

(19)



(11)

**EP 2 059 397 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**11.11.2015 Patentblatt 2015/46**

(51) Int Cl.:  
**B42D 25/00 (2014.01)**

(21) Anmeldenummer: **07801330.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/DE2007/001595**

(22) Anmeldetag: **05.09.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/028476 (13.03.2008 Gazette 2008/11)**

---

(54) **SICHERHEITS- UND/ODER WERTDOKUMENT MIT SERS-AKTIVEN PARTIKELN**  
SECURITY AND/OR VALUABLE DOCUMENT HAVING SERS-ACTIVE PARTICLES  
DOCUMENT DE SÉCURITÉ ET / OU DE VALEUR À PARTICULES SERS

---

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE  
SI SK TR**

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

(30) Priorität: **07.09.2006 DE 102006043107**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 786 498 EP-A- 0 806 460**  
**WO-A-01/38858 WO-A-91/11492**  
**WO-A-91/11703 US-A- 5 853 464**  
**US-B1- 6 259 506**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.05.2009 Patentblatt 2009/21**

(73) Patentinhaber: **Bundesdruckerei GmbH**  
**10958 Berlin (DE)**

(72) Erfinder: **PFLUGHOEFFT, Malte**  
**13347 Berlin (DE)**

**EP 2 059 397 B1**

---

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

---

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Sicherheits- und/oder Wertdokument enthaltend zumindest ein Sicherheitsmerkmal welches in definierter räumlicher Position in dem Sicherheits- und/oder Wertdokument angebracht ist, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Sicherheits- und/oder Wertdokumentes, ein Verfahren zur Verifizierung eines solchen Sicherheits- und/oder Wertdokumentes sowie eine Tinte zur Herstellung eines solchen Sicherheits- und/oder Wertdokumentes.

### Stand der Technik und Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Der Raman-Effekt beruht auf der Streuung von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere Licht, an einem Streuzentrum, wobei zugleich mit der streubedingten Impulsänderung der gestreuten Strahlung gegenüber der eingestrahnten Strahlung eine Absorption eines Teiles der eingestrahnten Strahlung durch Anregung von Rotationen oder Schwingungen des Streuzentrums erfolgt. Dieser Energieübertrag unterscheidet den Raman-Effekt von der Rayleigh-Streuung, bei welcher kein Energieübertrag stattfindet, sondern ausschließlich eine streubedingte Impulsänderung. Die physikalischen Zusammenhänge sind beispielsweise der Literaturstelle P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996, Seiten 531 ff., oder Hesse, Meier, Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995, Seiten 66ff., näher erläutert. Die Raman-Spektroskopie wird insbesondere zur Charakterisierung organischer Stoffe verwendet, wobei das erhaltene Spektrum spezifisch für den analysierten Stoff ist. Die Raman-Spektroskopie ist auch zur Charakterisierung der Stoffe einer Festkörperoberfläche gut geeignet.

**[0003]** Eine Weiterbildung der Raman-Spektroskopie ist die sogenannte surface-enhanced Raman Spectroscopy (SERS). Hierbei wird eine Verstärkung des Raman-Signals um einen Faktor  $10^6$  bis  $10^{12}$  dadurch erreicht, dass die Streuzentren in Kontakt mit bestimmten rauen Metalloberflächen, typischerweise metallische Nanopartikel, wie Ag-, Au-, oder Cu-Nanopartikel gebracht werden. Dieser Effekt wird mit der resonanten Anregung von Oberflächen-Plasmonen in Verbindung gebracht. Eine Übersicht zur elektromagnetischen Theorie der SERS sowie der verschiedenen Prozesse, die involviert sind, ist beispielsweise der Literaturstelle M. Moskovits, Journal of Raman Spectroscopy 36:485-496 (2005) entnehmbar.

**[0004]** Aus den Literaturstellen WO2000/055586, WO2001/038858, US-6,275,285 und US-2002/0048013 ist ein Raman-Mikroskop zur automatischen Materialuntersuchung von Dokumenten und Banknoten bekannt. Hierbei wird das Raman-Signal eines Probenbereichs

gemessen, welches aus Tinten oder Substratmaterialien herrührt, analysiert und mit einer Datenbank verglichen. Dabei werden die normalerweise in einem Dokument anwesenden Substanzen untersucht.

**[0005]** Aus der Literaturstelle US-6,995,839 ist ein Scanner-System zur Raman-Untersuchung von Dokumenten bekannt, wobei die normalerweise in dem Dokument verwendeten Materialien anhand des Raman-Signals identifiziert und so das Dokument verifiziert wird.

**[0006]** Aus den Literaturstellen WO2005/114152 und US-2005/0255599 ist ein Raman-aktives Markierungssystem auf Basis von Polymeren bekannt, wobei die Raman-aktive Markierung mittels eines Lesegerätes durch Einstrahlung von elektromagnetischen Wellen gelöscht werden kann. Aus der Literaturstelle US-5,935,755 ist ein Raman-Markierungssystem mit aromatischen Molekülen, beispielsweise konjugierten aromatischen Molekülen, bekannt, welche mittels Xerographie aufgebracht sind.

**[0007]** Der SERS Effekt wird beispielsweise bei Partikeln verwendet, die in der Literaturstelle US-2002/0104762 beschrieben sind. Diese sind beispielsweise als Nanobarcodes ausbildbar, wobei die Partikel als einige  $\mu\text{m}$  lange Stäbchen ausgebildet sind, die aus Schichten verschiedener Materialien aufgebaut sind und dadurch den Barcode bilden. Bei einer Messung mit hinreichender örtlicher Auflösung ( $< 1\mu\text{m}$ ) kann der Barcode ausgelesen werden. Die Stäbchen können zur Erhöhung der Sensitivität und der Selektivität mit einem Reporterstoff beschichtet sein, wodurch sich ein intensives und von der Umgebung unabhängiges Signal bzw. Signalfolge ergibt. Solche Partikel werden für den Einsatz im Produktschutz diskutiert.

