(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 089 882 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.03.2002 Patentblatt 2002/11

(21) Anmeldenummer: **99924958.4**

(22) Anmeldetag: **12.05.1999**

(51) Int Cl.[7]: **B41M 5/26**, D21H 25/06, D21H 19/82

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/03286

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 99/60208 (25.11.1999 Gazette 1999/47)

(54) **VERFAHREN ZUR MARKIERUNG VON PAPIEREN UND KARTONS**

METHOD FOR MARKING PAPER AND PAPERBOARD

PROCEDE POUR MARQUER DES PAPIERS ET DES CARTONS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **20.05.1998 DE 19822605**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.04.2001 Patentblatt 2001/15

(73) Patentinhaber: **Zanders Feinpapiere AG**
51439 Bergisch Gladbach (DE)

(72) Erfinder:
- **UERLINGS, Viktor**
  D-52351 Dueren (DE)
- **GILLNER, Arnold**
  D-52159 Roetgen (DE)

(74) Vertreter: **Weber, Thomas, Dr. et al**
Patentanwälte
von Kreisler-Selting-Werner,
Deichmannhaus am Dom
50667 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-97/17493
DE-A- 3 425 086
DE-A- 3 431 577
DE-A- 3 634 098

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 089 882 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer dauerhaften Markierung in der obersten Beschichtung von Papiersubstraten und mit diesem Verfahren erhältliche, in der obersten Schicht eine Markierung aufweisende Papierprodukte, wie Papier und Kartons.

[0002] