



(11) **EP 1 767 988 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.03.2007 Patentblatt 2007/13

(51) Int Cl.:
G03C 5/08 ^(2006.01) **G03C 1/73** ^(2006.01)
G03C 1/46 ^(2006.01) **G03C 1/74** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05007043.2**

(22) Anmeldetag: **31.03.2005**

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

(71) Anmelder:
• **AgfaPhoto GmbH**
51373 Leverkusen (DE)
• **Philipps-Universität Marburg**
35032 Marburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Hampp, Norbert Prof. Dr.**
35287 Amöneburg (DE)
• **Neebe, Martin Dr.**
35274 Kirchhain (DE)
• **Schmuck, Arno Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
• **Roggendorf, Peter**
50354 Hürth (DE)

(54) **Sicherheitsmaterial mit reversiblen und irreversiblen photochemischen Funktionskomponenten und Beschichtungsverfahren**

(57) Ein Sicherheitsmaterial mit einem Träger und wenigstens einem photochromen Protein und/oder einem Mutein eines photochromen Proteins, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitsmaterial auf dem Träger wenigstens eine irreversibel lichtempfindliche Schicht aufweist und wobei das wenigstens eine photochrome Protein und/oder Mutein zumindest in der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und/oder in ei-

ner optionalen zusätzlichen Schicht enthalten ist, zeichnet sich u.a. dadurch aus, dass es eine sehr hohe Fälschungssicherheit aufweist, das photochrome Biomolekül nicht in brauchbarer Form davon abgelöst werden kann und das photochrome Biomolekül nicht an einen großen Kundenkreis ausgegeben werden muss.

EP 1 767 988 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Materialien mit einem Träger und wenigstens einem photochromen Protein und/oder einem Mutein eines photochromen Proteins in einer darauf befindlichen Schicht sowie Verfahren zu deren Herstellung einschließlich deren chemischen Verarbeitung, sowie die Verwendung solcher Materialien.

Stand der Technik

10 **[0002]** Sicherheitstechnische Anwendungen zur Sicherung der Authentizität von Dokumenten oder Gegenständen umfassen den Einsatz geeigneter Sicherungsmerkmale oder Authentisierungsmarkierungen. Der Nutzen photochromer Materialien für solche sicherheitstechnischen Anwendungen wurde bereits erkannt. Anwendungsbeispiele sind z. B. in US 4 927 180 beschrieben. Das photochrome Identifizierungsmerkmal wird bei den bekannten Beispielen durch den Einsatz von UV-Licht sichtbar gemacht. Für die Augen des Authentizitäts-Prüfers ist wegen der Verwendung von UV-Licht ein geeigneter Schutz notwendig, der zudem nie vollkommene Sicherheit bietet. Die Verwendung von UV-Licht zur Identifizierung von Sicherheitsmerkmalen kann deswegen als unvorteilhaft angesehen werden. Ein ähnlicher Stand der Technik ist in US 5 807 625 dargelegt. Wiederum gelangt hier UV-Licht zur Sichtbarmachung des Sicherheitsmerkmals zum Einsatz.

20 **[0003]** Aus DE 199 14 702 A1 ist ein Verfahren zur Sicherung der Authentizität von Gegenständen bekannt, das eine photochrome Zubereitung in Form einer Tinte nutzt, die Bakteriorhodopsin enthält. Aus Beispiel 7 der genannten DE 199 14 702 A1 ist auch bekannt, Gegenstände, z.B. normales Papier oder Fotopapier mit der photochromen Zubereitung zu bedrucken und hinterher einzulaminieren. Das Bedrucken erfordert jedoch einen zusätzlichen Fertigungsschritt und verteuert die Herstellung des Sicherheitsmaterials. Noch schwerwiegender ist, dass sich daraus eine Sicherheitslücke ergeben kann, wenn das Bedrucken mit der photochromen Zusammensetzung wie oft üblich erst nach der Bebilderung beim Endkunden erfolgt, denn in diesem Fall muss die photochrome Zusammensetzung an einen viel größeren Abnehmerkreis ausgegeben werden, statt nur beim Hersteller des Sicherheitsmaterials selbst zu verbleiben. Außerdem bietet sich die Möglichkeit die photochrome Farbe von der Oberfläche des Materials wieder zu entfernen und für die Fälschung anderer Dokumente wieder einzusetzen.

30 **[0004]** Eine Möglichkeit, dieses Problem zu vermeiden, ist aus DE 199 61 841 bekannt, und besteht darin, die photochrome Substanz in das Substrat selbst einzubetten. Zudem wird in WO 03/052701. A2 ein Verfahren beschrieben, bei dem ein photochromes Material in die Substratgrundmasse eingebracht werden kann und bei dem die dadurch detektierbaren zufälligen Inhomogenitäten des Substrats ausgelesen und als Sicherheitsdatensatz verwendet werden.

35 **[0005]** Das Einbringen des photochromen Materials in das Substrat hat jedoch zur Folge, dass für jede Variante der photochromen Substanz eine separate Unterlage gefertigt werden muss, anstatt dass ein Standard-Trügermaterial verwendet werden kann, was die Herstellung verteuert. Zudem schränkt es die Art des Trägermaterials stark ein, denn dieses muss bei der Herstellung mit der photochromen Substanz verträglich sein und sollte ausreichend transparent und ungefärbt sein, um den gewünschten Effekt zu ermöglichen.

40 **[0006]** Eine spezielle Ausführungsform der Einbringung in das Substrat ist in US 5,346,789 beschrieben, wobei eine Zubereitung, die Polyvinylalkohol (PVA) und Bakteriorhodopsin (BR) umfasst, auf einen hohen pH-Wert eingestellt und daraus dann ein Film hergestellt wird. Ähnlich dazu wird laut US 5,854,710 ein BR-haltiges Gel zwischen zwei Glasplatten erstarrt, um einen BR-haltigen Film zu erzeugen.

45 **[0007]** Schließlich ist aus US 5,518,858 ein photochromes Material bekannt, das aus einem Träger und einer darauf befindlichen photochromen Zusammensetzung besteht, wobei die photochrome Zusammensetzung eine Bakteriorhodopsin-Suspension, wenigstens eine organische N-haltige Verbindung und ein Bindemittel umfasst.

Aufgabe der Erfindung

50 **[0008]** Da Fälschungsversuche immer aufwendiger durchgeführt werden, ist eine weitere Steigerung der Fälschungssicherheit von bekannten Sicherheitsmaterialien erwünscht. Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Sicherheitsmaterial zu finden, das eine sehr hohe Fälschungssicherheit aufweist. Zudem sollen die oben genannten Nachteile bekannter Sicherheitsmaterialien beseitigt werden.

Kurzdarstellung der Erfindung

55 **[0009]** Es wurde nun überraschend gefunden, dass diese Ziele dadurch erreicht werden können, dass als Sicherheitsmaterial ein irreversibel lichtempfindliches Material verwendet wird, in dem als Sicherheitsmerkmal ein photochromes Protein oder ein Mutein eines photochromen Proteins innerhalb des Schichtaufbaus enthalten ist.

[0010] Obwohl es sich bei den genannten Proteinen oder Muteinen um sehr komplexe Biomoleküle mit vielen funktionellen Gruppen handelt, wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschend gefunden, dass die Funktion der Biomoleküle selbst dann erhalten bleibt, wenn die Proteine oder Muteine schon bei der Herstellung in das Sicherheitsmaterial eingebaut werden. Anders als anzunehmen war, wird durch die selbst lichtaktiven Substanzen der Belichtungsvorgang nicht nennenswert beeinflusst und die im Schichtaufbau enthaltenen photochromen Proteine und Muteine überstehen sogar die Einwirkung der zur Verarbeitung notwendigen Lösungsmittel und Chemikalien, welche auf das isolierte photochrome Protein oder Mutein eines photochromen Proteins irreversibel wirken können.

Gegenstand der Erfindung

[0011] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Sicherheitsmaterial mit einem Träger und wenigstens einem photochromen Protein und/oder einem Mutein eines photochromen Proteins, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitsmaterial auf dem Träger wenigstens eine irreversibel lichtempfindliche Schicht aufweist und wobei das wenigstens eine photochrome Protein und/oder Mutein zumindest in der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und/oder in einer optionalen zusätzlichen Schicht enthalten ist.

[0012] Der Einbau des photochromen Proteins und/oder Muteins eines photochromen Proteins, im Folgenden zusammenfassend auch photochromes Biomolekül genannt, kann direkt bei der Herstellung des Sicherheitsmaterials erfolgen und durch die Einbringung direkt in eine Schicht ist es nicht möglich, das photochrome Biomolekül in brauchbarer Form abzulösen, womit ein wichtiger Angriffspunkt für Fälscher unterbunden ist. Zudem muss das photochrome Biomolekül nicht an einen großen Kundenkreis abgegeben werden. Das erfindungsgemäße Material lässt sich somit wegen des schwer verfügbaren photochromen Biomoleküls kaum von einem Fälscher herstellen und lässt sich auch nicht mit herkömmlichen Verfahren kopieren, da die z.B. mit fotografischen oder elektrofotografischen Methoden erstellte Reproduktion kein photochromes Verhalten zeigt.

[0013] Unter einer irreversibel lichtempfindlichen Schicht ist im Sinne der Erfindung eine beliebige Schicht zu verstehen, bei der es durch Belichtung zu einer irreversiblen Veränderung kommt, die entweder direkt detektierbar oder visuell wahrnehmbar ist, oder die zunächst nur latent vorhanden und erst nach einer chemischen Verarbeitung detektierbar oder visuell wahrnehmbar ist.

[0014] Beispiele für irreversibel lichtempfindliche Schichten im Sinne der Erfindung, bei denen es durch Belichtung zu einer irreversiblen Veränderung kommt, die direkt detektierbar ist, sind z.B. Schichten mit Farbstoffen, die durch Belichtung, insbesondere mit UV-Licht, zerstörbar und damit ausbleichbar sind oder photopolymerisierbare Schichten, wie sie z.B. in Photoresistmaterialien oder Druckplatten Verwendung finden.

[0015] Bevorzugt sind für die vorliegende Erfindung irreversibel lichtempfindliche Schichten, bei denen es durch Belichtung zu einer irreversiblen Veränderung kommt, die zunächst nur latent vorhanden und erst nach einer chemischen Verarbeitung detektierbar oder visuell wahrnehmbar ist. Solche Materialien haben u.a. den Vorteil einer höheren Lichtempfindlichkeit, was eine geringere Belichtungsintensität ermöglicht und so das photochrome Protein und/oder Mutein wenig bis gar nicht schädigt. Materialien, die solche Schichten enthalten, werden auch fotografische Materialien genannt.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Sicherheitsmaterial um ein fotografisches Material, das in wenigstens einer Schicht wenigstens ein photochromes Biomolekül aufweist. Besonders bevorzugt sind fotografische Schwarz/Weiss- und insbesondere Farbmaterialien auf Silberhalogenidbasis, wie sie z.B. für fotografische Filme und Kopiermaterialien bekannt sind.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschend gefunden, dass trotz des komplexen Schichtaufbaus und der damit verbundenen hohen Anzahl an Schichten besonders gute Ergebnisse erzielt werden können, wenn es sich bei dem Sicherheitsmaterial um ein farbfotografisches Kopiermaterial (z.B. Fotopapier) handelt, das sich für die Schnellverarbeitung eignet und dessen Silberhalogenidemulsionen insgesamt zu wenigstens 95 mol-% aus Silberchlorid bestehen. Überraschend waren die photochromen Biomoleküle und insbesondere Bakteriorhodopsine besonders stabil gegenüber den in einem solchen Schichtaufbau anwesenden Substanzen und der in diesem Fall anzuwendenden durch hohe Verarbeitungstemperaturen forcierten Schnellverarbeitung.