**[0008]** Im Bereich der forensischen Analytik ist es bekannt, einen mit SERS zu untersuchenden Stoff mit einer Metall-Kolloid-Lösung zu versetzen, wobei die Kolloidpartikel an dem Stoff angelagert werden und das SERS Signal induzieren. Es findet dann ein Vergleich des Signals nach und vor der Behandlung mit der Metall-Kolloid-Lösung statt. Nachteilig hierbei ist, dass dadurch die Oberfläche des untersuchten Gegenstandes irreversibel verändert wird, da die Kolloidpartikel praktisch nicht mehr ohne Veränderung des Gegenstandes entfernt werden können. Zudem wird mit dieser Methode ausschließlich die Oberfläche des Gegenstandes analysiert.

**[0009]** Aus der Literaturstelle US 5,853,464 ist eine Tinte mit SERRS-aktiven Partikeln bekannt. Hierbei sind die Partikel mit einer Hülle aus einer Reportersubstanz versehen und stehen nicht in direktem Kontakt mit der Tinte. Die Herstellung solcher umhüllter Partikel ist aufwändig und teuer. Eine ähnliche Technologie ist in dem Dokument EP 0806460 A beschrieben.

**[0010]** Aus den Literaturstellen WO 2004/007767 A2 und US 2006/073612 A1 sind Polymere bekannt, welche Raman-aktive funktionelle Gruppen tragen.

**[0011]** Sicherheits- und/oder Wertdokumente sind oft aus mehreren Schichten aufgebaut. Dies gilt insbesondere für Dokumente, die als Karten ausgebildet sind.

Eine Übersicht über solche Karten ist der Literaturstelle Haghir, Tarantino, "Vom Plastik zur Chipkarte", Hanser Verlag, München, 1999, entnehmbar.

**[0012]** Das Dokument WO 91/11492 A offenbart Partikel im Zusammenhang mit resonanter Raman-Streuung. Eine ähnliche Technologie ist in dem Dokument WO 91/11703 A beschrieben. Das Dokument US 6,259,509 B1 offenbart ein Sicherheitselement unter Nutzung des Raman-Effektes. Das Dokument EP 0786498 A beschreibt Pigmente mit unterschiedlichen Raman-Spektren.

Technisches Problem der Erfindung

**[0013]** Der Erfindung liegt das technische Problem zu Grunde, ein Sicherheits- und/oder Wertdokument anzugeben, welches auf besonders einfache Weise mittels SERS und ohne Veränderung des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes untersuch- und verifizierbar ist. Der Erfindung liegt das weitere technische Problem zu Grunde, ein Sicherheits- und/oder Wertdokument anzugeben, dessen Analysierbarkeit mit SERS nicht auf die Oberfläche beschränkt ist. Schließlich liegt der Erfindung das technische Problem zu Grunde, ein besonders einfach und kostengünstig herzustellendes Sicherheits- und/oder Wertdokument abzugeben, welches mittels SERS verifizierbar ist.

**[0014]** Grundzüge der Erfindung und bevorzugte Ausführungsformen.

**[0015]** Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung den Gegenstand des Anspruchs 1.

**[0016]** Der Begriff des Wert- und/oder Sicherheitsdokumentes umfasst im Rahmen der Erfindung insbesondere Personalausweise, Reisepässe, ID-Karten, Zugangskontrollausweise, Visa, Steuerzeichen, Tickets, Führerscheine, Kraftfahrzeugpapiere, Banknoten, Schecks, Postwertzeichen, Kreditkarten, beliebige Chipkarten und Haftetiketten (z.B. zur Produktsicherung). Solche Sicherheits- und/oder Wertdokumente weisen typischerweise ein Substrat, eine Druckschicht und optional eine transparente Deckschicht auf. Ein Substrat ist eine Trägerstruktur, auf welche die Druckschicht mit Informationen, Bildern, Mustern und dergleichen aufgebracht wird. Ein Substrat kann einschichtig oder mehrschichtig aufgebaut sein. Als Materialien für ein Substrat bzw. eine Substratschicht kommen alle fachüblichen Werkstoffe auf Papier- und/oder Kunststoffbasis in Frage.

**[0017]** Ein Sicherheitsmerkmal ist ein Teilbereich (Fläche oder Volumen) des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes, welcher zur Verifizierung des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes verwendet werden kann. Dabei kann der Teilbereich strukturlos sein, es kann sich aber auch um ein Muster handeln. Ein solches Muster kann ein für verschiedene Sicherheits- und/oder Wertdokumente gleiches Muster sein. Dann ist das Muster für eine Verifizierung eines Typs von Sicherheits- und/oder Wertdokument geeignet. Beispiele für solche

Dokumententyp-spezifische laterale Muster sind: Siegel, Wappen, regelmäßige oder unregelmäßige Flächenmuster, wie Linienscharen oder Guillochen, 1D- und 2D-Barcodes. Hierbei kann es sich um sichtbare oder um unter normalem Licht nicht sichtbare Muster handeln, wobei die nicht sichtbaren Muster sich von den sichtbaren Mustern dadurch unterscheiden, dass die nicht sichtbaren Muster erst mittels technischer Hilfsmittel, wie UV-Quelle, sichtbar werden. Das Muster kann aber auch ein für verschiedene Sicherheits- und/oder Wertdokumente (des gleichen Dokumententyps) individuelles Muster sein, welches insbesondere für Identinformationen des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes codiert ist. Für Individualmuster kommen beispielsweise die folgenden (mustermäßig codierten) Daten in Frage: alphanumerische Zeichenfolgen, wie beispielsweise Personendatenätze, Teile von Personendatenätzen, wie Namen, Vornamen, Anschrift, Geburtsdatum, Geburtsort, und/oder Dokumentendaten, Teile von Dokumentendaten, wie Seriennummer, Ausgabestelle, Ausgabedatum, Ablaufdatum, sowie andere Daten, insbesondere digitale Daten, Public Key (im Falle eines Dokumentes mit auslesbarem Chip oder für Zugriff auf zentrale oder dezentrale Datenbanken) und/oder Prüfsummen, und biometrische Daten, wie Photo, Fingerabdruck, Venenmuster beispielsweise der Hand oder eines Fingers, Iris und/oder Retina. Es handelt sich vorzugsweise um eine das Dokument und/oder den Dokumententräger ein-eindeutig identifizierende Zeichenfolge. Diese Zeichenfolge kann aber auch eine in dem Dokument nicht anders dargestellte Zeichenfolge sein. Es können auch mehrere Muster vorgesehen sein, die einander (lateral) überlagern können und dennoch separat auslesbar sind anhand der detektierten Raman-Spektren. Es können selbstverständlich aber auch mehrere Muster, die einander nicht (lateral) überlagern, vorgesehen sein. In beiden Fällen sind insbesondere Kombinationen von Dokumententyp-spezifischen Mustern und Individualmuster möglich und bevorzugt.

**[0018]** SERS-aktive Partikel sind Partikel, die bei Kontaktierung der Partikel mit einer mit Raman-Spektroskopie zu untersuchenden Substanz eine um zumindest  $10^3$ , insbesondere um zumindest  $10^5$ , erhöhte Signalintensität aufweisen, verglichen mit einem Raman-Signal an der Substanz ohne Kontakt mit SERS-aktiven Partikeln. Hierbei ist wesentlich zu verstehen, dass die Intensität eines SERS Signals keineswegs eine Funktion der Konzentration oder Dichte der SERS-aktiven Partikel ist. Wenn auf Grund eines SERS-aktiven Partikels ein SERS Signal erhalten wird, so führt die Zugabe weiterer SERS-aktiver Partikel nicht zu einer nennenswerten Erhöhung des SERS-Signals. Hierzu wird ergänzend auf die Literaturstelle M. Moskovits, Journal of Raman Spectroscopy 36:485-496 (2005) verwiesen.

**[0019]** Mit der Erfindung wird erreicht, dass ein für das Sicherheitsmerkmal spezifisches Raman-Signal mit hoher Signalintensität erhalten werden kann, und zwar ohne das Sicherheits- und/oder Wertdokument in irgendei-

ner Weise zuvor präparieren oder sonstwie verändern zu müssen. Insbesondere bleibt das Sicherheits- und/oder Wertdokument in Verfolg der Untersuchung des Sicherheitsmerkmals völlig unverändert und weiterhin benutzbar. Hierdurch kann auch eine wiederholte Untersuchung des Sicherheitsmerkmals bzw. des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes erfolgen, ohne dass dadurch Veränderungen des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes eintreten, im Gegensatz zur bekannten Präparation des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes mit einer kolloidalen Lösung. Hierdurch wird auch der Aufwand einer Präparation mit der damit verbundenen Wartezeit durch die Erfindung vermieden. Eine Verifizierung kann schnell und einfach erfolgen. Hinzu kommt, dass die Positionierung des Sicherheitsmerkmals bzw. dessen Untersuchung nicht auf die Oberfläche des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes beschränkt ist. Das Sicherheitsmerkmal kann vielmehr an beliebiger Stelle des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes, auch im Volumen, angeordnet sein. So kann das Sicherheitsmerkmal im Substrat, in einer Druckschicht oder einer in der Regel transparenten Deckschicht des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes eingerichtet sein. Hierzu sind die SERS-aktiven Partikel an der für das Sicherheitsmerkmal gewünschten Stelle bzw. Schicht eingebracht, was unschwer im Zuge des Herstellungsprozesses des Substrates bzw. einer Druckschicht oder Deckschicht möglich ist. Das SERS Signal rührt dann von dem die SERS-aktiven Partikel umgebenden Stoffmatrix, die typischerweise organische Polymere enthält, welche Raman-aktiv sind.

**[0020]** Vorzugsweise enthalten die SERS-aktiven Partikel metallisches Kupfer, Silber, Gold, Alkalimetall, und/oder Münzmetall. Es kann sich auch um Legierungen mit einem oder mehrerer solcher Metalle handeln. Sie können hieraus bestehen, aber auch im Rahmen von Verbundpartikeln, beispielsweise Kern-Schale-Partikeln, eingerichtet sein. Nicht abschließende Beispiele hierfür sind: mit den besagten Metallen bzw. Legierungen beschichtete anorganische Partikel, wie Oxid-Partikel, z.B. aus  $\text{SiO}_2$ , oder Polymerpartikel.

**[0021]** Die SERS-aktiven Partikel haben typischerweise ein Volumen im Bereich von  $1 \text{ nm}^3$  bis  $10^9 \text{ nm}^3$ , vorzugsweise von  $1 \text{ nm}^3$  bis  $10^5 \text{ nm}^3$ , höchstvorzugsweise von  $1 \text{ nm}^3$  bis  $10^3 \text{ nm}^3$ , aufweisen. Dabei ist anzumerken, dass es sich bei SERS-aktiven Partikeln typischerweise um Cluster aus Nanopartikeln (mit einem Volumen bis zu  $10^9 \text{ nm}^3$ ) der betreffenden Metalle handelt.

**[0022]** Auch wenn die Anzahl der Partikel auf Grund der hiervon unabhängigen Signalintensität (s.o.) unkritisch ist, ist es bevorzugt, wenn deren Anzahl in der Volumeneinheit des Sicherheitsmerkmals im Bereich von  $10^{-6}$  oder  $10^{-3}$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$  bis  $10^9$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$ , insbesondere im Bereich von  $10$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$  bis  $10^6$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$ , vorzugsweise im Bereich von  $10^2$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$  bis  $10^4$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$ , liegt.

**[0023]** Die Partikel haben keine Hüllschicht mit einer Raman-aktiven Substanz, sondern werden direkt mit ei-

nem Polymer einer Polymerschicht oder einer Tinte bzw. Farbe kontaktiert, wobei dieses Polymer selbst Raman-aktiv ist. Dadurch wird eine einfache und kostengünstige Herstellung des Sicherheits- und/oder Wertdokuments ermöglicht. Zudem werden anhand der Raman-Spektren bzw. -Resonanzen Informationen über die Werkstoffe des untersuchten Sicherheits- und/oder Wertdokuments erhalten, so dass eine Verifizierung (bei originalgetreuen Werkstoffen) oder eine Aufdeckung von Fälschungen (bei nicht originalgetreuen Werkstoffen) leicht erfolgen kann.

