

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/071167 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 3/06 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/009533

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. November 2008 (12.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 058 601.0
4. Dezember 2007 (04.12.2007) DE

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

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PETRY, Ralf [DE/DE]; Mozartstrasse 8A, 64347 Griesheim (DE). WEIDEN, Michael [DE/DE]; Langgaesserweg 48, 64285 Darmstadt (DE). KLEIN, Sylke [DE/DE]; Am Huehnerbusch 17, 64380 Rossdorf (DE). ULLMANN, Klaus-Christian [DE/DE]; Pater-Delp-Str. 16, 64625 Bensheim (DE).

Veröffentlicht:

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

(54) Title: SECURITY PIGMENT

(54) Bezeichnung: SICHERHEITSPIGMENT

(57) Abstract: The present invention relates to a security pigment with intrinsically covered and/or forensic security characteristics, comprising a transparent inorganic matrix and at least one particulate material that is embedded in the matrix. The invention further relates to the use of a security pigment of said kind for pigmenting colors, paints and the like, and to a method for detecting a security pigment of said kind.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sicherheitspigment mit intrinsischem verdeckten und/oder forensischen Sicherheitsmerkmal, bestehend aus einer transparenten anorganischen Matrix und mindestens einem in die Matrix eingelagerten partikulären Material, der Verwendung eines solchen Sicherheitspigmentes zur Pigmentierung von Farben, Lacken und dergleichen, sowie ein Verfahren zum Detektieren eines solchen Sicherheitspigmentes.



WO 2009/071167 A2

Sicherheitspigment

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sicherheitspigment mit einem
intrinsischen verdeckten und/oder forensischen Sicherheitsmerkmal,
5 welches zur Pigmentierung von Farben, Lacken, Pulverlacken,
Druckfarben, Beschichtungszusammensetzungen, Kunststoffen,
Klebstoffen, Papierrohmassen, Baumaterialien, Gummimassen,
Explosivstoffen oder dergleichen verwendet werden kann und dort
vorzugsweise zur Identifizierung bzw. Verifizierung der Echtheit dieser
10 Produkte dient. Besondere Vorteile weist das erfindungsgemäße
Sicherheitspigment demzufolge auch bei der Pigmentierung von
Sicherheitsdokumenten und Sicherheitserzeugnissen auf.

Der Schutz von Produkten aller Art gegen Nachahmungen und
15 Fälschungen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Insbesondere
hochwertige Markenprodukte werden oft nachgeahmt und in täuschend
echt wirkenden Verpackungen zum Kauf angeboten. Es häufen sich auch
die Fälle, dass Pharmazeutika oder Ersatzteile von Fahrzeugen den
Angriffen von Fälschern ausgesetzt werden, so dass nicht nur ein
20 materieller Schaden für die Hersteller der Originalprodukte entsteht,
sondern auch gegebenenfalls erhebliche gesundheitliche Beeinträchti-
gungen oder Gefährdungen für die Verbraucher zu befürchten sind.

Es werden daher große Anstrengungen von der Industrie unternommen,
25 um die Hersteller von Markenprodukten aller Art vor Imageverlust und
Schadenersatzforderungen und Kunden oder Patienten vor unabsehbaren
Wirkungen von Erzeugnissen zu schützen. Dabei steht außer Frage, dass
Produkte, die wegen der Art ihrer Nutzung ohnehin besonderen Sicher-
heitsvorkehrungen unterliegen, nämlich Sicherheitsdokumente oder
30 Sicherheitsprodukte wie Banknoten, Schecks, Bank- und Kreditkarten,
Scheckkarten, Wertpapiere, Urkunden, Ausweise und dergleichen, in

Bezug auf den Nachweis ihrer Echtheit besonders vielfältig und fälschungs- sicher ausgestattet sein müssen.

5 Die Sicherheitsmerkmale in den oben genannten Produkten werden in das Produkt integriert, wenn es dessen Beschaffenheit zulässt, oder werden am Produkt oder dessen Verpackung unmittelbar angebracht.

10 Bei Sicherheitsmerkmalen wird in der Regel zwischen offenen und verdeckten Sicherheitsmerkmalen unterschieden. In der Regel wird eine Kombination aus beiden angewandt.

Offene Sicherheitsmerkmale sollen dem ungeübten Betrachter leicht zugänglich sein, so dass er die Echtheit des Produktes anhand bestimmter sichtbarer bekannter Anzeichen leicht selbst überprüfen kann. Offene
15 Sicherheitsmerkmale sind daher solche, die ohne oder mit nur geringen Hilfsmitteln erkennbar sind. Häufig werden hierzu farbige Sicherheitselemente, insbesondere solche mit Kipp-Farbeffekt, die ihre Farbe abhängig vom Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkel ändern, Hologramme, Kinegramme, Wasserzeichen, Sicherheitsfäden oder
20 ähnliches eingesetzt. Solche Sicherheitselemente dienen der Basisidentifikation durch den Endkunden, den Zoll oder informierte Experten und sind leicht zu identifizieren (Identifizierungslevel 1).

Für die qualifizierte Identifikation von Sicherheitselementen werden
25 verdeckte Sicherheitsmerkmale (Level 2) eingesetzt, die ohne Hilfsmittel nicht sichtbar sind und nur dem qualifizierten Betrachter, wie beispielsweise zertifizierten Händlern oder Inspektoren, dem Zoll oder anderen Behörden zur Kenntnis gebracht werden. Solche Sicherheitselemente sind nur nach Anweisung auffindbar und bestehen beispielsweise aus
30 Zusatzstoffen, die an bestimmten Stellen der Produkte unter bestimmten Bedingungen UV- oder IR-Aktivität entfalten oder aus gezielt eingesetzten flüssigkristallinen Materialien oder Taggants, von denen letztere beispielsweise über eine bestimmte Reihenfolge ihres Schichtaufbaus identifizierbar, nur in geringster Konzentration vorhanden und nur mit
35 bestimmten Hilfsmitteln (Vergrößerungsgeräten) sichtbar sind.

Den höchsten Identifizierungslevel (Level 3) weisen forensische Merkmale auf, die der Produktverfolgung durch den Markeninhaber dienen und außer dem Markeninhaber, gerichtlichen Behörden und Spezialisten niemandem zur Kenntnis gebracht werden. Solche Sicherheitsmerkmale sind nur unter bestimmten technischen und informativen Voraussetzungen auffindbar und sollen vor allem zum Beweis der Produkt Echtheit oder -fälschung vor Gericht, zur Produktverfolgung über Vertriebsketten, zur Entdeckung schwarzer Schafe in der Produktions- oder Vertriebskette, zur Aufdeckung von Produktabzweigung, Parallelhandel und illegalen Reimporten o. ä. dienen. Beispiele hierfür sind DNA-Taggants, Smart-Label RFID-Transponder oder dergleichen.

Taggants sind Partikel im Mikromaßstab, die einem Produkt meist in sehr geringen Mengen zugesetzt werden, um unter bestimmten Bedingungen wieder auffindbar zu sein und damit der Produktidentifizierung bzw. dem Echtheitsnachweis der Produkte zu dienen. Sie weisen spezifische Partikeleigenschaften auf, die ihre Auffindbarkeit oder Zuordnung erleichtern. Oft handelt es sich dabei um mehrschichtige Partikel, die über die Farbe und/oder die Reihenfolge der Schichten codierbar sind und dadurch bestimmten Produkten, Produktchargen oder Herstellern zugeordnet werden können.

Auch die chemischen oder physikalischen Eigenschaften solcher Partikel können die Basis für ihre Wiederauffindbarkeit bilden.

Taggants werden den jeweiligen Produkten in der Regel nur in solchen Mengen zugesetzt, dass sie unter vorbestimmten Bedingungen gerade noch identifizierbar sind, ohne entsprechende Hilfsmittel aber nicht wahrgenommen werden können. Letzteres setzt voraus, dass ihre Eigenschaften so gestaltet sind, dass sie das Erscheinungsbild des Gesamtproduktes nicht in einem solchen Maße beeinflussen, dass es sich bereits optisch von vergleichbaren Produkten ohne Zusatz dieser Taggants unterscheiden lässt.

Der Einsatz von Effektpigmenten als Taggants ist bereits beschrieben worden. So wird beispielsweise in der WO 2005/055236 ein Verfahren zur Echtheitsprüfung von mit Taggants versetzten Polymeren beschrieben, bei dem als Taggants beispielsweise plättchenförmige Metallpigmente eingesetzt werden, die auf ihrer Oberfläche einen gedruckten mikroskopisch kleinen Code aufweisen oder spezielle Partikel, die abhängig vom Betrachtungswinkel eine Farbänderung zeigen.

In Polymeren, die ansonsten gegebenenfalls mit organischen löslichen Farbstoffen eingefärbt sind, sind solche Partikel für den geübten Betrachter relativ gut auffindbar. Für den Fall dass die Polymere jedoch ohnehin mit Effektpigmenten massegefärbt sind, die eine ähnliche Materialzusammensetzung wie die Taggants aufweisen und, da sie zur Farbgebung verwendet werden, in größeren Mengen eingesetzt werden, ist das Auffinden der Taggants und damit die Echtheitsprüfung des Produktes selbst für den geübten Begutachter nur unter großen Schwierigkeiten möglich.