[0018] Dokumente mit photographischen Schichten erlauben es schnell und preiswert hochqualitative Abbildungen zusammen mit beliebigen anderen Zeichen, Mustern oder Farben dauerhaft darzustellen. So werden z.B. die deutschen Personalausweise wie auch die deutschen Reisepässe aus einem Substrat hergestellt, das photographische Schichten enthält.

[0019] Die vorliegende Erfindung erlaubt darüber hinaus eine elegante Kombination des reversiblen photochromen Effekts mit dem irreversiblen, durch Belichtung erzeugbaren Effekt. Die durch Belichtung erzeugbaren Abbildungen, Zeichen, Muster oder Farben beeinflussen den photochromen Prozess, was mit Prüfapparaturen und/oder visuell erkennbar ist und die Zahl von Sicherheitsvarianten deutlich erhöht.

[0020] Bei dem Träger gemäß der vorliegenden Erfindung kann es sich z.B. um einen solchen aus Papier, kunststoffbeschichtetem Papier, Karton, Kunststoff, Metall, Glas oder einer Mischung derartiger Materialien (sogenannter "compounds") handeln, der transparent oder nicht transparent sein kann. Bevorzugt handelt es sich um einen flexiblen Träger,

der auf- und abgerollt werden kann, insbesondere um einen solchen, der auf einen Radius von unter 10 cm aufgerollt werden kann, ohne zu zerbrechen.

[0021] Das photochrome Biomolekül wird in den Sicherheitsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt in einer so geringen Menge eingesetzt, dass es nicht mehr mit dem bloßen Auge, sondern nur noch analytisch detektierbar

ist, damit es die irreversibel erzeugten Abbildungen möglichst wenig stört.
[0022] Es kann jedoch auch in höherer Menge zum Einsatz kommen und ist dann visuell wahrnehmbar. Die je nach gewünschtem Effekt notwendige Menge kann von einem Fachmann auf dem Gebiet durch übliche Versuche ermittelt werden. Wenn eine deutliche visuelle Wahrnehmung erwünscht ist, sollten etwa 500 mg oder mehr des photochromen Biomoleküls je m² Sicherheitsmaterial eingesetzt werden, wodurch in Reflektion gemessen etwa eine optische Dichte von 0,2 erhalten wird.

[0023] Bei diesen Dichten führt das photochrome Biomolekül zu einem erheblichen Farbstich in Abbildungen wie z.B. Passfotos. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass es sich bei dem Sicherheitsmaterial um ein farbfotografisches Material handelt und der Farbstich durch eine daran angepasste (gefilterte) fotografische Belichtung derart kompensiert wird, dass ein neutralgrauer Hintergrund erzeugt wird. Auf diese Weise fällt dem Beobachter die Eigenfarbe des Proteins auch in höheren Konzentrationen nicht auf, sondern es wird nur eine Graufärbung wahrgenommen.

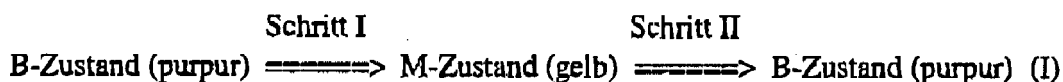
[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem photochromen Protein um ein Retinalprotein, insbesondere um Bakteriorhodopsin. Beispielhaft soll die Gewinnung und Modifizierung von Bakteriorhodopsin für den erfindungsgemäßen Zweck beschrieben werden, jedoch gelten die Ausführungen in analoger Weise auch für andere Retinalproteine.

[0025] Aus Mikroorganismen der Gattung Halobacterium salinarum kann das Protein Bakteriorhodopsin in großen Mengen gewonnen werden. Das Wildtyp-Bakteriorhodopsin ist dem Fachmann in seinen grundlegenden photochemischen und physikalischen Eigenschaften gut bekannt als photochromes Material, welches, durch Licht aktiviert, eine zyklische Folge von Intermediaten durchläuft. Eine Übersicht der genannten Eigenschaften des Bakteriorhodopsins findet sich z.B. in DE 199 14 702 Al, N. N. Vsevolodov, "Biomolecular Electronics: An Introduction via Photosensitive Proteins", Birkhäuser, Boston, 1998; in D. Oesterhelt, C. Bräuchle, N. Hampp, "Bakteriorhodopsin: A Biological Material for Information Processing", Quarterly Review of Biophysics, 24 (1991) 425-478 und N. Hampp, "Bakteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories", Chemical Reviews, 100 (2000) 1755-1776.

[0026] Dem Fachmann ist auch bekannt, dass es eine ganze Reihe von Varianten des Bakteriorhodopsins gibt, die zwar die gleiche Anfangsfärbung aufweisen wie der Wildtyp, sich jedoch in der Kinetik ihres Photozyklusses teilweise erheblich unterscheiden. Ein bevorzugtes Beispiel ist die Variante BR-D96N. Deren Eigenschaften sind in verschiedenen Publikationen beschrieben, z. B. in A. Miller, D. Oesterhelt, "Kinetic Optimization of Bakteriorhodopsin by Aspartic Acid 96 as an Internal Proton Donor", Biochim. Biophys. Acta 1020 (1990) 57- 64.

[0027] Zur Modellierung der photochromen Eigenschaften der Bakteriorhodopsine wird ein stark vereinfachter Photozyklus benutzt, der nur noch zwei Zustände enthält, die als B- und M-Zustand bezeichnet werden.

[0028] Der purpurfarbene B-Zustand kann vorteilhafterweise mit sichtbarem Licht, insbesondere einer Wellenlänge von 500 bis 600 nm, z.B. 568 nm, photochemisch gebleicht werden. Bei dieser Bleichung wird das Bakteriorhodopsin in den gelbfarbenen M-Zustand umgewandelt. Die Rückführung des Bakteriorhodopsins in den Ausgangszustand (B-Zustand) kann dann durch thermische Relaxation und/oder durch Einstrahlung von Licht eines zweiten Wellenlängenbereichs photochemisch erzielt werden. Die photochemische Variante kann z.B. in Sicherheits-Terminals zur Beschleunigung des Schaltvorgangs eingesetzt werden. Für diesen zweiten Wellenlängenbereich werden vorteilhafterweise Wellenlängen im Bereich 400 bis 450 nm, z.B. 412 nm verwendet. Der Gesamtprozess (Schaltzyklus) laut Schema (I):



ist hoch reversibel und ermöglicht eine gegenüber anderen photochromen Substanzen sehr hohe Zahl von über 10⁵ Schaltzyklen, was sowohl für Schaltzyklen mit thermischem Schritt II als auch mit photochemischem Schritt II gilt. Da jeder Schaltzyklus einem Prüfungsvorgang entspricht, ermöglicht das Bakteriorhodopsin entsprechend auch eine viel höhere Anzahl Prüfungsvorgänge als andere photochrome Substanzen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass zum Farbwechsel Licht sichtbarer Wellenlänge eingesetzt werden kann, weshalb kein UV-Licht und deshalb weder Schutzvorrichtungen noch Speziallampen benötigt werden. Zudem weisen beide Schaltzustände eine detektierbare Eigenfärbung auf.

[0029] Die sichtbare Bleichung des Bakteriorhodopsins unter Bestrahlung ist umso leichter zu detektieren, je höher die Lebensdauer des M-Zustands ist. Typischerweise erreicht man eine Bleichung von etwa 90% des Bakteriorhodopsin-Materials mit Lichtleistungen kleiner als 100 mW/cm² bei 532 nm.

[0030] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt Bakteriorhodopsin (BR) in der sogenannten Purpurmembran-Form vor in dieser Form tritt es in den Mikroorganismen der Gattung Halobacterium salinarum auf. Die Herstellung und Isolierung des Bakteriorhodopsins in Purpurmembran-Form ist technisch wohlbe-

kannt, z.B. aus EP 0 406 850 B1. In dieser Form ist Bakteriorhodopsin zwar als thermodynamisch besonders stabil bekannt, deren im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefundene besondere Stabilität gegenüber den oben genannten aggressiven chemischen Verarbeitungsbedingungen war jedoch nicht zu erwarten.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird wenigstens eine Bakteriorhodopsin-Funktionsvariante und/oder wenigstens eine Bakteriorhodopsin-Derivatisierungsvariante und/oder wenigstens eine Bakteriorhodopsin-Chromophorvariante und/oder wenigstens eine Bakteriorhodopsin-Sequenzvariante eingesetzt. Diese Varianten ermöglichen z.B. eine flexible Anpassung an die Anforderungen des Prüfungsverfahrens und erlauben insbesondere eine Korrektur der Eigenschaftsänderungen, die sich durch den erfindungsgemäßen Einbau in das Sicherheitsmaterial ergeben können. Zudem sind die Varianten schwer fälschbar und bieten dadurch eine erhöhte Sicherheit. Eine Besonderheit der Varianten liegt auch darin, dass damit neben dem einfach detektierbaren Sicherheitsmerkmal laut Schema (I) auch sogenannte Hochsicherheitsmerkmale bereitgestellt werden können, wie dies insbesondere in DE 199 14 702 A1, Sp. 3 Z. 54 bis Sp. 4 Z. 30 beschrieben ist und dass die Kombination dieser Sicherheitsmerkmale ein einfach zu nutzendes System ermöglicht, das dennoch allerhöchste Sicherheitsanforderungen erfüllt.

[0032] Durch die Verwendung von mindestens zwei Bakteriorhodopsin-Varianten ergeben sich für eine Analyse vorteilhafte Effekte, dadurch dass die Analyse zweidimensional durchführbar ist.

[0033] Unter Bakteriorhodopsin-Funktionsvarianten sollen insbesondere Varianten verstanden werden, die sich in ihrem Absorptionsspektrum und/oder ihrem Photozyklus vom Bakteriorhodopsin-Wildtyp unterscheiden und die durch Anwendung gentechnischer Methoden erhältlich sind. Eine bekannte Funktionsvariante ist z. B. die Variante D96N, bei der die Asparaginsäure an Position 96 durch Asparagin ausgetauscht ist. Diese Bakteriorhodopsin-Funktionsvariante und einige weitere sind beschrieben bei: H. Otto, T. Marti, M. Holz, T. Mogi, M. Lindau, H.G. Khorana und M. P. Heyn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 86 (1989), S. 9228-9232 und T. E. Thorgeirsson, S.J. Milder, L.J.W. Miercke, M. C. Betlach, R.F. Shand, R.M. Stroud und D.S. Kliger, Biochemistry 30 (1991). S. 9133-9142.

[0034] Unter Bakteriorhodopsin-Derivatisierungsvarianten sollen insbesondere Bakteriorhodopsin-Varianten verstanden werden, die sich vom Wildtyp durch die kovalente Ankopplung von Molekülen unterscheiden. Solche Moleküle können beispielsweise die Aufgabe haben, das Molekulargewicht von Bakteriorhodopsin zu vergrößern, um in der Massenspektroskopie ein derartiges Molekül identifizieren zu können oder ein farbiges Molekül sein, um so das Absorptionsspektrum des Bakteriorhodopsins zu verändern. Bevorzugt handelt es sich dabei um ein fluoreszierendes oder phosphoreszierendes Molekül, um so eine an das Bakteriorhodopsin gekoppelte Lumineszenz beobachten zu können, deren Emission ein zusätzliches Sicherheitsmerkmal darstellt. Durch geeignete Wahl der Lage der Emission kann eine Unterdrückung der Lumineszenz erzielt werden, wenn sich das Bakteriorhodopsin-Material im ungebleichten Zustand befindet. Dies wird erreicht, wenn die Lage der anfänglichen Bakteriorhodopsin-Absorption und der Emission des fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Materials stark überlappt. In diesem Fall absorbiert das Bakteriorhodopsin-Material die emittierten Photonen und mit bloßem Auge ist dann keine Lumineszenz wahrnehmbar. Die Lumineszenz wird erst dann sichtbar, wenn das Bakteriorhodopsin-Material photochemisch gebleicht wird.