**[0024]** Der Begriff "Raman-aktiv" bedeutet, daß ein für die Polymerschicht bzw. Farbe oder Tinte spezifisches Raman-Spektrum bzw. eine spezifische Resonanzfrequenz erhalten wird. Bei einem Raman-aktiven Werkstoff kann es sich beispielsweise um ein synthetisches organisches Polymer handeln, welches eine oder mehrere funktionelle Gruppen (wie beispielsweise, aber nicht abschließend Carbonyl, Carboxyl, Hydroxy, Thiol, Ether, Thioether, Nitro, Nitroso, Sulfonyl, Sulfo, Phospho, Phosphonyl, Amino, etc.) enthält. Es kann sich bei der funktionellen Gruppe bzw. den funktionellen Gruppen aber auch beispielsweise um Aromaten, konjugierte Aromaten und Heterozyklen, wie Chinolinyll, Dioxanyl, Furanyl, Imidazolyl, Indolyl, Morpholinyll, Oxazolyl, Oxiranyl (Ethylenoxid), Piperidinyll, Porphyrinyll, Purinyll, Pyranyl, Pyrazolyl, Pyridinyll, Pyrimidinyll, Pyrrolyll, Pyrrolidinyll, Tetrahydrofuranlyll, Thiazolyl, Thiazolidinyll, Thiazolinyll, Thiophenyl, Traizinyll, Triazolyl, Trioxanyl, oder Isoformen solcher Gruppen, substituiert oder unsubstituiert, handeln.

**[0025]** In Hinblick auf die Anordnung und Ausbildung eines erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmals bestehen die verschiedensten Möglichkeiten. Es kann einfach oder mehrfach eingerichtet sein. Bei mehrfacher Einrichtung können die Sicherheitsmerkmale gleich oder verschieden, bezogen auf das SERS-Signal, sein. Verschiedene Sicherheitsmerkmale werden beispielsweise dadurch erhalten, dass die SERS-aktiven Partikel in verschiedenen Stoffmatrices des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes eingebettet sind. Ein erfindungsgemäßes Sicherheitsmerkmal kann an beliebiger Position des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes angeordnet sein. So kann es in einem Substrat bzw. einer beliebigen Substratschicht im Falle von mehrschichtigen Substraten, einer Druckschicht und/oder einer Deckschicht angeordnet sein, i.e. in beliebiger Tiefe. Die Form des Sicherheitsmerkmals, welche durch die Verteilung der SERS-aktiven Partikel bestimmt wird, kann beliebig sein. So kann es sich um ein homogenes Sicherheitsmerkmal handeln, i.e. die Verteilung der SERS-aktiven Partikel ist innerhalb des Sicherheitsmerkmals homogen. Das Sicherheitsmerkmal kann aber auch ein Muster bilden, i.e. die Verteilung der SERS-aktiven Partikel ist (typischerweise in lateraler Richtung, d.h. in Richtungen parallel zu einer Hauptfläche des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes) inhomogen und bildet das Muster. Dann kann durch orts aufgelöste SERS nicht nur eine Verifizierung

über das SERS-Signal per se, sondern auch über das bestimmte Muster und dessen Auswertung und Vergleich mit Sollmustern erfolgen. Mehrere Sicherheitsmerkmale können in verschiedenen Schichten (einschließlich des Substrates) des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes eingerichtet sein, i.e. in verschiedenen Tiefen. Mehrere verschiedene Sicherheitsmerkmale können einander überlappen und sind durch die unterschiedlichen SERS-Signale dennoch unterschiedbar. Bei Anordnung überlappender Sicherheitsmerkmale in verschiedenen Schichten ergeben sich verschiedene Spektren bzw. Signale, sofern die mit den SERS-aktiven Partikeln in Kontakt stehenden Werkstoffe verschiedene chemische Strukturen aufweisen. Mehrere Sicherheitsmerkmale können aber auch lateral gegeneinander verschoben angeordnet sein. Dann können die Sicherheitsmerkmale gleich oder verschieden sein.

**[0026]** Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Sicherheits- und/oder Wertdokumentes, wobei SERS-aktive Partikel während der Herstellung des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes darin an einer definierten räumlichen Position oder an mehreren verschiedenen definierten räumlichen Positionen, lateral oder bezogen auf die Tiefe bzw. Schicht, eingebracht werden. Bei der Einbringung in eine Druckschicht ist dies herstellungstechnisch besonders einfach, da dann der verwendeten Tinte oder Farbe lediglich die SERS-aktiven Partikel beigemischt werden müssen. Dann wird das Sicherheitsmerkmal durch Druck hergestellt und es lassen sich auch unschwer beliebige definierte Muster des Sicherheitsmerkmals ausbilden. Als Druckverfahren zur Herstellung eines solchen Sicherheitsmerkmals kommen die dem Fachmann gut vertrauten Verfahren des Tief-, Hoch-, Flach-, und Durchdrucks in Frage. Hierzu gehören: Stichtiefdruck, Rastertiefdruck, Flexodruck, Letterset, Offset oder Siebdruck. Darüber hinaus sind, Digitaldruckverfahren, wie Thermotransferdruck, Tintenstrahl- oder Thermosublimationsdruck geeignet.

**[0027]** Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Verifizierung eines erfindungsgemäßen Sicherheits- und/oder Wertdokumentes, wobei das Sicherheitsmerkmal einer SERS Untersuchung unterworfen wird und das erhaltene SERS-Spektrum bzw. SERS-Signal mit einem Soll-SERS-Spektrum bzw. einem Soll-SERS-Signal verglichen wird. Das Soll-SERS-Spektrum bzw. Soll-SERS-Signal kann hierfür in einer Datenbank hinterlegt und Abrufbar sein. Bei Übereinstimmung ist das untersuchte Sicherheits- und/oder Wertdokument verifiziert, bei Nichtübereinstimmung ist es als Fälschung erkannt und kann eingezogen bzw. verworfen werden. Zusätzlich kann eine Verifizierung auch über die detektierte Position des Sicherheitsmerkmals innerhalb des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes erfolgen, indem eine ortsaufgelöste SERS Messung durchgeführt und das Sicherheits- und/oder Wertdokument hierbei definiert ausgerichtet wird. Bei Verifikation mittels örtlicher Auflösung kann an Stelle der Messung des Spektrums eine

ortsaufgelöste Messung bei einer (oder mehreren) festen (Resonanz-) Frequenz erfolgen, wie dem Fachmann vertraut.