US 4,243,734 offenbart den Einsatz von Polymerplättchen oder von aus Metallfolien gestanzten oder geschnittenen Plättchen gleicher Form und Größe, die auf ihrer Oberfläche dem Hersteller oder Eigentümer zuordenbare Zeichen tragen, als Taggants. Die Herstellung solcher Taggants ist jedoch sehr teuer, da eine Vielzahl von Werkzeugen nötig ist, um die verschiedenen Zeichen individuell auf den Partikeln aufbringen zu können. Die Anzahl der Variationsmöglichkeiten wird dadurch sehr limitiert und die zu identifizierenden Produkte stark verteuert. Auch ist eine schnelle Anpassung an gewünschte Änderungen bei der äußeren Form und dem Material der Taggants noch mit zusätzlichem Aufwand verbunden.

Auch in der US 6,643,001 sind Plättchen mit bestimmter Form und Größe beschrieben, die über ein auf ihrer Oberfläche aufgebrachtes Muster codierbar sind und zur Identifizierung von Produkten eingesetzt werden können. Die Plättchen können auch zusätzlich mit fluoreszierenden Schichten belegt sein. Sie bestehen weitestgehend aus flüssigkristallinen cholesterischen Materialien, die ihnen ein mit dem Blickwinkel farblich

veränderliches Aussehen (Kipp-Effekt bzw. Farbflop) verleihen. Solche flüssigkristallinen Materialien sind jedoch nur sehr schwer in die gewünschten gleichmäßigen Partikelformen überführbar, da polymerisierte Schichten des flüssigkristallinen Materials in geeigneter Weise zerteilt werden müssen. Auch das Codieren auf der Oberfläche der Plättchen ist nur mit einer Spezialbehandlung möglich, die die optischen Eigenschaften der polymeren flüssigkristallinen Materialien nicht zerstört.

Aus der EP 978 373 sind Pigmente bekannt, die durch Zerkleinerung von anorganischen Schichtpaketen, die mindestens zwei übereinander liegende Schichten mit unterschiedlichen chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften aufweisen, gewonnen werden. Diese Pigmente weisen auf ihrer Oberfläche ein oder mehrere Symbole auf und können als Taggants eingesetzt werden. Diese Pigmente sollen vorzugsweise einen Farbflop bei Betrachtung unter verschiedenen Winkeln und deutlich mehr als zwei Schichten aufweisen. Die Symbole sollen über einen Laser auf der Oberfläche der Pigmente aufgebracht werden.

Der Schichtaufbau solcher Pigmente ist sehr kompliziert und das Aufbringen von mikroskopisch kleinen Symbolen per Laser sehr schwierig, da der Laser eine sehr feine Linienstruktur erzeugen muss, damit jedes Pigment zumindest einen identifizierbaren Teil des Symbols aufweist. Außerdem ist ein Farbflop an vereinzelt in einem Produkt vorliegenden Pigmenten nur als verschiedene Farbgebung der Einzelpartikel wahrnehmbar, abhängig davon, wie die Pigmente im Produkt ausgerichtet sind. Beim Abkippen des Produktes zu einem anderen Betrachtungswinkel wird dagegen für den Einzelpartikel kein Farbflop sichtbar. Daher ist eine Identifizierung der Partikel praktisch nur über die auf der Oberfläche befindlichen Symbole oder Symbolteile möglich.

In der WO 2005/017048 sind Plättchen für verdeckte Sicherheitsanwendungen beschrieben, die aus einer einzelnen anorganischen dielektrischen Schicht bestehen und eine ausgewählte Form besitzen und/oder auf ihrer Oberfläche ein Muster oder Symbol aufweisen. Vorzugsweise bestehen

diese Plättchen aus Zinksulfid. Wird dieses Material entsprechend behandelt, kann es auch fluoreszieren. Die äußere Form der Plättchen lässt sich jedoch in zusätzlich anderweitig pigmentierten Medien nur sehr schwer von der äußeren Form der in weitaus größerer Menge vorliegenden anderen Pigmente unterscheiden, so dass als wesentliches Unterscheidungskriterium wiederum nur die Symbole auf der Oberfläche der Plättchen oder ggf. das fluoreszierende Verhalten der Plättchen dienen können.

Die vorab in den Dokumenten des Standes der Technik beschriebenen Taggants nutzen als gemeinsame Kriterien zu ihrer Identifizierung im wesentlichen entweder die äußere Form der Teilchen und/oder die auf der Oberfläche befindlichen Muster. Weisen die Partikel zusätzlich lumineszierende Eigenschaften auf, betreffen diese durch den Einsatz der Materialien jeweils die gesamte Partikeloberfläche. Als Identifizierungsmerkmal dient in diesen Fällen das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Lumineszenz. Solche Unterscheidungsmerkmale sind verdeckte Merkmale, die dem Identifizierungslevel 2 angehören. Taggants des Identifizierungslevels 3, die neben verdeckten Merkmalen auch forensische Merkmale enthalten, sind in den zitierten Dokumenten nicht beschrieben worden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, Sicherheitspigmente zur Verfügung zu stellen, die zur Pigmentierung und gleichzeitigen Identifizierung/Echtheitsprüfung von Produkten verschiedenster Art eingesetzt werden können und verdeckte und/oder forensische Sicherheitsmerkmale enthalten, wobei die Sicherheitsmerkmale in den Sicherheitspigmenten wahlweise ohne großen technologischen Aufwand miteinander kombiniert werden können, die Sicherheitspigmente eine gezielte Produktcodierung erlauben und in verschiedenen Abstufungen auf verschiedenen Identifizierungslevels detektiert werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Verwendung des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes aufzuzeigen.

- 7 -

Eine zusätzliche Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Detektieren des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes in einem damit pigmentierten Medium oder Produkt zur Verfügung zu stellen.

5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Sicherheitspigment mit intrinsischem verdeckten und/oder forensischen Sicherheitsmerkmal, bestehend aus einer transparenten anorganischen Matrix und mindestens einem in die Matrix eingelagerten partikulären Material, welches von der Matrix verschieden ist und unter der Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung sichtbares Licht selektiv oder nicht selektiv absorbiert, reflektiert und/oder emittiert, gelöst.

10

Die Aufgabe der Erfindung wird weiterhin durch die Verwendung des genannten Sicherheitspigmentes zur Pigmentierung von Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Beschichtungszusammensetzungen, Kunststoffen, Klebstoffen, Papierrohmassen, Baumaterialien, Gummimassen und Explosivstoffen gelöst.

15

Zusätzlich wird die Aufgabe der Erfindung durch ein Verfahren zum Detektieren des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes gelöst, wobei ein das Sicherheitspigment enthaltendes Medium oder ein ein solches Medium enthaltendes Produkt mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt und unter einer solchen Vergrößerung betrachtet wird, die ausreichend groß ist, um in einem ersten Schritt die äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes und in einem zweiten Schritt die Form, Größe, Anzahl und/oder Farbe des in die Matrix eingelagerten partikulären Materials erkennen zu können.

20

25

Das erfindungsgemäße Sicherheitspigment besteht aus einer transparenten anorganischen Matrix und mindestens einem in die Matrix eingelagerten partikulären Material, welches von der Matrix verschieden ist und unter der Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung sichtbares Licht selektiv oder nicht selektiv absorbiert, reflektiert und/oder emittiert.

30

35

Als transparent im Sinne der vorliegenden Erfindung soll eine anorganische Matrix dann gelten, wenn sie sichtbares Licht im wesentlichen, d.h. zu mindestens 90 %, transmittiert. Als Matrix wird hier eine Stoffzusammensetzung bezeichnet, in die andere Bestandteile eingebettet sind. Als Material für die transparente anorganische Matrix können prinzipiell alle anorganischen Materialien eingesetzt werden, deren Vorstufe während des Herstellungsprozesses des Sicherheitspigmentes zur Aufnahme von partikulären Materialien befähigt ist und die im festen Zustand für sichtbares Licht transparent und chemisch und physikalisch weitestgehend stabil sind.

Dabei kann die transparente Matrix farbig oder farblos sein. Vorzugsweise ist sie farblos.

Die transparente anorganische Matrix besteht vorzugsausweise aus Siliziumdioxid, Siliziumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Magnesiumoxid oder einer Mischung aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen (Matrix mit niedriger Brechzahl) oder aus Titandioxid und/oder Titandioxidhydrat (Matrix mit hoher Brechzahl).

Die anorganische Matrix kann auch aus einem Gemisch von Titandioxid und/oder Titandioxidhydrat mit einem oder mehreren der anderen im vorangegangenen Abschnitt genannten Materialien bestehen. In solchen Fällen ist die Zuordnung, ob es sich um eine Matrix mit hoher oder mit niedriger Brechzahl handelt, vom prozentualen Anteil der jeweiligen Materialien abhängig. Ein solches Gemisch stellt jedoch keine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Als partikuläres Material, welches in die Matrix eingelagert ist, sind alle partikulären Materialien geeignet, die unter dem Einfluss von elektromagnetischer Strahlung mindestens einer Wellenlänge oder eines Wellenlängenbereiches selektiv oder nicht selektiv absorbieren, reflektieren und/oder emittieren.

Das bedeutet, dass das partikuläre Material unter dem Einfluss der Strahlung mindestens eines Teilbereiches des elektromagnetischen (Sonnen)spektrums mindestens eine sichtbare Farbe aufweist.

- 5 Dies kann beispielsweise bei Einstrahlung des sichtbaren Wellenlängenbereiches des Sonnenlichtes ($\lambda = 380 - 780 \text{ nm}$) auf das partikuläre Material eine sichtbare reflektierte Farbe sein, die von einer selektiven Absorption des partikulären Materials herrührt, beispielsweise eine rote, blaue oder grüne Reflexionsfarbe bei entsprechend komplementärer
- 10 Absorption. Partikuläres Material, welches sichtbare Strahlung nicht selektiv absorbiert, weist dagegen in der Regel eine sichtbare im wesentlichen weiße oder schwarze Farbe auf.

- 15 Als weiteres partikuläres Material kommen auch Materialien in Frage, welche unter dem Einfluss von elektromagnetischer Strahlung außerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereiches des Lichtes eine sichtbare Farbe aufweisen, d.h. solche Materialien, die unter diesen Bedingungen, beispielsweise bei Einstrahlung von Infrarot(IR)- ($\lambda > 780 \text{ nm}$) und/oder Ultraviolett(UV)-Licht ($\lambda < 380$), zur Emission von sichtbarem Licht angeregt
- 20 werden. Solche Materialien werden auch als IR-Upconverter oder UV-Downconverter bezeichnet. Sie lumineszieren unter den genannten Bedingungen im sichtbaren Wellenlängenbereich.

- 25 Dieses sichtbare Licht kann wiederum entweder weiß (Anregung zur Emission über ein breites Wellenlängenspektrum) oder farbig (Anregung zur Emission über einen relativ eng begrenzten Wellenlängenbereich) sein.

- 30 Das erfindungsgemäße Sicherheitspigment weist im wesentlichen eine Plättchenform auf. Das bedeutet, dass es sich um ein flaches Gebilde handelt, welches auf seiner Ober- und Unterseite zwei annähernd parallel zueinander stehende Oberflächen aufweist, deren Ausdehnung in Länge und Breite die größte Ausdehnung des Pigmentes darstellt. Der Abstand zwischen den genannten Oberflächen, der die Dicke des Plättchens
- 35 darstellt, weist dagegen eine geringere Ausdehnung auf.

Die Ausdehnung in Länge und Breite des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes beträgt dabei zwischen 1 μm und 250 μm , vorzugsweise zwischen 2 μm und 100 μm , und besonders bevorzugt zwischen 5 μm und 60 μm . Die Dicke beträgt von 0,1 μm bis 12 μm ,
5 vorzugsweise von 0,1 bis kleiner als 10 μm , besonders bevorzugt von 0,1 μm bis 5 μm und insbesondere bevorzugt von 0,2 – 2 μm .

Das Aspektverhältnis der Plättchen, d.h. das Verhältnis von größter Ausdehnung in Länge bzw. Breite zur Dicke beträgt dabei mindestens 2:1,
10 vorzugsweise jedoch 10:1 und ganz besonders bevorzugt größer als 20:1.

In der Aufsicht auf die größte Fläche des plättchenförmigen Pigmentes kann dieses sowohl eine reguläre als auch eine irreguläre Form aufweisen.

15 Dabei bedeutet regulär im Sinne der Erfindung, dass das plättchenförmige Pigment eine vorbestimmte Form aufweisen kann, die beispielsweise die Form eines regelmäßigen oder unregelmäßigen Vielecks, eines Kreises oder einer Ellipse sein kann.

20 Bevorzugt ist es jedoch, wenn die Form der größten Fläche des erfindungsgemäßen Pigmente in der Aufsicht unregelmäßig ist. In diesem Falle ist die äußere Form nicht definiert und kann sowohl spitze und eckige als auch runde bzw. abgerundete Kanten bzw. beides in Kombination miteinander aufweisen. Damit ist die äußere Form des
25 erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes von der äußeren Form von anderen, regelmäßig zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Polymermassen und dergleichen angewendeten Effektpigmenten nicht zu unterscheiden. Letztere weisen in der Regel ebenfalls ungleichmäßige Formen auf.

30 Im Sicherheitspigment gemäß der vorliegenden Erfindung weist die Matrix eine Brechzahl n_1 und das partikuläre Material eine Brechzahl n_2 auf, wobei n_1 verschieden ist von n_2 und die Differenz Δn zwischen n_1 und n_2 mindestens 0,2 beträgt.

35

Ist die Matrix niedrig brechend, weist sie eine Brechzahl $n_1 < 1,8$ auf und besteht aus Siliziumdioxid, Siliziumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Magnesiumoxid oder einer Mischung aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen.

5

Um eine hochbrechende Matrix zu erhalten, die eine Brechzahl $n_1 \geq 1,8$ aufweist, werden vorzugsweise Titandioxid und/oder Titandioxidhydrat als Matrixmaterial eingesetzt.

10

Die Dicke der verfestigten Matrix beträgt von $0,05 \mu\text{m}$ bis kleiner als $10 \mu\text{m}$, vorzugsweise von $0,1 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt von $0,2 - 2 \mu\text{m}$.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht die Matrix aus Siliziumoxid und/oder Siliziumdioxidhydrat.

20

Das in die Matrix eingelagerte partikuläre Material ist ein weitestgehend sphärisches oder dreidimensional regelmäßig oder unregelmäßig geformtes Material und weist eine Teilchengröße von $0,01$ bis $12 \mu\text{m}$ auf.

25

Dabei ist bemerkenswert, dass die Teilchengröße des partikulären Materials nicht zwingend geringer sein muss als die Dicke der verfestigten Matrix, in die das partikuläre Material eingelagert ist. Im Gegensatz zu Interferenzpigmenten, bei denen es auf die Ausbildung besonders glatter Oberflächen zur Erzielung des gewünschten Interferenzeffektes in hohem Maße ankommt, kann bei den erfindungsgemäßen Sicherheitspigmenten durchaus eine gewisse Rauheit der Pigmentoberfläche auftreten, die durch über die Matrixoberfläche herausragende eingelagerte Partikel verursacht wird. Das Auftreten von Interferenzeffekten an der Oberfläche der erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente ist dagegen auch bei einem mehrlagigen Aufbau der Pigmente eher nicht erwünscht und daher auch nicht bevorzugt.

35

Als partikuläres Material wird mindestens ein anorganisches Weiß-, Schwarz- oder Buntpigment, ein anorganisches UV-Pigment, ein anorganisches IR-Upconverter-Pigment, ein verkapselter organischer Farbstoff, ein verkapseltes UV- oder IR-Upconverter-Material oder
5 Gemische aus zwei oder mehreren von diesen eingesetzt.

Als Weiß-, Schwarz- oder Buntpigmente können dabei im Prinzip alle farbgebenden Pigmente eingesetzt werden, die sich fein bis zur gewünschten Partikelgröße vermahlen lassen und beim Einbringen in die
10 Matrix ihre Form und Größe beibehalten. Die Pigmente, die auch im feinteiligen Zustand als Einzelpartikel eine hohe Farbstärke aufweisen, sind dabei bevorzugt. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Titandioxid, Bariumsulfat, Zinkoxid, Pigmentruß, Eisenoxide (Hämatit, Magnetit), Chromoxid, Thenards Blau (CoAl_2O_4), Rinmans Grün
15 (ZnCo_2O_4), Cobalt-Chrom-Aluminat-Spinell ($(\text{Co}, \text{Cr})\text{Al}_2\text{O}_4$) oder Gemische aus zwei oder mehreren von diesen.

Als partikuläres Material zur Einlagerung in die Matrix sind ebenfalls Materialien geeignet, die unter Anregung von UV-Strahlung sichtbares
20 Licht emittieren. Dabei kann es sich beispielsweise um ein dotiertes Metalloxid, ein dotiertes Metallsulfid, ein Metalloxysulfid der Lanthaniden oder ein zur Fluoreszenz befähigtes Mischoxid oder um ein Gemisch aus zwei oder mehreren von diesen handeln.

25 Solche Materialien sind bekannt und werden allgemein als UV-fluoreszierende Pigmente bezeichnet. Typische Vertreter sind beispielsweise Zns: Cu, Gd-Oxysulfid, Y-Oxysulfid oder Mischoxide, wie z. B. Ba-Mg-Aluminate, um nur einige zu nennen.

30 Der Einsatz solcher Materialien in Sicherheitsprodukten allgemein ist weit verbreitet. Deshalb stehen dem Fachmann eine große Anzahl verwendbarer Stoffe zur Verfügung. Diese sind, unbeschränkt durch ihre stoffliche Zusammensetzung, verwendbar, solange sie in die geforderte Partikelgröße gebracht werden können.

Partikuläre Materialien, die unter Anregung von IR-Strahlung sichtbares Licht emittieren, also die so genannten IR-Upconverter, sind ebenfalls für den Einsatz im erfindungsgemäßen Sicherheitspigment geeignet. Dabei handelt es sich beispielsweise um ein mit mindestens einem

5 Übergangsmetallion, Lanthanidion und/oder Actinidion dotiertes Oxid, Halogenid, Chalcogenid, Oxyhalogenid, Oxysulfid, Fluoroarsenat oder Fluorindat der Elemente Li, Na, K, Mg, Ge, Ga, Al, Pb, Cd, Ba, Mn, Nb, Ta, Cs, Y, Nd, Gd, Lu, Rb, Sc, Bi, Zr und W oder um ein Gemisch aus zwei oder mehreren von diesen.

10

Als Dotierionen sind dabei die Übergangsmetallionen, Lanthanidionen und/oder Actinidionen Ti^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{2+} , U^{4+} und/oder U^{3+} besonders geeignet.

15

Als IR-Upconverter werden sehr häufig Gemische aus Oxyhalogeniden oder Oxysulfiden oder mehrfach dotierte Verbindungen eingesetzt.

20

Dabei handelt es sich beispielsweise um Gemische, die Yttriumoxysulfid und ein oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Gadoliniumoxysulfid, Ytterbiumoxysulfid, Erbiumsulfid und Thuliumoxysulfid enthalten. Auch Gemische aus Gadoliniumoxychlorid/fluorid mit Ytterbiumoxychlorid/fluorid und/oder Erbiumoxychlorid/fluorid oder Verbindungen wie $Y_2O_3:Yb,Er$, $Nd:YAG$ und $Li,NaYF_4:Er$ werden kommerziell als IR-Upconverter vertreiben. Sie sind im Markt gut verfügbar und daher für den Einsatz im

25 erfindungsmäßigen Sicherheitspigment bevorzugt. Prinzipiell lassen sich alle kommerziell erhältlichen IR-Upconverter-Materialien einsetzen, solange sie beim Einbringen in die Matrix und im anschließenden Verfestigungsprozess Form und Größe beibehalten und mechanisch und chemisch stabil sind.

30

Die genannten UV-Materialien und IR-Upconverter-Materialien können auch in verkapselter Form vorliegen. Die Kapsel (Schutzhülle) kann dabei aus einem anorganischen Material oder aus organischen Polymeren bestehen und wird in der Regel dazu verwendet, das im Kern liegende

35 Material zu schützen, oder um einen flüssigen lumineszierenden Stoff in

eine handhabbare feste Form zu überführen. Auch solche verkapselten unter UV- oder IR-Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich lumineszierenden Materialien sind im Handel in den genannten Partikelgrößen verfügbar. Bekannte, eigentlich gelöste UV-fluoreszierende Farbstoffe sind beispielsweise Cumarine, Rhodamine, Phthaleine wie Fluorescein, Uranin, oder Stilben-bzw. Pyrazolderivate wie Blankophor u.a.

Ebenfalls in gekapselter Form können gelöste und lösliche organische Farbstoffe eingesetzt werden. Dabei verhindert die Kapsel ein vollständiges Einfärben des Matrixmaterials, wenn der organische Farbstoff in die Matrix eingebracht wird. Als organische Farbstoffe sind alle bekannten Farbstoffe geeignet, die sich in geeigneter Weise verkapseln lassen. Als Beispiel sollen hier ein in Lauge löslicher Hydroxyanthrachinonfarbstoff oder ein saurer Azofarbstoff genannt werden.

Die vorgenannten partikulären Materialien liegen im erfindungsgemäßen Sicherheitspigment entweder einzeln oder im Gemisch vor. Dabei können die Gemische aus mehreren der gleichen Art, beispielsweise mehreren Schwarz-, Weiß- oder Buntpigmenten, aus mehreren UV-Pigmenten oder IR-Upconverter-Pigmenten, die untereinander oder miteinander gemischt werden, oder aus Schwarz-, Weiß- oder Buntpigmente bestehen, die mit einem oder mehreren verschiedenen lumineszierenden partikulären Materialien gemischt werden.

Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der das partikuläre Material ein Gemisch aus mindestens einem selektiv oder nicht selektiv absorbierenden und mindestens einem emittierenden Material ist.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weisen in einer Matrix aus Siliziumdioxid eingelagerte partikuläre Teilchen aus Titandioxid, Titandioxid und Eisenoxid (Hämatit), UV-Pigment (z. B. ZnS : Cu), UV-Pigment und Titandioxid und/oder Eisenoxid, IR-Upconverter (z. B. Gemisch aus Yttriumoxysulfid mit Gadoliniumoxysulfid,

Ytterbiumoxysulfid und Erbiumoxysulfid), IR-Upconverter und UV-Pigment, IR-Upconverter und Titandioxid und/oder Eisenoxid, auf.

5 Dabei erscheint bei Betrachtung des erfindungsgemäßen Pigmentes unter dem Lichtmikroskop das partikuläre Material weiß (TiO_2), rotbraun-orange (Fe_2O_3), und strahlend weiß oder farbig bei Anregung durch UV- und/oder IR-Strahlung.

10 Das partikuläre Material liegt in der Matrix mit einem Anteil von 1 bis 860 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sicherheitspigmentes, vor. Vorzugsweise beträgt der Anteil des partikulären Materials in der Matrix 1 bis 60 Gew.% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sicherheitspigmentes.

15 Wie bereits vorab erwähnt, sind die im erfindungsgemäßen Sicherheitspigment eingelagerten partikulären Materialien unter dem Lichtmikroskop, ggf. nach Anregung mit UV- und/oder IR-Strahlung, oder unter dem UV-Mikroskop, als Einzelpartikel bei entsprechender Vergrößerung wahrnehmbar. Dabei lässt sich die (genaue oder ungefähre) Anzahl der Partikel
20 ebenso wie deren Farbe, Größe oder Anteil in der Matrix optisch in einfacher Weise feststellen. Daher kann die Veränderung dieser Parameter gezielt dazu verwendet werden, das erfindungsgemäße Sicherheitspigment nach Hersteller, Charge, Produktionszeitraum, Vertriebsweg etc. zu codieren. Der uneingeweihte Betrachter, selbst wenn
25 er in der Lage ist, das erfindungsgemäße Sicherheitspigment im Anwendungsmedium zu orten und die eingelagerten partikulären Materialien, beispielsweise durch ihre Farbe, zu erkennen, aber über eine Codierung nicht informiert ist, kann den dem Sicherheitspigment intrinsisch innewohnenden Code auch nicht entschlüsseln.

30 Daher stellt die Teilchengröße des partikulären Materials in Verbindung mit dem unter sichtbarem Licht beobachtbaren Anteil der Partikel und/oder der unter Einstrahlung von sichtbarem, UV-, und/oder IR-Licht beobachtbaren Farbe des partikulären Materials einen forensischen Code dar, der sich

nur wenigen informierten und instruierten Betrachtern des Sicherheitspigmentes erschließt.

5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Sicherheitspigment zusätzlich eine ein- oder mehrschichtige Beschichtung auf, die es vollständig umhüllt.

10 Vorzugsweise besteht die zusätzliche Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material.

Als anorganische dielektrische Materialien sind im Prinzip alle bekannten anorganischen dielektrischen Materialien wie Metalloxide, Metalloxidhydrate oder deren Gemische, Metallmischoxide, -suboxide, -oxinitride oder Metallfluoride geeignet.

15 Insbesondere können farbige oder farblose Metalloxide, ausgewählt aus TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO , CuO , NiO oder deren Gemische, oder Magnesiumfluorid eingesetzt werden.

20 Besonders geeignet sind farblose Metalloxide wie TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3 und ZnO , sowie deren Oxidhydrate.

25 Dabei kann das Material für die Beschichtung dem Material der Matrix entsprechen oder davon verschieden sein.

Es sind auch Beschichtungen möglich, die aus mehreren Schichten bestehen. Die der Matrix zugewandte Schicht einer solchen mehrlagigen Beschichtung kann dabei ebenfalls dem Material der Matrix entsprechen oder davon verschieden sein.

30 Die zusätzliche Beschichtung dient dabei der Modifizierung der Oberfläche des Sicherheitspigmentes. Dies kann sowohl eine im allgemeinen als Nachbeschichtung bekannte Schichtfolge sein, die sich aus ein oder mehreren anorganischen und/oder organischen Schichten mit

Schichtdicken im einstelligen Nanometerbereich zusammensetzt und zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente bezüglich deren Einarbeitung in Anwendungsmedien, wie beispielsweise Druckfarben, dient. Eine solche Nachbeschichtung wird
5 üblicherweise bei verschiedenen Pigmenten, beispielsweise Interferenzpigmenten, aufgebracht und beeinträchtigt deren optisches Verhalten nicht. Sie ist dem Fachmann geläufig.

Eine Modifizierung der Oberfläche des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes kann aber auch in der Art erfolgen, dass die Brechzahl der
10 Matrix gegenüber dem Anwendungsmedium durch die zusätzliche Beschichtung verändert werden soll.

In diesem Falle besteht die zusätzliche Beschichtung aus mindestens
15 einem anorganischen dielektrischen Material und weist in einer Ausführungsform der Erfindung zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 auf, die von der Brechzahl n_1 der Matrix verschieden ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die Beschichtung
20 aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material und weist zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 auf, die von der Brechzahl n_2 des partikulären Materials verschieden ist.

In einer zusätzlichen Ausführungsform der Erfindung besteht die
25 Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material und weist zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 aufweist, die weitestgehend gleich der Brechzahl n_2 des partikulären Materials ist.

30 Darüber hinaus besteht in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material und weist zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 auf, die von der Brechzahl n_4 eines das
35 Sicherheitspigment umgebenden Mediums verschieden ist.

Die vorgenannten Ausführungsformen sollen nachfolgend an einfachen Beispielen erläutert werden.

5 Zunächst soll jedoch das optische Verhalten eines erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes erläutert werden, welches entweder keine zusätzliche Beschichtung oder lediglich eine so genannte Nachbeschichtung aufweist. Bei einem solchen Sicherheitspigment werden die optischen Eigenschaften im Anwendungsmedium von Material der Matrix und dem Material des eingelagerten partikulären Materials
10 bestimmt.

Die für Pigmente üblichen Anwendungsmedien wie Beschichtungszusammensetzungen, Farben, Lacke, Druckfarben oder Kunststoffmassen weisen im allgemeinen relativ niedrige Brechzahlen im Bereich von etwa
15 1,5 bis etwa 1,65 auf. Ob Pigmente, die in ein solches Anwendungsmedium eingebracht werden, darin sichtbar sind, hängt neben den Farben des Anwendungsmediums und des Pigmentes vom Brechzahlunterschied beider Materialien ab. Sind Anwendungsmedium und Pigment beide farblos und transparent, hängt die Sichtbarkeit des Pigmentes nur vom
20 Brechzahlunterschied beider Materialien ab.