[0035] Ebenso kann das Bakteriorhodopsin-Material auch an ein Polymer kovalent gekoppelt sein. Die Kopplungsreaktion kann z. B. nach Chignell & Chignell, Biophys. Biochem. Res. Commun. 62 (1975), S. 136- 143 und nach Renthal et al., Biochemistry 22 (1983), S.5-12 durchgeführt werden.

[0036] Es können Linkmoleküle an das Bakteriorhodopsin gekoppelt werden, die es erlauben, an diese wiederum weitere Verbindungen anzukoppeln. Moleküle, die zu den erfindungsgemäßen Aufgaben angekoppelt werden können, dienen dazu, das Molekulargewicht von Bakteriorhodopsin zu vergrößern, um in der Massenspektroskopie ein derartiges Molekül identifizieren zu können.

[0037] Unter Bakteriorhodopsin-Chromophor-Varianten sollen insbesondere Bakteriorhodopsin-Varianten verstanden werden, die sich vom Wildtyp durch die Entfernung bzw. den Austausch der chromophoren Retinyliden- Gruppe durch ein anderes Molekül, sogenannte Retinal-analige Moleküle, unterscheidet. Das Retinalanaloge Molekül kann kovalent über Lysin-216 an Bakteriorhodopsin gebunden sein.

[0038] Unter Bakteriorhodopsin-Sequenzvarianten sollen insbesondere solche Bakteriorhodopsin-Varianten verstanden werden, die sich vom Wildtyp durch den Verlust oder den Austausch oder die Hinzufügung einer oder mehrerer Aminosäuren unterscheiden, die aber nicht zu einer wesentlichen Beeinflussung des Photozyklus führen. Sequenzvarianten von Bakteriorhodopsin sind z. B. D36C oder Varianten, bei denen am N- Terminus oder C-Terminus Aminosäuren angehängt werden. Die Kombination der Modifikationen der oben genannten Varianten führt zu neuen, bevorzugten Varianten, wodurch eine enorme Vielzahl an verschiedenen Bakteriorhodopsin-Zubereitungen möglich wird. Wegen der enorm hohen Anzahl möglicher "Codes" wird nur ein minimaler Bruchteil aller möglichen "Codes" in einer Produktion jemals benutzbar sein. Selbst wenn das Verfahren der Codierung durch spezifische Sequenzen bekannt ist, fehlt einem Fälscher die Information welche Codes überhaupt jemals benutzt wurden.

[0039] Die Bakteriorhodopsin-Zubereitung kann weiterhin neben Bakteriorhodopsin ein herkömmliches, nicht photo-

chromes Pigment, und/oder ein Fluorochrom und/oder ein weiteres photochromes Pigment enthalten. Durch die Mischung mit Bakteriorhodopsin kann das Pigment oder Fluorochrom innerhalb der Sicherheitsmarkierung verborgen sein. Bei einer solchen Ausführungsform kann es weiterhin zweckmäßig sein, zusätzlich zum sichtbaren Licht UV-Licht zu verwenden.

[0040] Wie erwähnt, sind weitere Möglichkeiten zur Herstellung von Bakteriorhodopsin-Varianten durch Ersetzen der chromophoren Retinyliden- Gruppe möglich. Hierbei wird eine Modifikation der photophysikalischen Eigenschaften erreicht, wobei bevorzugt Dihydroretinal oder 4-Ketoretinal zum Einsatz kommen können.

[0041] Die Prüfung der Zusammensetzung des applizierten Bakteriorhodopsin- Materials kann durchgeführt werden, indem mittels mikroanalytischer Sequenzierung die Aminosäuresequenz des Bakteriorhodopsin-Materials ganz oder teilweise bestimmt wird oder indem mittels immunologischer Verfahren die Reaktion mit einem spezifischen Antikörper gemessen wird.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Sicherheitsmaterial Bakteriorhodopsin-Varianten mit gezielt veränderten Aminosäuresequenzen, wobei die Sequenzänderung nicht die photophysikalischen Eigenschaften beeinflusst und/oder mit chemisch angebondenen Molekülen. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus zwei oder mehr der obigen Bakteriorhodopsin-Variantentypen.

[0043] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem photochromen Biomolekül um ein Bakteriorhodopsin, bei dem a) der zur Ausbildung der Purpurmembbran-Form des Proteins notwendige Bereich gegenüber dem Bakteriorhodopsin-Wildtyp unverändert ist, oder b) in Schleifen und/oder dem C-Terminus und/oder dem N- Terminus der Polypeptidkette mindestens ein Aminosäure-Austausch gegenüber dem Bakteriorhodopsin-Wildtyp vorhanden ist, umfassend Deletionen, Additionen, Insertionen und/oder Substitutionen, wobei diese Aminosäure-Austausche nicht zu einer Änderung der durch den photochromen Bereich bestimmten photochromen Eigenschaften des Bakteriorhodopsins führen.

[0044] Bei dem derartig charakterisierten Bakteriorhodopsin ist am C-Terminus bevorzugt mindestens eine Aminosäure addiert.

[0045] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Bakteriorhodopsin-Variante mindestens ein Cystein enthält und/oder einen vom Wildtyp verschiedenen Photozyklus oder eine vom Wildtyp verschiedene Anfangsfarbe besitzt.

[0046] Bei der Einbringung des Bakteriorhodopsins können als Lösungsmittel z.B. Wasser oder organische Lösungsmittel, wie z. B. solche auf Alkoholbasis, verwendet werden.

[0047] Neben der bevorzugten Purpurmembbranform des Bakteriorhodopsins kann das erfindungsgemäße Sicherheitsmaterial zusätzlich Bakteriorhodopsin in solubilisierter Form enthalten.

[0048] Bakteriorhodopsin in solubilisierter Form läßt sich gewinnen, indem das Bakteriorhodopsin-Gen in einem Wirt wie z. B. E. coli exprimiert wird und mit zugesetztem Retinaldehyd rekonstituiert wird. Eine weitere Möglichkeit ist, daß Bakteriorhodopsin aus Purpurmembbran durch Entfernen der Lipide gewonnen wird. Dazu wird beispielsweise eine Purpurmembbran- Suspension ($OD_{570} < 5$) in Wasser oder Puffer mit 1 % Triton- X 100 versetzt und 1 h mit einer Mikrosonde eines Sonifiers kontinuierlich beschallt. Der nach dem Abzentrifugieren erhaltene Überstand enthält Bakteriorhodopsin in solubilisierter Form.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Sicherheitsmaterial UV-absorbierende Substanzen. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, diese UV-Absorber innerhalb und besonders bevorzugt oberhalb der Schicht unterzubringen, die das photochrome Biomolekül enthält. Mit oberhalb ist ein Ort im Schichtverband gemeint, der weiter vom Träger entfernt ist als die das photochrome Biomolekül enthaltende Schicht. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff. UV-Absorber enthaltende Sicherheitsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung eignen sich besonders bevorzugt für offen zu tragenden Ausweise und solche, die auch Fluoreszenzfarbstoffe enthalten, die mit UV-Licht angeregt werden müssen.

[0050] Eine weitere Steigerung der Fälschungssicherheit sowie ein erhöhter Schutz gegen Umwelteinflüsse kann durch Laminierung der Sicherheitsmaterialien erfolgen, die insbesondere mit transparenten Kunststofffolien erfolgen kann. Die Laminierung kann einseitig erfolgen, ein erhöhter Schutz wird jedoch durch eine beidseitige Laminierung erreicht. Die Hauptflächen der Ausweismaterialien können durch das Laminat nur teilweise oder genau passend abgedeckt werden, ein besonders hoher Schutz wird jedoch durch überstehende Laminat-Folien erreicht, deren überstehende Ränder verschweisst oder verklebt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die an sich bekannte Wirkung der Laminierung für die erfindungsgemäßen Materialien besonders ausgeprägt ist, da der Schichtverband an der das photochrome Biomolekül enthaltenden Schicht eine etwas geringere Haftung aufweist und es deshalb praktisch unmöglich ist, die auflaminierte Folie ohne Zerstörung des Materials abzulösen.

[0051] Die das photochrome Biomolekül aufweisende Schicht kann die üblichen für fotografische Materialien bekannten Schichtzusätze enthalten, um eine gute Gußqualität, Haftung und Kratzfestigkeit zu erreichen. Neben Wasser z.B. ein Bindemittel, insbesondere eine inerte Gelatine, Netzmittel wie z.B. Fluortenside oder Manoxol und Mittel zur Einstellung der Viskosität, wie z.B. Polystyrolsulfonsäure (PSS).

[0052] Das erfindungsgemäße Sicherheitsmaterial enthält üblicherweise ein Bindemittel, das bei der Herstellung durch Zusatz eines Härtungsmittels, insbesondere eines Soforthärtungsmittels gehärtet wird und nur so den hohen Temperaturen bei der chemischen Verarbeitung standhält. Bei Anwesenheit der photochromen Biomoleküle hat es sich herausgestellt, dass bezogen auf die Gesamt-Bindemittelmenge die Härtungsmittelmenge deutlich erhöht werden muss, um eine vergleichbare Schichtstabilität gegenüber dem Material ohne das photochrome Biomolekül zu erhalten. Bevorzugt enthält das Sicherheitsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung wenigstens 0,05 g Härtungsmittel je g Bindemittel, insbesondere wenigstens 0,1 g Härtungsmittel je g Bindemittel.

[0053] In sowie benachbart zu der das photochrome Biomolekül enthaltenden Schicht hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn sowohl bei der Herstellung als auch im fertigen Material möglichst wenig organische Lösungsmittel vorhanden sind, wie sie z.B. üblicherweise für das Einbringen nicht wasserlöslicher Substanzen verwendet werden. Wird dafür die Menge an organischem Lösungsmittel weitmöglichst verringert, indem die Substanzen z.B. als Dispergate oder Emulgator statt als Lösungen eingesetzt werden oder indem wo möglich wasserlösliche Verbindungen eingesetzt werden, wird die photochrome Aktivität trotz Einbau in den Schichtaufbau kaum negativ beeinflusst.

[0054] Das photochrome Biomolekül kann sich gemäß der vorliegenden Erfindung in einer oder mehreren beliebigen Schichten des Sicherheitsmaterials befinden, überraschend hat sich jedoch gezeigt, dass die photochrome Aktivität zunimmt, wenn es näher am Träger angeordnet und somit von einem großen Teil des Schichtaufbaus überdeckt ist. Besonders bevorzugt ist die das photochrome Biomolekül enthaltende Schicht direkt auf dem Träger angeordnet oder lediglich durch eine Schicht von dem Träger entfernt, die als wesentlichen Bestandteil ein Bindemittel enthält.

[0055] Um das phototrope Schaltverhalten zu verbessern, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zu einer beliebigen Schicht, bevorzugt zu einer der BR-Schicht benachbarten Schicht und insbesondere zu der BR-Schicht selbst eine der folgenden Substanzen allein oder in Kombination zuzumischen: organische Amine und Ammonium-Verbindungen, Peptide und Aminosäuren sowie den chemischen Derivaten der genannten Verbindungen, bevorzugt Aminderivate der Aromaten und Alkane, insbesondere Stoffe mit primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppen; besonders bevorzugt Triethanolamin, Alkylamin, Diaminotoluol, Betain, Serin, Threonin, Cystein, Lysin, Arginin, Tyrosin, Asparagin, Glutamin, Histidin, Polyethylenamin, Aminohydroxypyridin und Aminomethoxypyridin. Ganz besonders bevorzugt ist Arginin. Die genannten Substanzen führen insbesondere zu einer verringerten Klimaabhängigkeit des photochromen Verhaltens und ermöglichen eine auswertbare Photochromie selbst bei geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Die erfindungsgemäßen Sicherheitsmaterialien ergeben bevorzugt im Bereich von 30 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit, bevorzugt von 50 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit, eine messbare Photochromie und dieses Verhalten kann durch Einsatz der zuvor genannten Substanzen gesteuert werden. Für den Einsatz in fotografischen Sicherheitsmaterialien ergibt sich daraus der Vorteil, dass das Material gut getrocknet und dann z.B. eingeschweisst werden kann und so an Stabilität gewinnt.

[0056] Weitere Vorteile konnten dadurch erzielt werden, dass das Sicherheitsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung Substanzen enthält, die mit dem bei der chemischen Verarbeitung entstehenden Entwickleroxidaionsprodukt reagieren. Dazu gehören neben z.B. Farb- Masken- und Weisskupplern insbesondere Scavenger, die dem Fachmann für fotografische Materialien bekannt sind. Überraschend kann durch solche Substanzen die photochrome Aktivität erhöht werden. Bevorzugt werden die mit dem Entwickleroxidaionsprodukt reagierenden Substanzen in der das photochrome Biomolekül enthaltenden Schicht oder oberhalb davon, insbesondere oberhalb davon eingesetzt, wobei je Schicht bevorzugt von 0,03 bis 0,5 g/m², insbesondere von 0,1 bis 0,25 g/m² solcher Substanzen eingesetzt werden. Ein hoher Gehalt ist für den photochromen Effekt günstig, die Menge darf jedoch nicht zu sehr erhöht werden, um die Haftung zwischen den Schichten nicht zu beeinträchtigen. Die optimale Menge kann von einem Fachmann auf dem Gebiet durch übliche Versuche ermittelt werden.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist oberhalb der das photochrome Biomolekül enthaltenden Schicht eine Barrierschicht angeordnet, die für das Entwickleroxidaionsprodukt weitestgehend undurchlässig ist. Dies kann z.B. dadurch erreicht werden, dass die Barrierschicht wenigstens eine der zuvor genannten Substanzen enthält, die mit dem Entwickleroxidaionsprodukt reagieren, kann jedoch auch z.B. durch Bindemittel und eine besonders starke Härtung in der Barrierschicht erreicht werden, wodurch die Quellung und damit das Eindiffundieren des Entwicklers vermindert wird.

[0058] An die Stabilität von Ausweismaterialien werden hohe Anforderungen gestellt, was auch für die Stabilität gegenüber Bakterien- oder Pilzbefall gilt, denn solche Materialien werden oft mit den Fingern berührt und können so leicht kontaminiert werden. Die für fotografische Materialien bekannten Bakterizide und Fungizide können jedoch nicht uneingeschränkt für die Sicherheitsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. So wurde überraschend gefunden, dass einige der bekannten Bakterizide und Fungizide die photochrome Aktivität erheblich verringern. Die Auswahl geeigneter Biozide kann jedoch leicht über einen Test erfolgen, bei dem die zu prüfende Substanz dem Sicherheitsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung zugesetzt wird und das Material 48 Stunden einer Temperatur von 60 °C ausgesetzt wird, ohne dass die relative Luftfeuchte geregelt wird. Danach wird die Photochromie und die Zykluszahl bestimmt. Materialien, die nach diesem Stresstest weiterhin eine für den angestrebten Zweck ausreichend deiektierbare photochrome Aktivität aufweisen, sind als erfindungsgemäße Sicherheitsmaterialien geeignet und die so getesteten

Biozide für diesen Einsatzzweck tauglich.

[0059] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitsmaterials mit einem Träger und wenigstens einem photochromen Protein und/oder einem Mutein eines photochromen Proteins, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitsmaterial auf dem Träger wenigstens eine irreversibel lichtempfindliche Schicht aufweist, wobei das wenigstens eine photochrome Protein und/oder Mutein zumindest in der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und/oder in einer optionalen zusätzlichen Schicht enthalten ist und wobei die Schicht bzw. die Schichten als fließfähige Zubereitungen, insbesondere als wässrige Zubereitungen, auf den Träger aufgebracht werden.

[0060] Das Aufbringen kann nach beliebigen bekannten Methoden erfolgen, also z.B. auch durch Aufstreichen bzw. Rakeln, bevorzugt wird es jedoch mit kontinuierlichen Gießverfahren, insbesondere Kaskaden- und Vorhangbeguß durchgeführt, wie sie für fotografische Materialien bekannt sind. Dabei werden besonders bevorzugt mehrere Schichten gleichzeitig, insbesondere alle Schichten gleichzeitig, auf den Träger aufgebracht. Mit den kontinuierlichen Gießverfahren sind sehr gleichmäßige Schichten möglich und es hat sich gezeigt, dass damit die Schichthaftungsprobleme, die durch Einbringen von photochromen Biomolekülen in den Schichtverband entstehen, gegenüber nichtkontinuierlichen Methoden erheblich verringert werden können. Zudem wurde überraschend gefunden, dass mit diesen kontinuierlichen Gießverfahren die photochrome Aktivität verbessert wird, was an der saubereren Schichttrennung liegen könnte, wodurch die Schicht mit dem photochromen Biomolekül keine Verbindungen aus anderen Schichten enthält, die die Aktivität verringern können. Die Gießparameter wie Viskosität und Oberflächenspannung können nach üblichen Methoden der gewünschten Gießmethode und der Gießgeschwindigkeit angepasst werden. Für Gießgeschwindigkeiten um 50 m/min und Verwendung eines Kaskadengießers haben sich z.B. Viskositäten der Gießlösung zwischen 80 und 120 cPa als günstig erwiesen, bei Verwendung eines Vorhanggießers und Gießgeschwindigkeiten über 300 m/min dagegen Viskositäten von 300 cPa und darüber. Der pH-Wert der Zubereitung mit dem photochromen Biomolekül (der Gießlösung) beträgt bevorzugt von 4 bis 7, insbesondere von 5 bis 5,5.

[0061] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Sicherheitsmaterial in zwei Durchgängen gefertigt. Im ersten Durchgang wird der Träger nur mit der das photochrome Biomolekül enthaltende Schicht versehen. Dies hat z.B. den Vorteil, dass solche substrierten Träger direkt beim Hersteller des Trägers in großen Mengen gefertigt werden können. Die Herstellung kann auf bekannte Weise wie oben zum Stand der Technik beschrieben erfolgen, indem die Zubereitung mit dem photochromen Biomolekül auf einen stationären Träger gegossen wird. Es war jedoch nicht möglich, diese Methode auf kontinuierliche Gießverfahren zu übertragen, die erst eine rationelle Fertigung in großem Maßstab ermöglichen. Trotz der üblichen Einstellversuche der Gießlösung gelang es nicht, eine Zubereitung, die ein photochromes Biomolekül enthält, direkt kontinuierlich und mit akzeptabler Gußqualität auf einen Träger zu gießen. Erst die Einführung einer zusätzlichen Schicht, die zumindest ein Bindemittel enthält, zwischen Träger und der Schicht mit dem photochromen Biomolekül, ermöglichte eine kontinuierliche Beschichtung des Trägers. Eine solche Zwischenschicht ist nicht notwendig, wenn das Material mit allen Schichten, also auch mit der wenigstens einen irreversibel lichtempfindlichen Schicht, zusammen in einem Maschinendurchgang gleichzeitig kontinuierlich gegossen wird. Für diesen gleichzeitigen Beguß werden bevorzugt Kaskaden- und Vorhanggießmaschinen verwendet, die mit einem Gießkopf ausgestattet sind, der so viele Gießschlitze aufweist, wie das Material Schichten enthält, es können jedoch auch zwei oder mehrere Gießköpfe hintereinander angeordnet sein, die zusammen die benötigte Anzahl an Gießschlitzen aufweisen. Als ein Maschinendurchgang ist ist Rahmen der vorliegenden Erfindung das Abrollen der zu begießenden Bahn, deren Beguß mit einer oder mehreren Schichten und deren Trocknung zu verstehen. Nach der Trocknungsstrecke kann ein weiterer Gießer samt nachgeschalteter Trocknungsstrecke vorgesehen sein, was den zweiten Maschinendurchgang ohne Unterbrechung erlaubt, das getrocknete Material kann nach dem ersten oder weiteren Maschinendurchgängen jedoch auch aufgewickelt werden. Die so erhaltene getrocknete Bahn kann dann in einem oder mehreren weiteren Maschinendurchgängen mit weiteren Schichten begossen werden. Wenn ein weiterer Maschinendurchgang beabsichtigt ist, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als oberste Schicht bei dem vorhergehenden Durchgang eine zusätzlich Schicht aufzubringen, die als Haft- bzw. Vermittlungsschicht für die im weiteren Maschinendurchgang aufgebraachte Schicht bzw. aufgetragenen Schichten wirkt und bevorzugt wenigstens ein Bindemittel und/oder wenigstens ein Verdickungsmittel, insbesondere ein Verdickungsmittel umfasst.

[0062] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Material mit wenigstens zwei Schichten auf einem Träger, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Schicht wenigstens ein photochromes Biomolekül enthält und zwischen dieser Schicht und dem Träger wenigstens eine andere Schicht angeordnet ist, die die Benetzung des Trägers mit der wenigstens ein photochromes Biomolekül enthaltenden Schicht verbessert und zu einer besseren Haftung dieser Schicht führt. So kann ein gleichmäßig beschichtetes Material mit wenigen oder ganz ohne Gießfehler wie z.B. Streifen erhalten werden. Die wenigstens eine Schicht zwischen Träger und photochromes Biomolekül enthaltenden Schicht enthält bevorzugt wenigstens ein Bindemittel, insbesondere ein härtpbares Bindemittel wie z.B. inerte Gelatine und/oder wenigstens ein Verdickungsmittel und/oder wenigstens ein Netzmittel. Dieses Material kann gehärtet werden, wenn es nicht weiter kontinuierlich begossen werden soll, wozu einer der genannten Schichten oder bevorzugt in einer separaten Härtungsschicht ein Härtungsmittel zugesetzt wird, das für das verwendete Bindemittel geeignet ist. Besonders bevorzugt werden als Härtungsmittel die für fotografische Materialien bekannten Soforthärtungsmittel eingesetzt.

[0063] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es jedoch bevorzugt, das wie vorstehend beschrieben erhaltene Material nicht zu härten, sondern wie oben beschrieben als oberste, am weitesten vom Träger entfernte Schicht mit einer zusätzlichen Haft- bzw. Vermittlungsschicht zu versehen. Ein solches Material eignet sich hervorragend als Basis für einen zweiten bzw. weitere Maschinendurchgänge um zu dem photochromen Sicherheitsmaterial gemäß der vor-

liegenden Erfindung zu gelangen.
[0064] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitsmaterials mit einem Träger und wenigstens einem photochromen Protein und/oder einem Mutein eines photochromen Proteins, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitsmaterial auf dem Träger wenigstens eine irreversibel lichtempfindliche Schicht aufweist, wobei das wenigstens eine photochrome Protein und/oder Mutein zumindest in der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und/oder in einer optionalen zusätzlichen Schicht enthalten ist und wobei die Schicht bzw. die Schichten in einem, zwei oder mehreren Maschinendurchgängen kontinuierlich aufgebracht werden.

[0065] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur chemischen Verarbeitung des Sicherheitsmaterials gemäß der vorliegenden Erfindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Verarbeitung gemäß dem Charakter des Materials erfolgt. Überraschend wurde gefunden, dass die Verarbeitung nach den Verfahren erfolgen kann, die für die entsprechenden Materialien ohne das photochrome Biomolekül bekannt sind. Für fotografische Materialien umfasst die Verarbeitung üblicherweise deren Entwicklung, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren und/oder Wässern, wobei Bleichen und Fixieren häufig auch in einem Verarbeitungsschritt erfolgen kann.

[0066] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde jedoch gefunden, dass die Entwicklung das photochrome Verhalten verändert und insbesondere die photochrome Aktivität verringern kann. Dieser an sich unerwünschte Effekt kann jedoch auch dahingehend genutzt werden, dass ein Verarbeitungsprozess z.B. mit bestimmten Verarbeitungsparametern wie z.B. Entwicklungstemperaturen und -zeiten ausgearbeitet wird, der das photochrome Verhalten auf eine bestimmte Weise verändert. Solche Versuche können von einem Fachmann auf dem Gebiet leicht durchgeführt werden. Wenn die so festgelegten Verarbeitungsbedingungen geheimgehalten und nur einem sehr engen Personenkreis bekanntgegeben werden, erhöht dies zusätzlich die Sicherheit, da selbst ein exakt nachgestelltes Material von einem Fälscher nicht typgemäß verarbeitet werden kann und sich somit von dem legal hergestellten und verarbeiteten Material unterscheidet.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unterscheiden sich deshalb die Verarbeitungsbedingungen gegenüber den für das Material ohne das photochrome Biomolekül üblichen und typgemäßen Bedingungen derart, dass sich dadurch eine messbare Veränderung des photochromen Verhaltens ergibt. Handelt es sich bei dem Material gemäß der vorliegenden Erfindung z.B. um ein Fotopapier auf Silberhalogenidbasis, das ein photochromes Biomolekül enthält, wird dies bevorzugt mit einem Prozess verarbeitet, der sich von den bekannten Typ-Prozessen für Minilabs und Grosslabors derart unterscheidet, dass sich eine messbare Änderung der photochromen Aktivität, ergibt.

[0068] Bevorzugt werden die üblichen Entwicklungsbedingungen dahingehend verändert, dass der schädigende Einfluss der Verarbeitung verringert wird, damit sich die Farbe, Struktur und Funktion des photochromen Biomoleküls nicht wesentlich ändert und eine möglichst hohe photochrome Aktivität erzielt wird. So ist trotz der Verarbeitung ein deutlicher Farbübergang zu detektieren, der je nach Anforderung an das Material bei genügender Menge an photochromen Biomolekül auch visuell wahrnehmbar ist.

[0069] Als vorteilhaft hat es sich dafür erwiesen, wenigstens einem Verarbeitungsbad allein oder in Kombination bestimmte N-haltige Verbindungen zuzusetzen, die oben schon als bevorzugte Schichtzusätze genannt wurden: organische Amine und Ammonium-Verbindungen, Peptide und Aminosäuren sowie den chemischen Derivaten der genannten Verbindungen, bevorzugt Aminderivate der Aromaten und Alkane, insbesondere Stoffe mit primären, sekundären, tertiären oder quartären Aminogruppen; besonders bevorzugt Triethanolamin, Alkylamin, Diaminotoluol, Betain, Serin, Threonin, Cystein, Lysin, Arginin, Tyrosin, Asparagin, Glutamin, Histidin, Polyethylenamin, Aminohydroxypyridin und Aminomethoxypyridin. Ganz besonders bevorzugt ist Arginin, Diese Zusätze können dem Material vor der Verarbeitung eingebadet werden, z.B. indem das Material vor dem ersten Verarbeitungsschritt durch eine Lösung, insbesondere eine wässrige Lösung einer solchen Verbindung geleitet wird. Die Zusätze können jedoch auch einem oder mehreren der Verarbeitungsbäder zugesetzt werden. Besonders bevorzugt werden die genannten Verbindung mittels des Schlussbades eingebracht, wobei es sich um ein Stabilisierungsbad oder ein einfaches Wässerungsbad handeln kann. Durch solche Zusätze wird das Schaltverhalten deutlich verbessert und die Geschwindigkeit des Farbwechsels kann gezielt beeinflusst werden. Bevorzugt können auch Kombinationen der genannten Verbindungen in einem oder verschiedenen Bädern eingesetzt werden, z.B. Arginin und Triethanolamin.

[0070] Als weitere bevorzugte Maßnahme zur Verbesserung des photochromen Schaltverhaltens wurde gefunden, die üblicherweise in den Bädern, insbesondere im Entwickler verwendeten Salze, insbesondere Puffersubstanzen, die als Gegenion häufig das Kaliumion aufweisen, wie z.B. Kaliumcarbonat, durch solche mit Natriumionen zu ersetzen.

[0071] Zudem hat es sich als günstig erwiesen, in den Bädern auf organische Lösungsmittel möglichst zu verzichten und in wenigstens einem, in mehreren oder allen Bädern bezogen auf die Gesamtlösungsmittelmenge in dem jeweiligen Bad zu einem Anteil von wenigstens 20 Gew.-%, insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-% und wenn möglich 100 Gew.-% Wasser zu verwenden. Kann auf organische Lösungsmittel nicht verzichtet

werden, werden bevorzugt solche eingesetzt, die mit BR besonders gut verträglich sind, was durch einfache Verarbeitungsversuche leicht ermittelt werden kann.

[0072] Bevorzugt wird wenigstens einem Verarbeitungsbad, insbesondere dem abschließenden Stabilisierungsbad, wenigstens eine bakterizide und/oder wenigstens eine fungizide Komponente zugesetzt. Bevorzugt werden dafür solche Substanzen verwendet, die den oben beschriebenen Stresstest bestanden haben.

[0073] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Sicherheitsmaterials in verarbeiteter oder unverarbeiteter Form für individualisierbare Dokumente mit erhöhten Sicherheitsanforderungen, z.B. im Bereich des Produktschutzes, des Warenverkehrs oder z.B. im Bereich von Identitätskarten, Pässen, Ausweisen, Visa und anderen sicherheitsrelevanten Dokumenten.

[0074] Produkte, welche mit dem erfindungsgemäßen Merkmal versehen sind, sind auf einfache Weise gegen Nachahmung geschützt. Das photochrome Merkmal authentifiziert das Produkt bei visueller und / oder maschineller Prüfung.

[0075] Ein personalisiertes Dokument, ein Kartensystem oder ein anderer Gegenstand der zur Authentifizierung eines Zutrittsrechtes oder Nutzungsrechtes eines Raumes oder eines Gerätes dient, kann mit dem erfindungsgemäßen Merkmal leicht erhalten werden. Das Merkmal kann hier nach maschineller Verifizierung der visuell wahrnehmbaren oder visuell nicht wahrnehmbaren Photochromie die Authentifizierung bedingen.

[0076] Ein Dokument oder ein Kartensystem oder ein Produkt, welches ein erfindungsgemäßes Merkmal enthält kann nicht nur visuell, sondern auch mit Hilfe von Geräten, welche eine Farbänderung oder Absorptionsänderung infolge eines Wechsels der Beleuchtungsbedingungen für das Merkmal detektieren, geprüft werden. Dies kann beispielsweise durch die Beleuchtung des Merkmals mit unterschiedlichen Leuchtdioden oder anderen Lichtquellen und der Detektion des reflektierten oder transmittierten Lichtes über eine Photodiode oder einen anderen Detektor geschehen. Das Material ändert z.B. bei Bestrahlen mit Licht einer Leuchtdiode mit einem Emissionsmaximum im grünen oder gelben Bereich seine Farbe von purpur nach gelb. Dies ist besonders leicht zu erkennen, wenn nicht die ganze Fläche bestrahlt wird und insbesondere wenn das fotografische Material in diesem Bereich entweder eine geringe Anfärbung aufweist oder eine durch Belichtung und Verarbeitung erzeugte Anfärbung, die im Zusammenspiel mit der Farbe des photochromen Biotnoleküls zu einer gut detektierbaren bzw. visuell wahrnehmbaren Farbänderung führt. Ohne weiteres Zutun, kehrt nach einigen Sekunden bis Minuten, je nach verwendeter Zubereitung, die purpurne Farbe zurück und der Anfangszustand ist wiederhergestellt. Alternativ kann durch Bestrahlen mit Licht einer Leuchtdiode mit einem Emissionsmaximum im Blaubereich die purpurne Farbe sofort wiederhergestellt werden. Der technische Aufwand für die Prüfung ist minimal. Der Anwender kann mit dem bloßen Auge die Farbänderung verfolgen, der Meßprvzefi läßt sich aber bevorzugt auch maschinell durchführen.

[0077] Das Sicherheitsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung kann bevorzugt mit einer Sicherheitsmarkierung versehen sein, die z.B. über den fotografischen Schichtverband einfach und dennoch in sehr komplexer Form erzeugt werden kann. Bei Belichtung verändert die Sicherheitsmarkierung ihre Farbe und nach einer kurzen Zeit von ca. 30 bis 60 s und/oder bei Belichtung mit Licht des blauen Wellenlängenbereichs kehrt die ursprüngliche violette Farbe wieder zurück.

[0078] Die erfindungsgemäßen Materialien bieten auch einen hohen Kopierschutz. Wird ein solches Sicherheitsmaterial, wie z.B. ein Ausweis, mit Hilfe eines Photokopierers vervielfältigt, so wird durch die Bestrahlung mit Licht während des Kopiervorgangs das lichtempfindliche Bakteriorhodopsinmaterial gebleicht und dieser Zustand in der Kopie irreversibel eingefroren, wodurch sich die Kopie eindeutig erkennbar von dem Original unterscheidet. Damit dieser Effekt genutzt werden kann, sollte die Menge an photochromen Biomolekül hoch genug sein, um eine visuelle Erkennung zu ermöglichen. Der Kopierschutzeffekt kann noch dadurch verstärkt werden, dass in einer purpurnen Farbe, die der des photochromen Biomoleküls ähnelt, ein Muster einbelichtet wird, das erst sichtbar wird, wenn das photochrome Biomolekül in seinen M-Zustand übergeht.

[0079] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0080] Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarhbleich-Verfahren. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995) und Research Disclosure 38957 (1996).

[0081] Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil XV (1996), S. 627 dargestellt.

[0082] Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

[0083] Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colomegarivfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

[0084] Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

[0085] Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183 - 193 und in Research Disclosure 38957 Teil XI (1996), S. 624 beschrieben.

[0086] Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

[0087] Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE-25 30 645).

[0088] Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

[0089] Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil II.A (1996), S. 598.

[0090] Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektalsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

[0091] Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromididemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

[0092] Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbreaktprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

[0093] In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z.B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

[0094] Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290, in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86 und in Research Disclosure 38957, Teil X.C (1996), S. 618.