**[0028]** Im Falle der Messung eines SERS-Spektrums erfolgt die Verifizierung über die stoffliche Charakterisierung der die SERS-aktiven Partikel umgebenden Substanz. Im Falle der Messung eines SERS-Signals wird nur die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Raman-aktiven Substanz bei den SERS-aktiven Partikeln bestimmt, was sich beispielsweise bei der ortsaufgelösten Untersuchung empfiehlt.

**[0029]** Die SERS Untersuchung kann dabei auch ortsaufgelöst durchgeführt werden, beispielsweise mittels konfokaler Raman-Mikroskopie. Dies erlaubt es zudem, ein als Muster ausgeführtes Sicherheitsmerkmal mustermäßig zu erfassen bzw. zu erkennen und mit einem Soll-Muster, in einer Datenbank hinterlegt oder aus auf oder in dem Sicherheits- und/oder Wertdokument angebrachten Mustern oder Angaben berechnet oder entnommen, zu vergleichen. Bei Übereinstimmung auch des Musters ist das untersuchte Sicherheits- und/oder Wertdokument verifiziert, bei Nichtübereinstimmung ist es - selbst bei per se zutreffenden SERS-Spektren bzw. -Signalen - als Fälschung erkannt und kann eingezogen bzw. verworfen werden.

**[0030]** Im Falle der Einrichtung mehrerer verschiedener Sicherheitsmerkmale können diese jeweils einer SERS Untersuchung unterworfen werden und die erhaltenen SERS-Spektren bzw. SERS-Signale werden dann mit jeweils den räumlichen Positionen zugeordneten Soll-SERS-Spektren bzw. -Signalen verglichen. Auch hier kann zusätzlich die vorstehend beschriebene Mustererkennung bei einem oder mehreren der Sicherheitsmerkmale erfolgen, sofern diese als Muster ausgebildet sind.

**[0031]** Die Erfindung betrifft schließlich eine Tinte oder Farbe nach Anspruch 11. Die weiteren Bestandteile erfindungsgemäßer Tinten bzw. Farben stimmen mit den Bestandteilen von aus dem Stand der Technik bekannten Tinten und Farben überein und umfassen typischerweise die fachüblichen weiteren Komponenten von Farben oder Tinten, wie etwa Binder, Penetrationsmittel, Stellmittel, Biozide, Tenside, Puffersubstanzen, Lösungsmittel (Wasser und/oder organische Lösungsmittel), Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Effektpigmente, Antischaummittel, Antiabsetzmittel, UV-Stabilisatoren, etc.. Geeignete Farb- und Tintenformulierungen für verschiedene Druckverfahren sind dem Durchschnittsfachmann aus dem Stand der Technik wohl bekannt und erfindungsgemäß eingesetzte SERS-aktive Partikel werden insofern an Stelle oder zusätzlich zu konventionellen Farbstoffen bzw. Pigmenten beigemischt. Der Anteil der SERS-aktiven Partikel in der Tinte bzw. Farbe kann beispielsweise im Bereich von 0,00001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 10 Gew.-%, höchstvorzugsweise von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte zw. Farbe, betragen.

**[0032]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand von

lediglich Ausführungsformen darstellenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Einlaminiert von SERS-aktiven Partikeln in zwei Kunststoffschichten.

**[0033]** Die Figuren 1a und 1b zeigen die Herstellung eines erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmals zwischen zwei Schichten (Substratschichten oder Substratschicht und Deckschicht). In der hier beschriebenen Ausführungsform werden SERS-aktiven Partikel 1, beispielsweise Au-Nanopartikel, ohne weitere Komponenten ausser ggf. einem Lösemittel, in welchem die SERS-aktiven Partikel 1 suspendiert sind, auf eine erste Raman-aktive Polymerschicht 2 aufgebracht, beispielsweise mittels einer Drucktechnik (Figur 1a). Sodann wird auf die Seite der ersten Polymerschicht 2 mit den SERS-aktiven Partikeln 1 eine zweite, optional ebenfalls Raman-aktive, Polymerschicht 3, vorzugsweise aus dem gleichen Polymer, wie jenes der ersten Polymerschicht 2, aufgelegt. Schließlich werden die erste Polymerschicht 2 und die zweite Polymerschicht 3 miteinander laminiert, beispielsweise durch Verkleben oder Verschweißen (Figur 1b). Im Falle der Verklebung trägt die erste Polymerschicht 2 und/oder die zweite Polymerschicht 3 eine der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellte Klebstoffschicht.

**[0034]** Ein Sicherheits- und/oder Wertdokument, das die dargestellte erste Polymerschicht 2 und zweite Polymerschicht enthält, liefert SERS-Spektren bzw. -Signale auf Grund der Raman-Aktivität des mit den SERS-aktiven Partikeln kontaktierten Polymerwerkstoffs, welche also hierfür spezifisch sind. Hieraus sind zwei Informationen zum Zwecke der Verifizierung erhältlich. Ein SERS-Spektrum liefert zum einen Informationen über den Polymerwerkstoff. Stimmt das SERS-Spektrum nicht einem SERS-Soll-Spektrum des für echte Dokumente verwendeten Polymerwerkstoffs überein, so enthält das untersuchte Sicherheits- und/oder Wertdokument einen Polymerwerkstoff, der von echten Sicherheits- und/oder Wertdokumenten verschieden ist, wodurch die Fälschung erkannt werden kann. Zum anderen kann durch ortsaufgelöste Messung eines SERS-Signals nach vorheriger definierter Ausrichtung des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes die räumliche Anordnung, und zwar lateral (in Richtungen der Hauptebene der Schichten 2, 3) und/oder bezüglich der Tiefe (in Richtungen orthogonal zur Hauptebene der Schichten 2, 3) der das Sicherheitsmerkmal bildenden SERS-aktiven Partikel bestimmt und mit einer Soll-Anordnung verglichen werden.