Ein Pigment mit einer Matrix aus SiO_2 , die im allgemeinen eine Brechzahl von ca. 1,45 bis 1,5 aufweist, ist also als solches mit seiner äußeren Form in einem Anwendungsmedium, welches eine Brechzahl von 1,5 bis 1,65
25 aufweist, nicht sichtbar.

Enthält ein solches Pigment dagegen ein feinteiliges partikuläres Material wie in der vorliegenden Erfindung, sind diese Partikel bei entsprechend hoher Vergrößerung im Lichtmikroskop erkennbar, wenn sie einen
30 Brechzahlunterschied zur Matrix aufweisen. Im Durchlicht lassen sich solche Partikel auch durch die erzeugten Streueffekte sichtbar machen. Diese Sichtbarkeit ist unabhängig von der eventuellen Farbgebung des partikulären Materials bzw. dessen UV/IR-Aktivität.

35

Ist die Konzentration des partikulären Materials hoch genug und dessen Partikelgröße ausreichend gering, kann aus der Form der Anhäufung des partikulären Materials im Anwendungsmedium auch auf die Form des Sicherheitspigmentes geschlossen werden, obwohl dessen äußere Konturen nicht direkt sichtbar sind.

Besteht die Matrix dagegen aus einem hochbrechenden Material wie TiO_2 oder Titanoxidhydrat, die eine Brechzahl von etwa 2,4 aufweisen, wird das erfindungsgemäße Sicherheitspigment in seiner Kontur im Anwendungsmedium sichtbar sein, da hier der Brechzahlunterschied ausreicht.

Wird ein Sicherheitspigment, welches eine Matrix aus SiO_2 ($n_1 = 1,45$) aufweist, nun mit einer Beschichtung aus TiO_2 ($n_3 = 2,4$) versehen, können die Konturen eines solchen Pigmentes in einem Anwendungsmedium, welches die Brechzahl $n_4 = 1,5$ aufweist, im Lichtmikroskop erkannt werden.

Die eingelagerten Partikel, die entweder farbig und/oder IR/UV-aktiv sind, können dann bei anschließender Erhöhung der Vergrößerung des Lichtmikroskops und/oder bei Einsatz einer IR/UV-Lichtquelle sichtbar gemacht werden.

Sofern ein Unterschied in der Brechzahl des partikulären Materials n_2 und der Brechzahl n_3 der Beschichtung besteht, kann selbst ein ansonsten farbloses IR/UV-Material im Lichtmikroskop bei entsprechend hoher Vergrößerung sichtbar sein.

Ist dagegen die Brechzahl n_2 eines partikulären IR/UV-Materials weitestgehend gleich der Brechzahl der zusätzlichen Beschichtung, ist im Anwendungsmedium im Lichtmikroskop jeweils nur die äußere Form des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes erkennbar. Die IR/UV-aktiven eingelagerten Partikel werden dagegen erst bei entsprechender Anregung sichtbar und liegen dann, je nach Konzentration im Sicherheitspigment, in einer Anhäufung auf geringstem Raum vor, die in üblichen Sicherheitsprodukten, die beispielsweise solche partikulären Materialien im Anwen-

5 dungsmedium in statistischer Verteilung enthalten, nicht erreichbar sind. Hier liegt ein großer Vorteil der vorliegenden Erfindung, die mit einer geringen Menge an lumineszierenden Stoffen im Endprodukt einen deutlichen Nachweis von beispielsweise IR- und UV-aktiven lumines-

5 zierenden Materialien erbringen kann und trotzdem noch eine Codierung erlaubt.

Es versteht sich von selbst, dass das Material für die zusätzliche Beschichtung je nach den Gegebenheiten an das Material der Matrix und

10 des partikulären Materials hinsichtlich der Brechzahl so angepasst wird, dass die gewünschten Effekte entstehen.

Als hochbrechendes Material für eine Matrix aus SiO_2 kommen beispielsweise SnO_2 , TiO_2 oder Al_2O_3 in Betracht, gegebenenfalls auch im

15 Gemisch oder in aufeinander folgenden Schichten. Im Gegenzug kann eine Matrix aus TiO_2 beispielsweise durch eine Beschichtung aus SiO_2 , SnO_2 oder Al_2O_3 in ihrer Brechzahl dahingehend verändert werden, dass die Brechzahl der Beschichtung geringer ist als die Brechzahl der Matrix.

20 Die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente werden hergestellt, indem eine Mischung aus einem oder mehreren der vorab beschriebenen partikulären Materialien mit einem flüssigen oder fließfähigen Precursor, der zur Bildung der Matrix erforderlich ist, auf einen flächigen Träger so aufgebracht wird, dass sich ein gleichmäßiger Film ausbildet, dieser Film

25 durch Trocknung verfestigt, vom Träger gelöst und zerkleinert wird, so dass Pigmente aus einer festen Matrix mit eingelagertem partikulären Material entstehen.

Bei Bedarf können diese Pigmente weiteren Trocknungs- und

30 Zerkleinerungsschritten und/oder Glühschritten unterzogen werden.

Solche Verfahren sind an sich bekannt und werden in der Regel in einer Bandanlage durchgeführt. Dabei kann es zur Ausbildung einer festen Matrix notwendig sein, den verfestigten Precursorfilm mit Wasser, Säure

35 und/oder Lauge zu behandeln, um eine stabile Matrix zu erhalten. In

welcher Reihenfolge die partikulären Materialien dem Precursor zugegeben werden, spielt in der Regel keine Rolle. Ebenso kann die Mischung von Precursor und partikulären Materialien erst unmittelbar auf dem flächigen Träger erfolgen.

5

Als Ausgangsmaterialien (Precursor) zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes eignen sich insbesondere Natron- und Kaliwasserglas, hydrolysierbare Titanverbindungen wie Titan-tetrachlorid, sowie hydrolysierbare Aluminium- und Magnesiumverbindungen.

10

Entsprechende Verfahren sind in EP 608 388 sowie in DE 19 618 564 beschrieben.

15

Werden die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente mit einer weiteren Beschichtung versehen, so kann diese Beschichtung in Anlehnung an die Verfahren zur Beschichtung von Interferenzpigmenten, die hinreichend bekannt sind, erfolgen. Vorzugsweise werden hier nasschemische Beschichtungsverfahren mit organischen oder anorganischen hydrolysierbaren Metallverbindungen als Ausgangsprodukten bevorzugt, weil sie zu einer gleichmäßigen Beschichtung der Pigmente bei vertretbarem Kostenaufwand führen. Besonders bevorzugt sind Verfahren, in denen ausschließlich anorganische Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.

20

25

Im Unterschied zu der Belegung von Interferenzpigmenten mit dielektrischen Schichten kommt es bei den erfindungsgemäßen Sicherheitspigmenten nicht auf eine perfekt glatte Oberfläche der Pigmente, auf gleichmäßige Schichtdicke der umhüllenden Schichten oder auf die Einhaltung von bestimmten, eng begrenzten Schichtdicken der Beschichtung an. Vielmehr ist es ausreichend, wenn das erfindungsgemäße Sicherheitspigment vollständig von einer Beschichtung umhüllt wird, die an ihrer dem Anwendungsmedium zugewandten Oberfläche vorzugsweise eine Brechzahl aufweist, die von der Brechzahl der Matrix verschieden ist.

30

35

Nasschemische Beschichtungsverfahren von plättchenförmigen Pigmenten sind beispielsweise aus den Dokumenten DE 14 67 468, DE 19 59 998, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 355, DE 32 11 602 und DE 32 35 017 bekannt.

Soll ein Titandioxid mit besonders hoher Brechzahl (Rutil) aufgebracht werden, empfiehlt es sich, vorab eine dünne Zinnoxidschicht aufzubringen.

Nach dem Aufbringen der weiteren Beschichtung ist es vorteilhaft, wenn die erhaltenen Pigmente bei Temperaturen zwischen 100 °C und 1000 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100 °C und 300 °C für Pigmente, die IR/UV-aktive partikuläre Materialien enthalten, gegläht werden.

Das erfindungsgemäße Sicherheitspigment wird gemäß der vorliegenden Erfindung zur Pigmentierung von Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Beschichtungszusammensetzungen, Kunststoffen, Klebstoffen, Papierrohmassen, Baumaterialien, Gummimassen, Explosivstoffen, etc. eingesetzt.

Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn das Sicherheitspigment als Taggant eingesetzt wird.

Wie vorab beschrieben, liegen Taggants in den mit ihnen pigmentierten Materialien in sehr geringen Konzentrationen vor, so dass die gerade noch auffindbar und analysierbar sind.

In der Regel sind die üblichen Anwendungsmedien ohnehin mit verschiedenen Pigmenten zur Farbgebung pigmentiert.

Für die vorliegende Erfindung ist es wichtig, dass das Sicherheitspigment, wenn es im Gemisch mit Farb- und/oder Effektpigmenten eingesetzt wird, den durch diese erzeugten Farbeindruck nicht wesentlich beeinträchtigt, verändert oder bestimmt.