[0095] Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

[0096] Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

[0097] Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

[0098] Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

[0099] Das fotografische Material kann weiterhin Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichts-

chutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}, Farbstoffe, Weichmacher (Latexes), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschleiers, und zur Verringerung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

[0100] Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

[0101] Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

[0102] Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiele

[0103] Die in den Beispielen eingesetzte Bakteriorhodopsin-Suspension (BR-Suspension) wurde durch die Universität Marburg, Prof. Dr. Hampp bereitgestellt. Die Gehaltsangaben in mg beziehen sich dabei auf die jeweils eingesetzte Bakteriorhodopsinmenge selbst.

Beispiel 1

[0104] Ein für einen Schnellverarbeitungsprozess geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge mit einem Kaskadengießer aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau 101

[0105]

Schicht 1a: (Hilfsschicht 1) laut Tabelle 1
1,84 g Gelatine

Schicht 1b: (Substratschicht)
Gelatine laut Tabelle 1.
BR-Suspension laut Tabelle 1

Schicht 1c: (Hilfsschicht 2) laut Tabelle 1
0,05 g Verdickungsmittel VM=1

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,94 Mol-% Chlorid,
0,06 Mol-% Bromid, mittlerer Konidurchmesser 0,85 µm) aus 0,39 g AgNO₃.
0,94 g Gelatine
0,375 g Gelbkuppler GH-1
0,125 g Gelbkuppler-GB-2
0,30 g Dibutylphthalat (DBP)
0,10 g Stabilisator ST-1

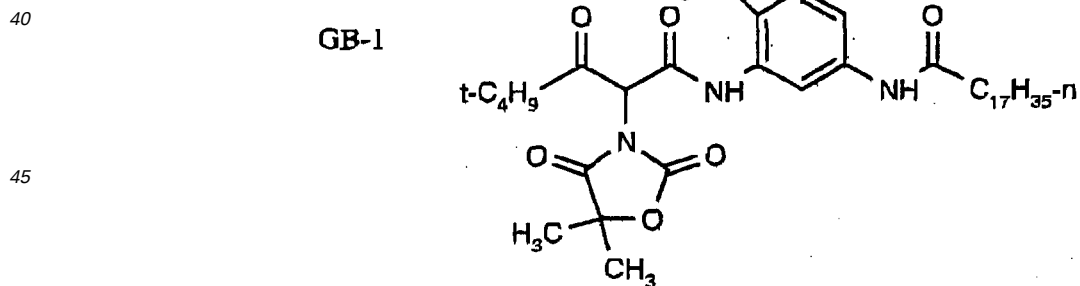
Schicht 3: (Zwischenschicht)
1,24 g Gelatine
BR-Suspension laut Tabelle 1
0,155 g EOP-Fänger SC-1
0,028 g EOP-Fänger SC-2
0,155 g DBP
0,028 g Trikresylphosphat (TKP)

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)
grünempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,9 Mol-% Chlorid,
0,1 Mol-% Bromid, mittlerer Konidurchmesser 0,48 µm) aus 0,18 g AgNO₃

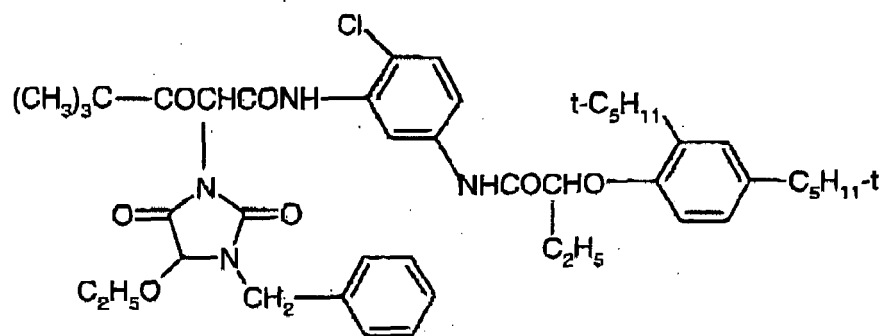
EP 1 767 988 A1

- 0,75 g Gelatine
 0,14 g Purpurkupppler laut Tabelle 1
 0,15 g Stabilisator ST-2
 0,20 g Stabilisator ST-3
 5 0,186g TKP
 Schicht 5: (UV-Schutzschicht)
 1,13 g Gelatine
 0,40 g UV-Abgorber UV-1
 0,70 g UV-Absorber UV-2
 10 0,125 g EOP-Fänger SC-1
 0,021 g EOP-Fänger SC-2
 0,125 g DBP
 0,021 g TKP
 Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)
 15 rotempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,7 Mol-% Chlorid,
 0,3 Mol-% Bromid, mittlerer Karndurchmesser 0,48 μm) aus 0,30 g AgNO_3 .
 0,73 g Gelatine
 0,35 g Blaugrünkupppler BG-1
 0,35 g TKP
 20 Schicht 7: (UV-Schutzschicht)
 0,45 g Gelatine
 0,148 g UV-Absorber UV-1
 0,026 g UV-Absorber UV-2
 0,05 g EOP-Fänger SC-1
 25 0,05 g DBP
 Schicht 8: (Schutzschicht)
 0,62 g Gelatine
 0,059 g Weißtöner WT-1
 1,20 ml Silikonöl.
 30 2,50 mg Abstandshalter aus Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 μm
 Schicht 9: (Härtungsschicht)
 0,113 g Verdickungsmittel VM-1
 Härtungsmittel H-1 laut Tabelle 1

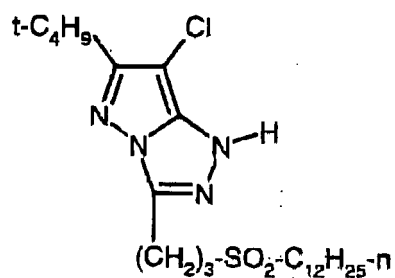
35 **[0106]** In Schichtaufbau 101 werden folgende Verbindungen verwendet:



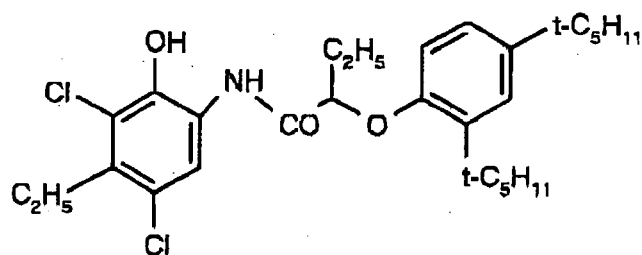
GB-2



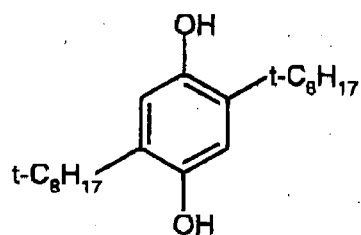
PP-1



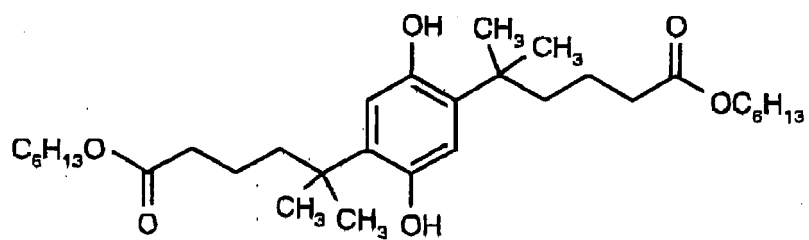
BG-1



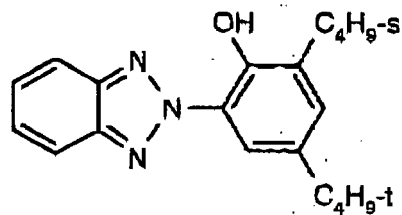
SC-1



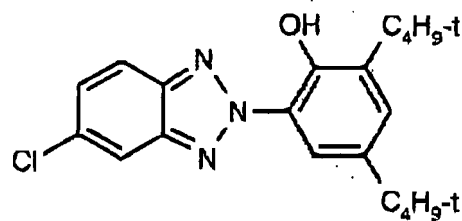
SC-2



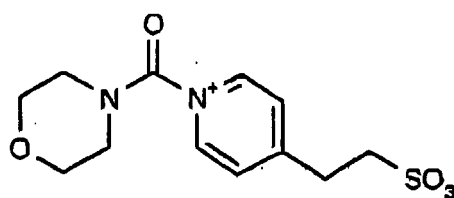
UV-1



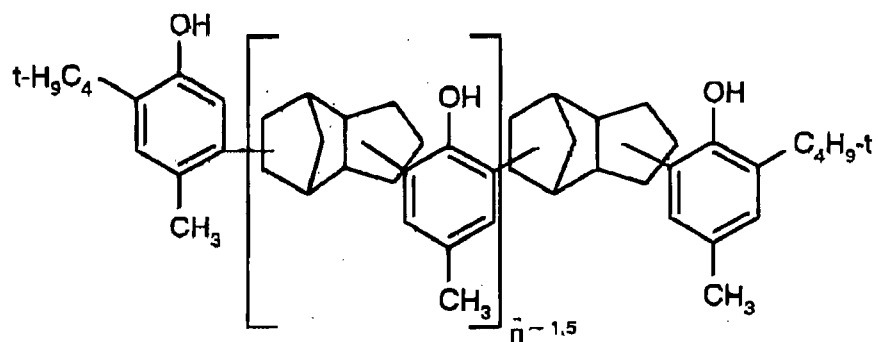
UV-2



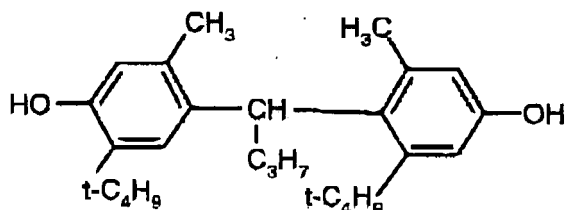
H-1



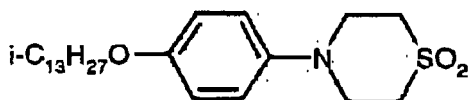
ST-1



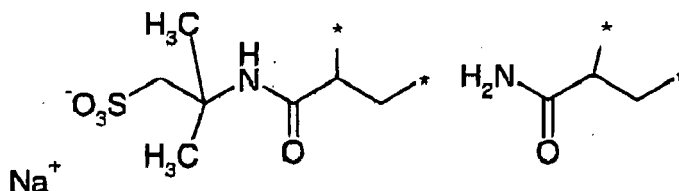
ST-2



ST-3



VM-1



[0107] Die weiteren Schichtaufbauten unterscheiden sich von 101 wie in Tabelle 1 angegeben. Für die Schichtaufbauten 101 und 102 wurden zunächst die Schicht 1b bzw. die Schichten 1a bis 1c auf den Träger aufgebracht, das Material getrocknet und die restlichen Schichten in einem separaten Maschinendurchgang aufgebracht. Die Schichtaufbauten 103 bis 105 wurden dagegen in einem Maschinendurchgang gegossen.

Tabelle 1

Schicht -aufbau	Schicht 1a vorhanden	Menge BR in Schicht 1b in mg/m ²	Menge Gelatine in Schicht 1b in g/m ²	Schicht 1c vorhanden	Menge BR in Schicht 3 in mg/m ²	Menge H-1 in Schicht 9 in mg/m ²	
101	nein	150	1,92	nein	0	500	Erfindung
102	ja	150	1,92	ja	0	646	Erfindung
103	nein	150	0,23	nein	0	303	Erfindung
104	nein	150	0,23	nein	0	646	Erfindung
105	nein	0	0,23	nein	150	646	Erfindung
106	nein	0	0,23	Nein	0	303	Vergleich

[0108] Bei Schichtaufbau 106 handelt es sich um ein fotografisches Kopiermaterial, das kein photochromes Biomolekül enthält und somit auch kein photochromes Verhalten zeigt. Die Gußqualität, die Schichthftung und die Kratzfestigkeit sind sowohl unverarbeitet als auch verarbeitet sehr gut.

