactants: Inkjet Printing of a Retinal Protein", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Bd. 116, Nr. 32, 16. August 2012 (2012-08-16), Seiten 9727-9731, XP055103679, ISSN: 1520-6106, DOI: 10.1021/jp3057459 das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17
A	<p>DATABASE WPI Week 199046 Thomson Scientific, London, GB; AN 1990-344235 XP002720753, & JP H02 247894 A (SANYO ELECTRIC CO) 3. Oktober 1990 (1990-10-03) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17
A	<p>JIN-AN HE ET AL: "Oriented Bacteriorhodopsin/Polycation Multilayers by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly", LANGMUIR, Bd. 14, Nr. 7, 13. Februar 1998 (1998-02-13), Seiten 1674-1679, XP055103683, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la971336y das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/068097

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002126877	A1	12-09-2002	KEINE

WO 2011157838	A1	22-12-2011	CN 102947102 A 27-02-2013
			EA 201291284 A1 28-06-2013
			EP 2582528 A1 24-04-2013
			JP 2013540046 A 31-10-2013
			US 2013052374 A1 28-02-2013
			WO 2011157838 A1 22-12-2011

DE 19914702	A1	05-10-2000	AT 238912 T 15-05-2003
			AU 758715 B2 27-03-2003
			AU 3817100 A 23-10-2000
			CA 2368698 A1 12-01-2001
			CN 1347371 A 01-05-2002
			DE 19914702 A1 05-10-2000
			DK 1171309 T3 25-08-2003
			EP 1171309 A1 16-01-2002
			ES 2199155 T3 16-02-2004
			HU 0200446 A2 29-06-2002
			IL 145542 A 17-05-2005
			JP 4722292 B2 13-07-2011
			JP 2002540988 A 03-12-2002
			PT 1171309 E 30-09-2003
			RU 2240923 C2 27-11-2004
			US 6616964 B1 09-09-2003
			WO 0059731 A1 12-10-2000

JP H02247894	A	03-10-1990	JP H0731912 B2 10-04-1995
			JP H02247894 A 03-10-1990