Erfindungsgemäß wird daher das Sicherheitspigment der Farbe, dem Lack, dem Pulverlack, der Druckfarbe, der Beschichtungszusammensetzung, dem Kunststoff, dem Klebstoff, der Papierrohmasse, den Baumaterialien, den Gummimassen oder den Explosivstoffen in einer
5 Menge von 0,0001 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Materials, zugegeben. Dabei ist der Anteil des Sicherheitspigmentes selbstverständlich von der Art des Anwendungsmediums abhängig. Während bei Baumaterialien, wie beispielsweise Beton, Klebstoffen und Gummimassen geringste Mengen ausreichen, werden
10 Beschichtungszusammensetzungen und Druckfarben regelmäßig größere Mengen enthalten.

Die Farbe, der Lack, der Pulverlack, die Druckfarbe, die Beschichtungszusammensetzung, der Kunststoff, der Klebstoff, die Papierrohmasse oder
15 die Gummimasse werden erfindungsgemäß zur Herstellung von Sicherheitsdokumenten oder Sicherheitserzeugnissen wie Banknoten, Schecks, Bank- und Kreditkarten, Scheckkarten, Wertpapieren, Dokumenten wie Ausweisen, Zertifikaten, Prüfbescheinigungen, Wert- und Briefmarken, Identifikationskarten, Bahn- und Flugtickets, Eintrittskarten,
20 Telefonkarten, Etiketten, Prüfmarken sowie Verpackungsmaterialien eingesetzt. Diese Aufzählung ist nur beispielhaft und nicht als abschließend zu bewerten.

Insbesondere beim Einsatz in Sicherheitsdokumenten und Sicherheitsprodukten, die in Form von pigmenthaltigen Beschichtungen, Aufdrucken, Sicherheitsstreifen und dergleichen bereits mit Sicherheitsmerkmalen versehen sind, die an die optische Wirkung von Pigmenten gebunden sind, kann die Zugabe des erfindungsgemäßen Pigmentes als Taggant die Echtheit der zur Farbgebung verwendeten Pigmente bestätigen. Das
30 erfindungsgemäße Sicherheitspigment ist in seinen vielfältigen Ausgestaltungsformen deutlich von üblichen Interferenzpigmenten und Metalleffektpigmenten unterscheidbar und kann bereits durch seine Anwesenheit den Echtheitsnachweis für die genannten Produkte erbringen. Gleichzeitig ist es codierbar, so dass mögliche forensische
35 Sicherheitsmerkmale intrinsisch vorhanden sind.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum Detektieren eines Sicherheitspigmentes, wobei ein das Sicherheitspigment enthaltendes Medium oder ein ein solches Medium enthaltendes Produkt mit elektromagnetischer Strahlung beaufschlagt und unter einer solchen Vergrößerung betrachtet wird, die ausreichend groß ist, um in einem ersten Schritt die äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes und in einem zweiten Schritt die Form, Größe, Anzahl und/oder Farbe des in die Matrix eingelagerten partikulären Materials erkennen zu können.

Bei der elektromagnetischen Strahlung handelt es sich dabei um sichtbares Licht, Strahlung im UV-Wellenlängenbereich und/oder Strahlung im IR-Wellenlängenbereich.

Wie bereits vorab beschrieben, ist die äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes direkt oder indirekt ermittelbar. Für den Fall, dass die Brechzahl der Matrix und die Brechzahl des Anwendungsmediums deutlich verschieden sind, sind äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes direkt ermittelbar.

Für den Fall, dass die Brechzahl der Matrix und die Brechzahl des Anwendungsmediums annähernd gleich sind, ist die äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes indirekt über die Anzahl, Verteilung und/oder Farbe des in die Matrix eingelagerten partikulären Materials ermittelbar, solange die Brechzahl des partikulären Materials verschieden ist von der Brechzahl der Matrix und der Brechzahl des Anwendungsmediums.

Dabei wird die Form, Größe, Anzahl und/oder Farbe des partikulären Materials bei der Beaufschlagung mit sichtbarem Licht, bei der Beaufschlagung mit Strahlung im UV-Wellenlängenbereich und/oder im IR-Wellenlängenbereich ermittelt, wobei mindestens zwei dieser Bereiche elektromagnetischer Strahlung nacheinander auf das Medium oder Produkt einwirken.

Ist das partikuläre Material beispielsweise ein Weiß-, Schwarz- oder Buntpigment oder ein verkapselter Farbstoff, wird das das erfindungsgemäße Sicherheitspigment aufweisende Produkt zunächst mit einer Vergrößerungseinrichtung wie beispielsweise einem handelsüblichen
5 Mikroskop bei natürlicher oder künstlicher Beleuchtung (Lichtmikroskop) in einer Vergrößerung betrachtet, die ausreicht, um Partikel in der Größenordnung des erfindungsgemäßen Sicherheitspigmentes ausfindig machen zu können. Abhängig vom Brechzahlunterschied der Matrix oder gegebenenfalls der Beschichtung des Sicherheitspigmentes zum
10 Anwendungsmedium wird dabei die äußere Form des Sicherheitspigmentes erkennbar sein oder nicht.

Für den Fall, dass sie erkennbar ist, wird sie sich , eine unregelmäßige Pigmentform vorausgesetzt, nicht von der Form der umliegenden
15 Pigmente, die zur Farbgebung eingesetzt werden, unterscheiden. In einer zweiten Phase, bei erneuter Betrachtung untersichtbarem Licht, aber mit einer höheren Vergrößerung, werden die Einzelpartikel des partikulären Materials sichtbar. Diese liegen in einer auffälligen Anhäufung vor und können untereinander Farb- und Größenunterschiede aufweisen, die
20 zudem einem Code entsprechen können, der sich lediglich dem informierten Betrachter erschließt.

Die Partikelanhäufungen lassen sich von den umliegenden Pigmenten sehr leicht unterscheiden. Müssen sie laut Sicherheitshinweisen im
25 pigmentierten Produkt vorhanden sein, sind sie bei Einstellung der (nur dem informierten) Betrachter bekannten Bedingungen leicht identifizierbar und der Echtheitsnachweis des Produktes (oder der Druckfarbe) ist erbracht. Entspricht das partikuläre Material in der Art seiner Zusammensetzung einem Code, sind wiederum weitere Hinweise zur Identifizierung
30 an den Betrachter nötig. Diese stellen eine besondere Sicherheitsmaßnahme dar (forensischer Code).

Ist das partikuläre Material ein IR/UV-aktives Material, so läuft die erste Stufe des Detektierverfahrens ebenso ab wie vorab beschrieben.

Bei höherer Vergrößerung werden unter Umständen auch im Lichtmikroskop die eingelagerten IR/UV-aktiven Materialien sichtbar, wie vorab ebenfalls schon beschrieben.

5 Wird bei höherer Vergrößerung eine Anregung des Pigmentes im IR- oder UV-Bereich ausgelöst, können die jeweiligen, sichtbare Strahlung lumineszierenden Einzelpartikel in der Matrix sichtbar gemacht werden. Für den Fall, dass eine solche Anregung bereits bei geringerer Vergrößerung erfolgt wäre, hätte lediglich die unter IR- bzw. UV-Anregung
10 erzeugte Strahlung als solche in einer gewissen Stärke, d.h. als lumineszierendes Pigment, wahrgenommen werden können, nicht jedoch die Einzelpartikel. Es versteht sich von selbst, dass auch die lumineszierenden Materialien in Größe, Anzahl und Farbe variiert werden können, wodurch ein forensischer Code erzeugt werden kann.

15 Es versteht sich ebenso von selbst, dass in der Matrix sowohl farbige Partikel als auch UV-aktive lumineszierende Partikel und/oder IR-aktive lumineszierende Partikel miteinander kombiniert werden können, sowohl untereinander als auch miteinander.

20 Werden sie untereinander kombiniert, so enthält die Matrix zwei oder mehr voneinander verschiedene partikuläre Materialien, deren Farbe jeweils nur unter der Beaufschlagung mit sichtbarem Licht oder mit Strahlung im UV-Wellenlängenbereich oder mit Strahlung im IR-Wellenlängenbereich
25 sichtbar ist.

Werden sie dagegen miteinander kombiniert, erfolgt nacheinander eine Beaufschlagung mit Strahlung in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, wie oben bereits dargestellt.

30 Neben den jeweiligen Einzelmaßnahmen, die bereits beschrieben wurden, kann auch die Gesamtheit der Farben der verschiedenen partikulären Materialien, die bei der Beaufschlagung mit sichtbarem Licht oder mit Strahlung im UV-Wellenlängenbereich oder mit Strahlung im IR-Wellenlängenbereich sichtbar ist, einen forensischen Code ergeben.
35

Zusätzlich kann zur Bildung eines forensischen Codes auch die unter dem Einfluss der jeweiligen elektromagnetischen Strahlung sichtbare Form, Größe, Anzahl und/oder Verteilung der Partikel des partikulären Materials in der Matrix herangezogen werden.

5

Obwohl vorab bereits beschrieben, sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich bei dem das Sicherheitspigment enthaltende Medium um eine Farbe, einen Lack, einen Pulverlack, eine Druckfarbe, eine Beschichtungszusammensetzung, einen Kunststoff, einen Klebstoff, eine Papierrohmasse, ein Baumaterial, eine Gummimasse oder einen Explosivstoff handelt.

10

Als Produkte, die das Sicherheitspigment-haltige Medium enthalten, kommen nahezu alle bekannten Arten von Sicherheitsdokumenten und Sicherheitserzeugnissen in Frage, von denen vorab eine Auswahl bereits näher beschrieben wurde.