[0109] Schichtaufbau 103 unterscheidet sich von 106 nur darin, dass in der Substratschicht 1b die BR-Suspension enthalten ist. Die Gußqualität ist dabei weiterhin gut, die Schichthaftung und Kratzfestigkeit genügen jedoch nur sehr geringen Ansprüchen, was bei den hohen Temperaturen der Kurzzeitverarbeitung zu einem Abschwimmen des Schichtaufbaus Führen kann. Für eine Kurzeitverarbeitung ist ein solches Material deshalb wenig geeignet.

[0110] Obwohl in Schichtaufbau 103 die gleiche Gelatinemenge enthalten ist wie in Schichtaufbau 106, wurde in

Schichtaufbau 104 gegenüber 103 die üblicherweise löediglich an die Bindemittelmenge angepasste Hürtungsmittelmenge auf mehr als den doppletert Wert erhöht. Überraschenderweise wurde dadurch die Schichthaftung erheblich verbessert und auch die Kratzfestigkeit erhöht.

[0111] Schichtaufbau 105 unterscheidet sich von 104 dadurch, dass die BR-Suspension in die Schicht 3 eingebracht wurde. Schichthaftung und Kratzfestigkeit waren vergleichbar dem Schichtaufbau 104, außer dass eine Schichtverletzung bei den Kratztests jetzt oberhalb der Gelbschicht und nicht wie bei Schichtaufbau 104 oberhalb der Unterlage auftrat.

[0112] Die Schichtaufbauten 101 und 102 sind nach einer alternativen Herstellungsmethode gefertigt worden, bei der das Trägermaterial in einem ersten Durchgang mit der BR-Suspension substriert wurde, um dann mit dem Rest-Schichtaufbau in einem separaten Maschinendurchgang begossen zu werden. Der erste Durchgang kann z.B. auch direkt von dem Hersteller des Trägermaterials durchgeführt werden, wodurch die Verbreitung der photochromen Biomoleküle noch weiter eingeschränkt wird und was auch erlaubt, den so mit dem photochromen Biomolekül substrierten Träger für andere Zwecke als das Sicherheitsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

[0113] Überraschenderweise lieferte der 1. Maschinendurchgang für den Schichtaufbau 101 nur eine sehr unbefriedigende Gußqualität bei dem dafür durchgeführten kontinuierlichem Beguß mittels eines Kaskadengießers, obwohl bei einem Vorversuch mit einem üblichen Rakelgießer eine deutlich bessere Gußqualität erhalten wurde. Die schlechte Gußqualität machte sich durch deutliche Streifen bemerkbar, die auch nach dem 2. Maschinendurchgang sichtbar bleiben, wodurch ein derart hergestelltes Material nur für sehr geringe Qualitätsansprüche akzeptabel ist. Erst nach Einbettung der die BR-Suspension enthaltenen Schicht durch die Hilfsschichten 1a und 1b konnte eine gute Gußqualität erzielt werden, die auch bezüglich der Haftung und der Kratzfestigkeit mit dem Schichtaufbau 104 vergleichbar ist.

Chemische Verarbeitung

[0114] Alle Proben wurden mit einem Kurzzeitprozess wie folgt verarbeitet, Angegeben ist jeweils die Zusammensetzung des Verarbeitungsbades, die Prozesszeit und die Prozessstemperatur.

a) Farbentwickler, 27s, 39°C

DEHX-Lsg. (Diethylhydroxylamin, 85 gew.-%ig, wässrig)	35 ml
Natriumsulfit	0,5 g
CD3, Base	31 g
Diethylenglykol	30 ml
Weißtöner	7 g
Polymaleinsäureanhydrid, 50 Gew.-%ige wäss. Lösung	15 ml
Kaliumcarbonat mit KOH auf pH 13,5 einstellen und mit Wasser auf 5 Liter auffüllen.	100 g

b) Bleichfixierbad, 27 s, 35°C

Ammoniumthiosulfatlösung, 58 gew.-%ig	100 ml
Natriumdisulfit	15 g
Ammonium-Eisen EDTA, 48 gew.-%ig auffüllen mit Wasser auf 1000 ml, pH-Wert mit Ammoniak oder Essigsäure auf 6,0 einstellen.	100 ml

c) Stabilisierbad, 54 s, 33°C

Wasser	900 ml
Natriumsulfit	2 g
Hydroxyethandiphosphonsäuredinatriumsalz	4 g
Natriumbenzoat auffüllen mit Wasser auf 1000 ml, pH-Wert mit Essigsäure auf 7 einstellen.	0,5 g

d) Trocknen

[0115] Die Verarbeitung erfolgte jeweils in einem AgfaPhoto Minilab vom Typ d.lab 2.

[0116] Die Schichtaufbauten 101 bis 106 wurden mit einem an der Uni Marburg entwickelten Testgerät (Terminal) auf ihre Photochromieeigenschaften untersucht. Dabei wird das Material mehrfach jeweils für 1 Sekunde mit LED-Licht von 640 nm gebleicht und mit LED-Licht von 405 nm zurückgeschaltet. Danach erhält man einen gemittelten relativen Meßwert "Delta-PC", der für die photochrome Effektivität steht und wenigstens 50 betragen muss, um eine sichere Zustandsunterscheidung zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unter "Photochromie-Effekt "Delta-PC" nach

Standardverarbeitung" wiedergegeben. Die Verarbeitungsversuche wurden wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass das Stabilisierbad 4 Gew.-% Arginin enthielt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 unter "Photochromie-Effekt "Delta-PC" mit Arginin" wiedergegeben.

[0117] Wegen der schlechten Haftung bzw. GuBqualität wurden die Schichtaufbauten 101 und 103 nicht entsprechend ausgewertet.

Tabelle 2

Schichtaufbau	Photochromie-Effekt "Delta-PC" nach Standardverarbeitung	Photochromie-Effekt "Delta-PC" mit Arginin	
102	113	165	Erfindung
104	117	131	Erfindung
105	106	112	Erfindung
106	0	0	Vergleich

[0118] Aus den Ergebnissen geht deutlich hervor, dass die erfindungsgemäßen Materialien überraschenderweise trotz Integration in den Schichtaufbau und trotz der chemischen Verarbeitung einen ausgeprägten photochromen Effekt zeigen, der für den Einsatz als Sicherheitsmerkmal geeignet ist; dass dieser Effekt besonders groß ist, wenn die BR-Suspension zwischen Träger und Schichtaufbau eingebracht wird; und dass der Effekt durch die Arginin-Behandlung erheblich verbessert werden, was sich besonders deutlich bei den Materialien auswirkt, in denen die BR-Suspension zwischen Träger und Schichtaufbau enthalten ist.

Beispiel 2

Verarbeitungsvarianten

[0119] Der Schichtaufbau 102 wurde entsprechend den Varianten 201 bis 206 laut. Tabelle 3 verarbeitet.

Tabelle 3

Verarbeitungs-Variante	Kurzbeschreibung	"Delta-PC" ohne Arginin	"Delta-PC" mit 4 Gew.-% Arginin im Stabibad	"Delta-PC" mit 4 Gew.-% Arginin in Wässerung
201	Na statt K	141	172	205
202	ohne Lösungsmittel	144	185	205
203	Na statt K; ohne Lösungsmittel	158	186	230
204	Triethanolamin als Lösungsmittel	133	169	210
205	Na statt K; Triethanol als Lösungsmittel	145	174	219
206	Standard	121	176	201

[0120] Bei Variante 206 und "Delta-PC" ohne Arginin" handelt es sich um die oben beschriebene Verarbeitung, die auch für die Ergebnisse laut Tabelle 2 verwendet wurde. Die Varianten 201 bis 205 unterscheiden sich davon nur in der Zusammensetzung des Farmentwicklerbade. Für Variante 201 wurde das darin enthaltene Kaliumcarbonat durch Natriumcarbonat ersetzt und der pH-Wert mit NaOH eingestellt, für Variante 202 wurde das Diethylenglykol weggelassen und für Variante 203 wurden die Maßnahmen der Varianten 201 und 202 kombiniert. Für Variante 204 wurde das Diethylenglykol durch die gleiche Menge an Triethanol ersetzt und Variante 205 stellt eine Kombination der Maßnahmen laut Variante 201 und 204 dar. Die so erhaltenen Ergebnisse sind der Spalte ""Delta-PC" ohne Arginin" wiedergegeben. Die Versuchsreihe wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass das Stabilisierbad 4 Gew.-% Arginin enthielt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 in der Spalte ""Delta-PC" mit 4 Gew.-% Arginin im Stabibad" wiedergegeben.

EP 1 767 988 A1

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Stabibad durch Wasser ersetzt, das 4 Gew.-% Arginin enthielt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 in der Spalte "Delta-PC" mit 4 Gew.-% Arginin in Wässerung" wiedergegeben. Aus Tabelle 3 geht klar hervor, dass die besten Ergebnisse mit Variante 203 zu erzielen sind, also ohne Lösungsmittel und mit Natriumionen statt Kaliumionen. Da Verarbeitungsschemikalien jedoch oft als konzentrierte Lösungen verschickt und gelagert werden, ist die Zugabe eines organischen Lösungsmittels oft unerlässlich, um häufig irreversible Ausfällungen zu vermeiden. In solch einem Fall sind die Varianten 204 und 205 eine gute Lösung, in denen das mit dem photochromen Biomolekül schlecht verträgliche organische Lösungsmittel durch ein verträglicheres ausgetauscht wurde, im gezeigten Fall durch Triethanolamin. Die Behandlung mit Arginin führt zu einer deutlichen Verbesserung des photochromen Verhaltens, die besonders ausgeprägt ist, wenn statt des Stabibades eine Wässerung durchgeführt wird.

Die Versuche 201 bis 206 wurde als 211 bis 216 wiederholt, mit dem Unterschied, dass in dem Stabilisierbad bzw. dem Wasserbad 2 Gew.-% statt 4 Gew.-% Arginin enthalten waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. In einer weiteren Reihe wurden die Versuche 201 bis 206 als 221 bis 226 wiederholt, mit dem Unterschied, dass in dem Stabilisierbad bzw. dem Wasserbad 1 Gew.-% statt 4 Gew.-% Arginin enthalten waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Aus dem Vergleich der Tabellen 3 bis 5 geht hervor, dass Arginin auch schon in niedrigeren Mengen als 4 Gew.-% wirkt, diese Menge für einen maximalen Effekt jedoch bevorzugt ist.