Beispiel 2: Einlaminiert einer Farbe bzw. Tinte mit SERS-aktiven Partikeln in zwei Kunststoffschichten.

**[0035]** Dieses Beispiel entspricht im wesentlichen dem Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass die SERS-aktiven Partikel 1 im Rahmen einer Farbe oder Tinte mit einer Komponente auf Basis eines synthetischen organischen

Polymers, welches unterschiedlich von dem Polymerwerkstoff der ersten Polymerschicht 2 und der zweiten Polymerschicht 3 ist, auf die erste Polymerschicht 2 aufgedruckt werden. Hierdurch ist eine Druckschicht 4 gebildet (Fig. 2). Auf diese Druckschicht 4 wird dann die zweite Polymerschicht 3 auflaminiert. Durch diesen Aufbau ist das Sicherheitsmerkmal im Inneren des damit gebildeten Sicherheits- und/oder Wertdokumentes angeordnet und kann sich nicht abnutzen bzw. abreiben. Zudem ist eine Manipulation zumindest erschwert.

**[0036]** In dieser Variante wird ein SERS-Spektrum bzw. SERS-Signal erhalten, welches für das synthetische Polymer der Farbe bzw. Tinte spezifisch ist, da nur dieses Polymer mit den SERS-aktiven Partikeln 1 kontaktiert ist.

**[0037]** Es lassen sich die analogen Informationen gemäß Beispiel 1 erhalten zu Verifikationszwecken. In einer Weiterbildung dieser Variante enthält das Sicherheits- und/oder Wertdokument an anderer Position einen Bereich mit der gleichen Farbe bzw. Tinte, wobei jedoch keine SERS-aktiven Partikel 1 in der Farbe bzw. Tinte enthalten sind, oder eine Farbe bzw. Tinte mit gleich aussehender Farbe. Dadurch ist visuell nicht ersichtlich, an welcher Position das Sicherheitsmerkmal eingerichtet ist, was eine Fälschung erschwert. Zudem kann durch Vergleich von SERS-Signalen bzw. -Spektren, die an Bereichen mit Tinte bzw. Farbe ohne SERS-aktive Partikel 1 sowie an einem erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmal gewonnen werden, festgestellt werden, ob eine Nachstellung und/oder Manipulation des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes durchgeführt wurde.

Beispiel 3: Sicherheits- und/oder Wertdokument mit mehreren Sicherheitsmerkmalen

**[0038]** Die Figur 3 zeigt ein erfindungsgemäßes Sicherheits- und/oder Wertdokument, wobei mehrere Bereiche 6, 7, 8 an verschiedenen Positionen, lateral und bezüglich der Tiefe, mit SERS-aktiven Partikeln 1 eingerichtet sind. Man erkennt weiterhin, dass im Rahmen des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes verschiedene Schichten 9, 10, 11, 12 eingerichtet sind. Im Rahmen der Bereiche 6, 7, 8 können jeweils und unabhängig voneinander die Varianten der Beispiel 1 bis 3 eingerichtet sein, was der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt ist.

**[0039]** Die Bereiche 6, 7, 8 bilden dabei ein definiertes dreidimensionales Muster. Eine Mustererkennung und folglich Verifikation kann mittels beispielsweise konfokaler Raman-Mikroskopie zweidimensional oder dreidimensional erfolgen. Die Einrichtung eines solchen Musters, insbesondere dreidimensional erschwert eine **[0040]** Nachstellung oder Manipulation des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes ganz erheblich. Zusätzlich oder unabhängig hiervon können auch SERS-Spektren eines Bereiches 6, 7, 8 oder mehrerer Bereiche 6, 7, 8 aufgenommen werden, wodurch eine Verifikation über die vorstehend erläuterte Charakterisierung des mit den SERS-aktiven Partikeln 1 in Kontakt stehenden Stoff-

fes erfolgt. Durch eine solche Kombination wird ein extrem hoher Schutz gegen Nachstellung und Manipulation erhalten.

Beispiel 4: erfindungsgemäße Tinte

**[0041]** Für den Tintenstrahldruck eines Sicherheitsmerkmals in roter Farbe in einen Pass werden die folgenden Komponenten miteinander gemischt und homogenisiert:

20,0 Gew.-% Cartasol Rot K-3B flüssig,  
40,6 Gew.-% Milchsäure (80 %ig),  
19,6 Gew.-% Ethandiol (Ethylenglykol),  
1,6 Gew.-% Wasser,  
16,7 Gew.-% Ethylenglykol-Monobutylether,  
0,2 Gew.-% Parmetol A26,  
1,3 Gew.-% Natrium-Lactat Lösung (50%ig).

**[0042]** Der Gesamtgehalt an Wasser unter Berücksichtigung des mit dem Cartasol mit eingebrachten Wassers liegt bei 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Tinte. Durch den Einsatz von Cartasol ist zudem 1 Gew.-% Essigsäure, bezogen auf die Gesamtmenge an Tinte, enthalten.

**[0043]** Der so hergestellten konventionellen Tinte werden 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Tinte, an SERS-aktiven Au-Nanoartikel beigemischt und die Tinte wird homogenisiert.

#### Patentansprüche

1. Sicherheits- und/oder Wertdokument enthaltend zumindest ein Sicherheitsmerkmal welches in definierter räumlicher Position in dem Sicherheits- und/oder Wertdokument angebracht ist und SERS-aktive Partikel enthält, wobei die SERS-aktiven Partikel keine Hüllschicht aufweisen und wobei die Partikel in direktem Kontakt sind mit einem Raman-aktiven Polymer einer Polymerschicht oder einer Druckschicht des Sicherheits- und/oder Wertdokuments.
2. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 1, wobei die SERS-aktiven Partikel metallisches Kupfer, Silber, Gold, Alkalimetall, Münzmetall und/oder Legierungen mit solchen Metallen enthalten oder hieraus bestehen.
3. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die SERS-aktiven Partikel ein Volumen im Bereich von  $1 \text{ nm}^3$  bis  $10^9 \text{ nm}^3$ , vorzugsweise von  $1 \text{ nm}^3$  bis  $10^5 \text{ nm}^3$ , höchstvorzugsweise von  $1 \text{ nm}^3$  bis  $10^3 \text{ nm}^3$ , aufweisen.
4. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Anzahl der Partikel in der Volumeneinheit des Sicherheitsmerkmals im

Bereich von  $10^{-6}$  oder  $10^{-3}$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$  bis  $10^9$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$ , insbesondere im Bereich von  $10^2$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$  bis  $10^6$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$ , vorzugsweise im Bereich von  $10^2$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$  bis  $10^4$  Partikel/ $\mu\text{m}^3$ , liegt.

5. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei mehrere gleiche oder verschiedene Sicherheitsmerkmale an verschiedenen räumlichen Positionen in dem Sicherheits- und/oder Wertdokument angeordnet sind.
6. Sicherheits- und/oder Wertdokument nach Anspruch 5, wobei die verschiedenen räumlichen Positionen verschiedene laterale Positionen und/oder verschiedene Tiefen sind.
7. Verfahren zur Herstellung eines Sicherheits- und/oder Wertdokumentes nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei SERS-aktive Partikel während der Herstellung des Sicherheits- und/oder Wertdokumentes darin an einer definierten räumlichen Position oder an mehreren verschiedenen definierten räumlichen Positionen eingebracht werden.
8. Verfahren zur Verifizierung eines Sicherheits- und/oder Wertdokumentes nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Sicherheitsmerkmal einer SERS Untersuchung unterworfen wird und das erhaltene SERS-Spektrum oder SERS-Signal mit einem Soll-SERS-Spektrum verglichen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die SERS Untersuchung orts aufgelöst durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei mehrere verschiedene Sicherheitsmerkmale einer SERS Untersuchung unterworfen werden und die erhaltenen SERS-Spektren oder SERS-Signale mit jeweils den räumlichen Positionen zugeordneten Soll-SERS-Spektren oder-Signalen verglichen werden.
11. Tinte oder Farbe zur drucktechnischen Herstellung eines Sicherheitsmerkmals eines Sicherheits- und/oder Wertdokumentes nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltend SERS-aktive Partikel, welche keine Hüllschicht aufweisen, sowie enthaltend ein Raman-aktives Polymer.

#### Claims

1. A security and/or valuable document comprising at least one security feature, which is disposed in a defined spatial position in the security and/or valuable document and contains SERS-active particles, wherein the SERS-active particles do not have an envelope layer and wherein the particles are in direct

- contact with a Raman-active polymer of a polymer layer or a printing layer of the security and/or valuable document.
2. The security and/or valuable document according to claim 1, wherein the SERS-active particles contain metallic copper, silver, gold, alkali metal, coin metal, and/or alloys containing such metals or consist thereof.
  3. The security and/or valuable document according to one of claims 1 or 2, wherein the SERS-active particles have a volume in the range from  $1 \text{ nm}^3$  to  $10^9 \text{ nm}^3$ , preferably from  $1 \text{ nm}^3$  to  $10^5 \text{ nm}^3$ , most preferably from  $1 \text{ nm}^3$  to  $10^3 \text{ nm}^3$ .
  4. The security and/or valuable document according to one of claims 1 to 3, wherein the number of the particles in the unit volume of the security feature is in the range from  $10^{-6}$  or  $10^{-3}$  particles/ $\mu\text{m}^3$  to  $10^9$  particles/ $\mu\text{m}^3$ , in particular in the range from  $10^2$  particles/ $\mu\text{m}^3$  to  $10^6$  particles/ $\mu\text{m}^3$ , preferably in the range from  $10^2$  particles/ $\mu\text{m}^3$  to  $10^4$  particles/ $\mu\text{m}^3$ .
  5. The security and/or valuable document according to one of claims 1 to 4, wherein a plurality of identical or different security features are disposed at different spatial locations in the security and/or valuable document.
  6. The security and/or valuable document according to claim 5, wherein the different spatial positions are different lateral positions and/or different depths.
  7. A method for producing a security and/or valuable document according to one of claims 1 to 6, wherein SERS-active particles are introduced during production of the security and/or valuable document thereinto at a defined spatial location or at several different defined spatial positions.
  8. A method for verifying a security and/or valuable document according to one of claims 1 to 6, wherein the security feature is subjected to a SERS investigation and the resulting SERS spectrum or SERS signal is compared with a preselected nominal SERS spectrum.
  9. The method according to claim 8, wherein the SERS investigation is carried out in a spatially resolved manner.
  10. The method according to claim 9, wherein a plurality of different security features are subjected to a SERS investigation, and the resulting SERS spectra or SERS signals are compared to the preselected nominal SERS spectra or signals as assigned to the respective spatial positions.

11. An ink or paint for producing a security feature of a security and/or valuable document according to one of claims 1 to 6 by a printing process containing SERS-active particles that do not have an envelope layer, and comprising a Raman-active polymer.

## Revendications

1. Document de sécurité et/ou de valeur contenant au moins une caractéristique de sécurité, qui est disposée dans une position spatiale définie dans le document de sécurité et/ou de valeur et qui contient des particules actives pour l'exaltation Raman de surface (SERS), dans lequel les particules actives pour SERS n'ont pas de couche d'enrobage et dans lequel les particules sont en contact direct avec un polymère actif par l'effet Raman d'une couche polymérique ou d'une couche d'impression du document de sécurité et/ou de valeur.
2. Document de sécurité et/ou de valeur selon la revendication 1, dans lequel les particules actives pour SERS comportent du cuivre métallique, de l'argent métallique, de l'or métallique, du métal alcalin, du métal de coin, et/ou des alliages comportant de tels métaux ou consistent en ceux-ci.
3. Document de sécurité et/ou de valeur selon une des revendications 1 ou 2, dans lequel les particules actives pour SERS ont un volume compris dans la gamme de  $1 \text{ nm}^3$  à  $10^9 \text{ nm}^3$ , de préférence de  $1 \text{ nm}^3$  à  $10^5 \text{ nm}^3$ , de préférence la plus haute de  $1 \text{ nm}^3$  à  $10^3 \text{ nm}^3$ .
4. Document de sécurité et/ou de valeur selon une des revendications 1 à 3, dans lequel le nombre des particules dans l'unité de volume de la caractéristique de sécurité est compris dans la gamme de  $10^{-6}$  ou  $10^{-3}$  particules/ $\mu\text{m}^3$  à  $10^9$  particules/ $\mu\text{m}^3$ , en particulier de  $10^2$  particules/ $\mu\text{m}^3$  à  $10^6$  particules/ $\mu\text{m}^3$ , de préférence de  $10^2$  particules/ $\mu\text{m}^3$  à  $10^4$  particules/ $\mu\text{m}^3$ .
5. Document de sécurité et/ou de valeur selon une des revendications 1 à 4, dans lequel plusieurs caractéristiques de sécurité identiques ou différentes sont disposées à des locations spatiales différentes dans le document de sécurité et/ou de valeur.
6. Document de sécurité et/ou de valeur selon la revendication 5, dans lequel les locations spatiales différentes sont des positions latérales différentes et/ou des profondeurs différentes.
7. Procédé de fabrication d'un document de sécurité et/ou de valeur selon une des revendications 1 à 6, dans lequel des particules actives pour SERS sont