15

Die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente sind zur Identifizierung und Echtheitsprüfung von Produkten verschiedenster Art vorteilhaft einsetzbar.

20

Dabei können sie sowohl in einem Medium eingesetzt werden, welches zusätzlich noch weitere Pigmente, die der Farbgebung dienen, enthält, als auch als Einzelpigmente ansonsten unpigmentierten Medien zugegeben werden. Beispielhaft seien hier für die erstgenannte Möglichkeit Farben, Lacke und Druckfarben, für die zweite Möglichkeit farblose Beschichtungszusammensetzungen, Klebstoffe, Baustoffe, Papierrohmassen und dergleichen genannt.

25

Die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente enthalten intrinsische verdeckte Sicherheitsmerkmale, die auf die Farb- und/oder Lumineszenzeigenschaften des in die Matrix eingelagerten partikulären Materials zurückzuführen sind. Diese lassen sich unter verschiedenen Bedingungen, das heißt in mehreren Stufen, unterschiedlich identifizieren. Je nach Informationsgrad des Betrachters gehören die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente also verschiedenen Sicherheitsstufen (Identifizierungslevels) an. Zusätzlich können die in die

30

35

Matrix eingelagerten partikulären Materialien durch gezielte Kombination bestimmter Mischungen an partikulären Materialien noch einen forensischen Code enthalten, der sich dem uninformierten Betrachter auch dann nicht erschließt, wenn er die einzelnen Partikel optisch identifizieren

5 kann. Hierzu bedarf es besonderer Instruktionen an den Betrachter. Da sich viele verschiedene Kombinationsmöglichkeiten an partikulären Materialien ergeben, ohne dass der Herstellungsprozess der Sicherheitspigmente hierfür maßgeblich geändert werden müsste, können die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente kostengünstig und, je nach

10 Wunsch des Anwenders, in hoher Vielfalt hergestellt werden. Insbesondere beim Einsatz lumineszierender Partikel ist außerdem hervorzuheben, dass mit einer geringen Gesamtkonzentration an lumineszierenden Stoffen in einem Anwendungsmedium eine hohe Identifizierungsquote zwischen echten und unechten

15 Anwendungsmedien/Sicherheitsprodukten erzielt werden kann, da in den erfindungsgemäßen Sicherheitspigmenten eine hohe punktuelle Konzentration an lumineszierenden Partikeln vorliegt, die sich gut identifizieren lässt.

Vorteilhafterweise werden die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente

20 daher als Taggants eingesetzt, obwohl sie wegen ihrer intrinsischen Farb- und/oder Lumineszenzeigenschaften prinzipiell auch zur alleinigen Pigmentierung von Anwendungsmedien der vorab beschriebenen Art geeignet wären.

Die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente stellen demnach ein

25 wertvolles Mittel für den Produktschutz dar, mit dem kostengünstig ein sehr hoher Sicherheitslevel der jeweiligen Produkte erzielt werden kann.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen erläutert werden, welche die Erfindung näher beschreiben, aber nicht einschränken sollen.

30

35

Beispiel 1:

SiO₂-Matrix mit eingelagerten UV-lumineszierenden Partikeln

- 5 Eine handelsübliche Natriumsilikatlösung wird mit entsalztem Wasser im Verhältnis 1:2,5 verdünnt. Ein Additiv (1 Gew. % Disperse AYT W-22, Fa. Poro Additive GmbH) wird zur obigen Dispersion gegeben. Das Gemisch wird homogenisiert und anschließend mit 30 Gew. %, bezogen auf den Feststoffanteil (SiO₂) der Silikatlösung, ZnS:Cu unter Rühren versetzt.
- 10 Dabei beträgt die mittlere Teilchengröße der ZnS:Cu-Partikel etwa 2 µm. Die Dispersion wird über den Zeitraum von 1 Stunde intensiv vermischt (Propeller-Rührer, Ultra-Turrax). Anschließend wird die Dispersion nach dem in DE 4134600 beschriebenen Verfahren auf ein kontinuierlich laufendes PET-Band aufgebracht, getrocknet und vom Band gelöst, wobei
- 15 plättchenförmige Pigmente entstehen. Diese werden in Wasser suspendiert und mit einer Mineralsäure (z. B. HCl) behandelt. Die erhaltenen Pigmente werden einem Mahlprozess unterzogen (Partikelgröße 2 – 60 µm) und für 12 Stunden bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet.

20

Beispiel 2:

SiO₂-Matrix mit eingelagerten UV-lumineszierenden Partikeln und hochbrechender Beschichtung (TiO₂)

25

- Ein erfindungsmäßiges Sicherheitspigment wird gemäß Beispiel 1 hergestellt. Dieses wird mit entsalztem Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 50 g/l verdünnt und anschließend suspendiert. Die Suspension wird auf 75 °C erhitzt und anschließend wird eine Lösung
- 30 von 2,25 Gew. % SnCl₄ zugesetzt. Während der Zugabe wird der pH-Wert mit einer 32 Gew. %igen NaOH-Lösung konstant gehalten. Nach der Ausfällung von SnO₂ werden 100 ml einer TiCl₄-Lösung (400 g TiCl₄/l Wasser) zugegeben. Die Suspension wird für weitere 15 Minuten gerührt. Anschließend werden die erhaltenen

35

Pigmente abgetrennt, mit entsalztem Wasser gewaschen und für 12 Stunden bei 150 °C getrocknet.

Beispiel 3:

5

SiO₂-Matrix mit eingelagerten UV-lumineszierenden Partikel und hochbrechender Beschichtung (Al₂O₃)

10

Es wird ein Sicherheitspigment gemäß Beispiel 1 hergestellt. Dieses wird mit entsalztem Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 50 g/l verdünnt und anschließend wird eine Lösung von 10 Gew. % AlCl₃ zugesetzt. Während der Zugabe wird der pH-Wert mit einer 32 Gew. %igen NaOH-Lösung bei 7,0 konstant gehalten. Die Suspension wird für weitere 15 Minuten nachgerührt. Anschließend werden die erhaltenen Pigmente abgetrennt, mit entsalztem Wasser gewaschen und für 12 Stunden bei 150 °C getrocknet.

15

Anwendungsbeispiel A:

20

Herstellung einer Druckfarbe für lösemittelhaltigen Tiefdruck

25

15 g eines Farbflop-Effektpigmentes (Farbwechsel Blau-Violett), 0,15 g eines Sicherheitspigments gemäß Beispiel 1 und 75 g eines Nitrocellulose/Alkohol-Verschnittes werden unter Anwendung hoher Scherkräfte miteinander verrührt. Anschließend wird die Suspension auf Druckviskosität eingestellt (DIN 4-Becher nach DIN 53211, 14 – 25 s). Die erhaltene Druckfarbe wird im Tiefdruck mit einem geeigneten Raster (z. B. 60 Linien/cm, elektronisch graviert) auf einer geeigneten Druckmaschine (z. B. Moser-Rototest) verdruckt.

30

Die Schichtdicke (trocken) der aufgedruckten Schicht beträgt 4 – 8 µm. Die erhaltene Druckfläche zeigt bei Betrachtung im Tageslicht einen Farbwechsel von Blau (steiler Winkel) zu Violett (flacher Winkel). Bei Betrachtung unter dem UV-Mikroskop kann eine große Anhäufung von lumineszierenden Partikeln an wenigen Stellen des Aufdrucks erkannt werden.

35

Weitere Druckanwendungen für die erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente stellen Hochdruck, Flexodruck, direkter Offsetdruck, indirekter Offsetdruck, Tampondruck, Intagliodruck oder Siebdruck dar. Die Konzentration der erfindungsgemäßen Sicherheitspigmente in allen Druckanwendungen beträgt dabei 0,05 – 35 Gew. %, bezogen auf den Pigmentanteil der Druckfarbe.

Anwendungsbeispiel B:

Herstellung eines Papiers mit Sicherheitspigmenten

Ein Sicherheitspigment gemäß Beispiel 1 wird in einer Konzentration von 0,5 – 1 Gew. % dem Papierbrei bereits vor dem Schöpfen zugesetzt und durch Rühren homogen verteilt.

Die weitere Papierherstellung wie Schöpfen, Pressen, Trocknen etc. läuft wie üblich ab.

Unter dem Lichtmikroskop sind die Sicherheitspigmente aufgrund des geringen Unterschieds der Brechzahlen nicht zu erkennen. Unter dem UV-Mikroskop (Anregung bei 340 – 380 nm) können die lumineszierenden Pigmente gut identifiziert werden.

Anwendungsbeispiel C:

Herstellung eines Baumaterials mit Sicherheitspigmenten

Ein Sicherheitspigment gemäß Beispiel 1 wird in einer Konzentration von 0,5 – 1 Gew. % dem wässrigen Gipsbrei beim Anrühren zugegeben. Anschließend erfolgt die Verarbeitung und Trocknung des Gipses wie üblich.

Unter dem Lichtmikroskop sind die Sicherheitspigmente aufgrund des geringen Unterschieds der Brechzahlen nicht zu erkennen. Unter dem UV-Mikroskop (Anregung bei 340 – 380 nm) können die lumineszierenden Pigmente gut identifiziert werden.