Tabelle 4

Verarbeitungsvariante	Kurzbeschreibung	"Delta-PC" ohne Arginin im Stabibad	"Delta-PC" mit 2 Gew.-% Arginin im Stabibad	"Delta-PC" mit 2 Gew.-% Arginin in Wässerung
211	Na statt K	141	160	188
212	ohne Lösungsmittel	144	168	202
213	Na statt K; ohne Lösungsmittel	158	169	207
214	Triethanolamin als Lösungsmittel	133	164	208
215	Na statt K; Triethanol als Lösungsmittel	145	159	187
216	Standard	121	175	185

Tabelle 5

Verarbeitungsvariante	Kurzbeschreibung	"Delta-PC" ohne Arginin im Stabibad	"Delta-PC" mit 1 Gew.-% Arginin im Stabibad	"Delta-PC" mit 1 Gew.-% Arginin in Wässerung
211	Na statt K	141	155	185
212	ohne Lösungsmittel	144	160	200
213	Na statt K; ohne Lösungsmittel.	158	160	193
214	Triethanolamin als Lösungsmittel	133	159	195
215	Na statt K; Triethanol als Lösungsmittel	145	158	186
216	Standard	121	154	175

Patentansprüche

- 5 **1.** Sicherheitsmaterial mit einem Träger und wenigstens einem photochromen Protein und/oder einem Mutein eines photochromen Proteins, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitsmaterial auf dem Träger wenigstens eine irreversibel lichtempfindliche Schicht aufweist und wobei das wenigstens eine photochrome Protein und/oder Mutein zumindest in der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht und/oder in einer optionalen zusätzlichen Schicht enthalten ist.
- 10 **2.** Sicherheitsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein farbfotografisches Kopiermaterial handelt.
- 15 **3.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die darin enthaltenen Silberhalogenidemulsionen insgesamt zu wenigstens 95 mol-% aus Silberchlorid bestehen.
- 20 **4.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Ausweismaterial handelt.
- 25 **5.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der photochromen Substanz um ein Retinalprotein handelt.
- 30 **6.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der photochromen Substanz um ein Bakteriorhodopsin handelt.
- 35 **7.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es innerhalb und/oder oberhalb der die photochrome Substanz enthaltenden Schicht UV-absorbierende Substanzen enthält.
- 40 **8.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die photochrome Substanz enthaltenden Schicht direkt auf dem Träger angeordnet oder von dem Träger lediglich durch eine Schicht entfernt ist.
- 45 **9.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es allein oder in Kombination Substanzen aus der folgenden Gruppe von Verbindungen enthält: organische Amine und Ammonium-Verbindungen, Peptide und Aminosäuren sowie den chemischen Derivaten der genannten Verbindungen.
- 50 **10.** Sicherheitsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es allein oder in Kombination Substanzen aus der folgenden Gruppe von Verbindungen enthält: Triethanolamin, Alkylamin, Diaminotoluol, Betain, Serin, Threonin, Cystein, Lysin, Arginin, Tyrosin, Asparagin, Glutamin, Histidin, Polyethylenamin, Aminhydroxypyridin und Aminomethoxypyridin.
- 55 **11.** Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht bzw. die Schichten als fließfähige Zubereitungen auf den Träger aufgebracht werden.
- 60 **12.** Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einem Träger und wenigstens einem photochromen Protein und/oder Mutein eines photochromen Proteins, das in einer Schicht enthalten ist und wobei das Material aus weiteren Schichten bestehen kann, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht bzw. die Schichten mit einem kontinuierlichen Gießverfahren hergestellt werden.
- 65 **13.** Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Material nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt wird.
- 70 **14.** Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Material hergestellt wird, das direkt auf einem Träger eine Schicht aufweist, die ein Bindemittel und/oder ein Verdickungsmittel aufweist und darüber eine Schicht, die ein photochromes Biomolekül enthält.
- 75 **15.** Material, das direkt auf einem Träger eine Schicht aufweist, die ein Bindemittel und/oder ein Verdickungsmittel aufweist und darüber eine Schicht, die ein photochromes Biomolekül enthält.
- 80 **16.** Material nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als weitere Schicht oberhalb der photochromen

Schicht eine Haftschrift aufweist.

5 17. Verfahren zur chemischen Verarbeitung eines Sicherheitsmaterials nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verarbeitung gemäß dem Charakter des Materials erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verarbeitung die Schritte Entwicklung, Bleichen, Fixieren und Stabilisieren und/oder Wässern umfasst, wobei das Bleichen und Fixieren auch in einem Schritt erfolgen kann.

10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens eine Verarbeitungslösung allein oder in Kombination Substanzen aus der folgenden Gruppe von Verbindungen enthält: organische Amine und Ammonium-Verbindungen, Peptide und Aminosäuren sowie den chemischen Derivaten der genannten Verbindungen.

15 20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens eine Verarbeitungslösung allein oder in Kombination Substanzen aus der folgenden Gruppe von Verbindungen enthält: Triethanolamin, Alkylamin, Diaminotoluol, Betain, Serin, Threonin, Cystein, Lysin, Arginin, Tyrosin, Asparagin, Glutamin, Histidin. Polyethylenamin, Aminohydroxypyridin und Aminomethoxypyridin.

20 21. Verwendung des Sicherheitsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in verarbeiteter oder unverarbeiteter Form für individualisierbare Dokumente mit erhöhten Sicherheitsanforderungen.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 00 7043

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 4 356 256 A (O'BRIEN ET AL) 26. Oktober 1982 (1982-10-26) * Spalte 9, Zeile 49 - Zeile 60 * * Spalte 10, Zeile 1 - Zeile 15; Beispiel 6 *	12,14-16	INV. G03C5/08 G03C1/73 G03C1/46 G03C1/74
X	----- US 4 084 967 A (O'BRIEN ET AL) 18. April 1978 (1978-04-18) * Spalte 10, Zeile 30 - Zeile 33; Beispiel 1 *	15,16	
D,X	----- US 5 346 789 A (LEWIS ET AL) 13. September 1994 (1994-09-13) * Ansprüche 7,8 *	15,16	
D,A	----- US 2004/054141 A1 (OESTERHELT DIETER ET AL) 18. März 2004 (2004-03-18) * Absatz [0038] - Absatz [0040]; Ansprüche 1,35; Beispiele 2,3 *	1-11, 17-21	
A	----- HAMPP N: "BACTERIORHODOPSIN AS A PHOTOCROMIC RETINAL PROTEIN FOR OPTICAL MEMORIES" CHEMICAL REVIEWS, ACS, WASHINGTON, DC, US, Bd. 100, Nr. 5, 2000, Seiten 1755-1776, XP000929839 ISSN: 0009-2665 * Seite 1765, rechte Spalte *	12-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) G03C
A	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 199706 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1997-063756 XP002379297 -& SU 1 032 912 A1 (AS USSR BIOPHYS INST) 27. Mai 1996 (1996-05-27) * Zusammenfassung *	12-16	
----- -/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 3. Mai 2006	Prüfer Bolger, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 00 7043

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	"Bakteriorhodopsin: Vom Molekül zur Anwendung" [Online] 22. November 2003 (2003-11-22), XP002379196 Gefunden im Internet: URL: http://www.chemie.uni-marburg.de/~hamp/p/Forschung/bakteriorhodopsin/WEB_D_BR_Vortrag/index.html [gefunden am 2006-03-30] * Dia 15: Publikumsmerkmal + Kopierschutz; Dia 16 : Ausweissysteme auf photochromem Sicherheitspapier *	1-11, 17-21	
A	GB 1 154 716 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 11. Juni 1969 (1969-06-11) * Anspruch 1 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		3. Mai 2006	Bolger, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

3
EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 00 7043

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-05-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4356256	A	26-10-1982	CA 1166882 A1 08-05-1984
		DE 3262434 D1 28-03-1985	
		EP 0073628 A1 09-03-1983	
		JP 58052637 A 28-03-1983	
US 4084967	A	18-04-1978	CA 1097121 A1 10-03-1981
		DE 2805296 A1 10-08-1978	
		FR 2380575 A1 08-09-1978	
		GB 1593702 A 22-07-1981	
		JP 1438752 C 19-05-1988	
		JP 53099927 A 31-08-1978	
		JP 62045539 B 28-09-1987	
US 5346789	A	13-09-1994	KEINE
US 2004054141	A1	18-03-2004	AU 8203701 A 13-02-2002
		WO 0210207 A2 07-02-2002	
		EP 1307474 A2 07-05-2003	
SU 1032912	A1	27-05-1996	KEINE
GB 1154716	A	11-06-1969	BE 683188 A 27-12-1966
		DE 1550705 A1 17-07-1969	
		DE 1572207 B 11-03-1971	
		NL 6608487 A 29-12-1966	
		SE 347824 B 14-08-1972	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- US 4927180 A [0002]
- US 5807625 A [0002]
- DE 19914702 A1 [0003] [0003] [0031]
- DE 19961841 [0004]
- WO 03052701 A [0004]
- US 5346789 A [0006]
- US 5854710 A [0006]
- US 5518858 A [0007]
- DE 19914702 [0025]
- EP 0406850 B1 [0030]
- DE 2530645 [0087]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **N. N. VSEVOLODOV.** *Biomolecular Electronics: An Introduction via Photosensitive Proteins*, 1998 [0025]
- **D. OESTERHELT ; C. BRÄUCHLE ; N. HAMPP.** Bacteriorhodopsin: A Biological Material for Information Processing. *Quarterly Review of Biophysics*, 1991, vol. 24, 425-478 [0025]
- **N. HAMPP.** Bacteriorhodopsin as a Photochromic Retinal Protein for Optical Memories. *Chemical Reviews*, 2000, vol. 100, 1755-1776 [0025]
- **A. MILLER ; D. OESTERHELT.** Kinetic Optimization of Bacteriorhodopsin by Aspartic Acid 96 as an Internal Proton Donor. *Biochim: Biophys. Acta*, 1990, vol. 1020, 57-64 [0026]
- **H. OTTO ; T. MARTI ; M. HOLZ ; T. MOGI ; M. LINDAU ; H.G. KHORANA ; M.P. HEYN.** *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1989, vol. 86, 9228-9232 [0033]
- **T. E. THORGEIRSSON ; S.J. MILDER ; L.J.W. MIERCKE ; M. C. BETLACH ; R.F. SHAND ; R.M. STROUD ; D.S. KLIGER.** *Biochemistry*, 1991, vol. 30, 9133-9142 [0033]
- **CHIGNELL ; CHIGNELL.** *Biophys. Biochem. Res. Commun.*, 1975, vol. 62, 136-143 [0035]
- **RENTHAL et al.** *Biochemistry*, 1983, vol. 22, 5-12 [0035]
- *Research Disclosure 37254*, 1995, 292 [0049] [0098] [0099]
- *Research Disclosure 37038*, 1995, 84 ff [0049] [0099]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 607, 610 ff [0049] [0099]
- *Research Disclosure 37038*, 1995 [0080]
- *Research Disclosure 38957*, 1996 [0080]
- *Research Disclosure 37254*, 1995, vol. 1, 285 [0081]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 627 [0081]
- *J. Inf. Rec. Mats.*, 1994, vol. 22, 183-193 [0085]
- *Research Disclosure 38957*, 624 [0085]
- *Research Disclosure 37254*, 1995, 286 [0089] [0090]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 598 [0089]
- *Research Disclosure 37038*, 1995, 89 [0090]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 603 [0090]
- *Research Disclosure 37254*, 1995, 288 [0092]
- *Research Disclosure 37038*, 1995, 80 [0092]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 616 [0092]
- *Research Disclosure 37254*, 1995, 290 [0094]
- *Research Disclosure 37038*, 1995, 86 [0094] [0101]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 618 [0094]
- *Research Disclosure 37254*, 1995, 292 [0096]
- *Research Disclosure 37038*, 1995, 84 [0098]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 621 ff [0098]
- *Research Disclosure 37254*, 1995, 294 [0101] [0102]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 599 [0101]
- *Research Disclosure 37038*, 1995, 95 ff [0102]
- *Research Disclosure 38957*, 1996, 630 ff [0102]