introduites pendant la fabrication du document de sécurité et/ou de valeur là-dedans à une location spatiale définie ou à plusieurs positions spatiales définies différentes.

5

8. Procédé de vérification d'un document de sécurité et/ou de valeur selon une des revendications 1 à 6, dans lequel la caractéristique de sécurité est soumise à une vérification SERS et le spectre SERS résultant ou le signal SERS résultant est comparé avec un spectre SERS de consigne. 10
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la vérification SERS est réalisée de façon spatialement résolue. 15
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel plusieurs caractéristiques de sécurité différentes sont soumises à une vérification SERS, et les spectres SERS résultants ou les signaux SERS résultants sont comparés avec les spectres SERS ou les signaux de consigne associés aux positions spatiales respectives. 20
11. Encre ou couleur pour la fabrication d'une caractéristique de sécurité d'un document de sécurité et/ou de valeur selon une des revendications 1 à 6 par un procédé d'impression comportant des particules actives pour SERS qui n'ont pas de couche d'enrobage, et comprenant un polymère actif par l'effet Raman. 25  
30

35

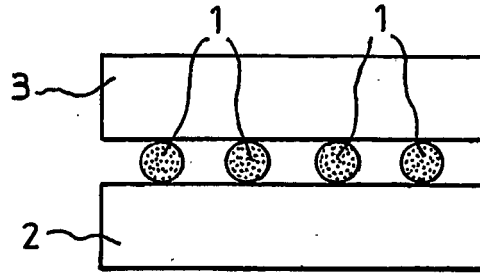
40

45

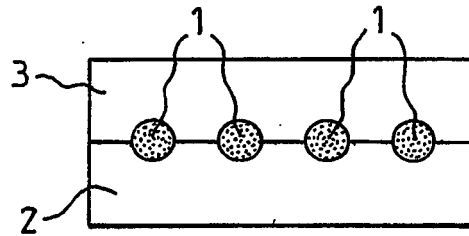
50

55

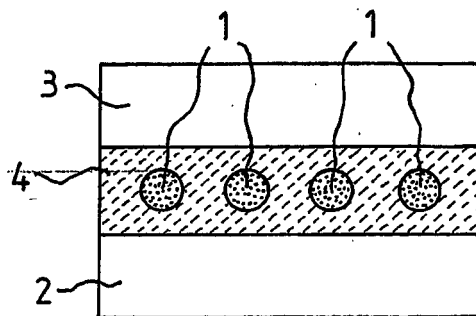
# FIG.1a



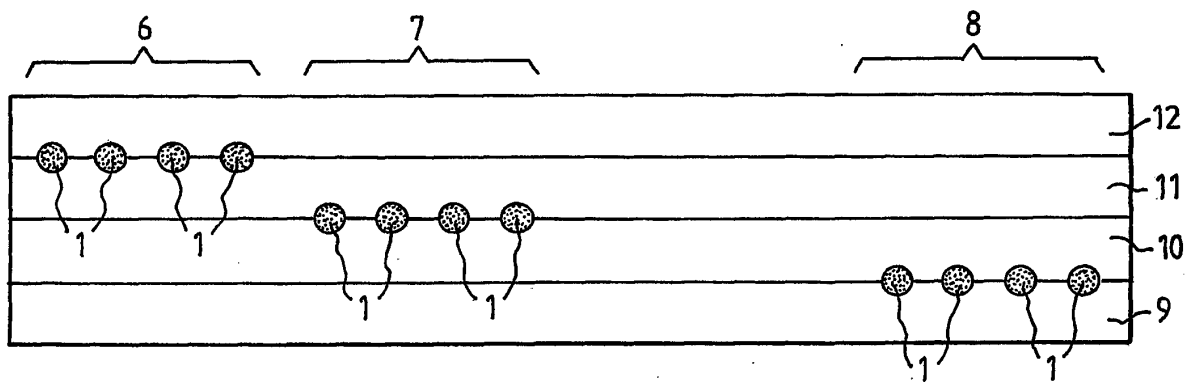
# FIG.1b



# FIG. 2



# FIG. 3



## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2000055586 A [0004]
- WO 2001038858 A [0004]
- US 6275285 B [0004]
- US 20020048013 A [0004]
- US 6995839 B [0005]
- WO 2005114152 A [0006]
- US 20050255599 A [0006]
- US 5935755 A [0006]
- US 20020104762 A [0007]
- US 5853464 A [0009]
- EP 0806460 A [0009]
- WO 2004007767 A2 [0010]
- US 2006073612 A1 [0010]
- WO 9111492 A [0012]
- WO 9111703 A [0012]
- US 6259509 B1 [0012]
- EP 0786498 A [0012]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **P.W. ATKINS.** Physikalische Chemie. VCH, 1996, 531 ff [0002]
- **HESSE ; MEIER ; ZEEH.** Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Thieme Verlag, 1995, 66ff [0002]
- **M. MOSKOVITS.** *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, vol. 36, 485-496 [0003] [0018]
- **HAGHIRI ; TARANTINO.** Vom Plastik zur Chipkarte. Hanser Verlag, 1999 [0011]