Patentansprüche

1. Sicherheitspigment mit intrinsischem verdeckten und/oder foren-
sischen Sicherheitsmerkmal, bestehend aus einer transparenten
5 anorganischen Matrix und mindestens einem in die Matrix eingela-
gerten partikulären Material, welches von der Matrix verschieden ist
und unter der Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung
sichtbares Licht selektiv oder nicht selektiv absorbiert, reflektiert
10 und/oder emittiert.
2. Sicherheitspigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
es im wesentlichen eine Plättchenform aufweist.
- 15 3. Sicherheitspigment nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
das Plättchen in der Aufsicht auf seine größte Fläche eine irreguläre
Form aufweist.
- 20 4. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Ausdehnung in Länge und
Breite von 1 bis 250 μm sowie eine Dicke von 0,05 bis 12 μm
aufweist.
- 25 5. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, dass das partikuläre Material ein
sphärisches oder dreidimensional regelmäßig oder unregelmäßig
geformtes Material ist und eine Teilchengröße von 0,01 bis 12 μm
30 aufweist.
6. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
5, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix eine Brechzahl n_1 und
35 das partikuläre Material eine Brechzahl n_2 aufweist, wobei n_1

verschieden ist von n_2 und die Differenz Δn zwischen n_1 und n_2 mindestens 0,2 beträgt.

- 5 7. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix eine Brechzahl $n_1 < 1,8$ aufweist und aus Siliziumdioxid, Siliziumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Magnesiumoxid oder einer Mischung aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen besteht.
- 10 8. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix eine Brechzahl $n_1 \geq 1,8$ aufweist und aus Titandioxid und/oder Titandioxidhydrat besteht.
- 15 9. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das partikuläre Material mindestens ein anorganisches Weiß-, Schwarz- oder Buntpigment, ein anorganisches UV-Pigment, ein anorganisches IR-Upconverter-Pigment, ein verkapselter organischer Farbstoff, ein verkapseltes UV- oder IR-Upconverter-Material oder Gemische aus zwei oder mehreren von diesen ist.
- 20 10. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem partikulären Material um Titandioxid, Bariumsulfat, Zinkoxid, Pigmentruß, Eisenoxide (Hämatit, Magnetit), Chromoxid, Thenards Blau (CoAl₂O₄), Rinmans Grün (ZnCo₂O₄), Cobalt-Chrom-Aluminat-Spinell ((Co, Cr)Al₂O₄) oder Gemische aus zwei oder mehreren von diesen handelt.
- 30 11. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem partikulären
- 35

Material um ein dotiertes Metalloxid, dotiertes Metallsulfid, Metalloxysulfid der Lanthaniden oder ein zur Fluoreszenz befähigtes Mischoxid oder um ein Gemisch aus zwei oder mehreren von diesen handelt und das partikuläre Material unter Anregung von UV-Strahlung sichtbares Licht emittiert.

12. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem partikulären Material um ein mit mindestens einem Übergangsmetallion, Lanthanidion und/oder Actinidion dotiertes Oxid, Halogenid, Chalcogenid, Oxyhalogenid, Oxysulfid, Fluoroarsenat oder Fluoroindat der Elemente Li, Na, K, Mg, Ge, Ga, Al, Pb, Cd, Ba, Mn, Nb, Ta, Cs, Y, Nd, Gd, Lu, Rb, Sc, Bi, Zr und W oder um ein Gemisch aus zwei oder mehreren von diesen handelt und das partikuläre Material unter Anregung von IR-Strahlung sichtbares Licht emittiert.

13. Sicherheitspigment nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Übergangsmetallionen, Lanthanidionen und/oder Actinidionen um Ti^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{2+} , U^{4+} und/oder U^{3+} handelt.

14. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das partikuläre Material ein Gemisch aus mindestens einem selektiv oder nicht selektiv absorbierenden und mindestens einem emittierenden Material ist.

15. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das partikuläre Material in der Matrix mit einem Anteil von 1 bis 80 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sicherheitspigmentes, vorliegt.

- 5 16. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße des partikulären Materials in Verbindung mit dem unter sichtbarem Licht beobachtbaren Anteil der Partikel und/oder der unter Einstrahlung von sichtbarem, UV-, und/oder IR-Licht beobachtbaren Farbe des partikulären Materials einen forensischen Code darstellt.
- 10 17. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine ein- oder mehrschichtige Beschichtung aufweist, die es vollständig umhüllt.
- 15 18. Sicherheitspigment nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzliche Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material besteht.
- 20 19. Sicherheitspigment nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzliche Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material besteht und zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 aufweist, die von der Brechzahl n_1 der Matrix verschieden ist.
- 25 20. Sicherheitspigment nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material besteht und zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 aufweist, die von der Brechzahl n_2 des partikulären Materials verschieden ist.
- 30 21. Sicherheitspigment nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material besteht und zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 aufweist,
- 35

die weitestgehend gleich der Brechzahl n_2 des partikulären Materials ist.

- 5 22. Sicherheitspigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus mindestens einem anorganischen dielektrischen Material besteht und zumindest an ihrer von der Matrix abgewandten Oberfläche eine Brechzahl n_3 aufweist, die von der Brechzahl n_4 eines das Sicherheitspigment umgebenden Mediums verschieden ist.
- 10
23. Verwendung des Sicherheitspigmentes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22 zur Pigmentierung von Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Beschichtungszusammensetzungen, Kunststoffen, Klebstoffen, Papierrohmassen, Baumaterialien, Gummimassen und Explosivstoffen.
- 15
24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitspigment als Taggant eingesetzt wird.
- 20
25. Verwendung nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitspigment im Gemisch mit Farb- und/oder Effektpigmenten eingesetzt wird und den durch diese erzeugten Farbeindruck nicht wesentlich beeinträchtigt, verändert oder bestimmt.
- 25
26. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Sicherheitspigment der Farbe, dem Lack, dem Pulverlack, der Druckfarbe, der Beschichtungszusammensetzung, dem Kunststoff, dem Klebstoff, der Papierrohmasse, den Baumaterialien, den Gummimassen oder den Explosivstoffen in einer Menge von 0,0001 bis 20 Gew.%,
- 30
- 35

- 37 -

bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Materials,
zugegeben wird.

- 5 27. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 26,
dadurch gekennzeichnet, dass die Farbe, der Lack, der Pulverlack,
die Druckfarbe, die Beschichtungszusammensetzung, der Kunststoff,
der Klebstoff, die Papierrohmasse oder die Gummimasse zur
Herstellung von Sicherheitsdokumenten oder
10 Sicherheitserzeugnissen wie Banknoten, Schecks, Bank- und
Kreditkarten, Scheckkarten, Wertpapieren, Dokumenten wie
Ausweisen, Zertifikaten, Prüfbescheinigungen, Wert- und
Briefmarken, Identifikationskarten, Bahn- und Flugtickets,
15 Eintrittskarten, Telefonkarten, Etiketten, Prüfmarken sowie
Verpackungsmaterialien eingesetzt werden.
- 20 28. Verfahren zum Detektieren eines Sicherheitspigmentes nach einem
oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet,
dass ein das Sicherheitspigment enthaltendes Medium oder ein ein
solches Medium enthaltendes Produkt mit elektromagnetischer
Strahlung beaufschlagt und unter einer solchen Vergrößerung
25 betrachtet wird, die ausreichend groß ist, um in einem ersten Schritt
die äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes und in einem
zweiten Schritt die Form, Größe, Anzahl und/oder Farbe des in die
Matrix eingelagerten partikulären Materials erkennen zu können.
- 30 29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich
bei der elektromagnetischen Strahlung um sichtbares Licht,
Strahlung im UV-Wellenlängenbereich und/oder Strahlung im IR-
Wellenlängenbereich handelt.

35

30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes direkt oder indirekt ermittelbar ist.
- 5 31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Form und Größe des Sicherheitspigmentes indirekt über die Anzahl, Verteilung und/oder Farbe des in die Matrix eingelagerten partikulären Materials ermittelbar ist.
- 10 32. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Form, Größe, Anzahl und/oder Farbe des partikulären Materials bei der Beaufschlagung mit sichtbarem Licht, bei der Beaufschlagung mit Strahlung im UV-Wellenlängenbereich und/oder im IR-Wellenlängenbereich ermittelt wird, wobei mindestens zwei dieser Bereiche elektromagnetischer Strahlung nacheinander auf das Medium oder Produkt einwirken.
- 15 33. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix zwei oder mehr voneinander verschiedene partikuläre Materialien enthält, deren Farbe jeweils nur unter der Beaufschlagung mit sichtbarem Licht oder mit Strahlung im UV-Wellenlängenbereich oder mit Strahlung im IR-Wellenlängenbereich sichtbar ist.
- 20 34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtheit der Farben der verschiedenen partikulären Materialien, die bei der Beaufschlagung mit sichtbarem Licht oder mit Strahlung im UV-Wellenlängenbereich oder mit Strahlung im IR-Wellenlängenbereich sichtbar ist, einen forensischen Code ergibt.
- 25 30
- 35

- 5 35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass
zusätzlich die unter dem Einfluss der jeweiligen elektromagnetischen
Strahlung sichtbare Form, Größe, Anzahl und/oder Verteilung der
Partikel des partikulären Materials in der Matrix den forensischen
Code ergibt.
- 10 36. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 35,
wobei das das Sicherheitspigment enthaltende Medium eine Farbe,
ein Lack, ein Pulverlack, eine Druckfarbe, eine Beschichtungszusam-
mensetzung, ein Kunststoff, ein Klebstoff, eine Papierrohmasse, ein
Baumaterial, eine Gummimassen oder ein Explosivstoff ist.
- 15 37. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 36,
wobei das das Medium enthaltende Produkt ein Sicherheitsdokument
oder Sicherheitserzeugnis ist.

20

25

30

35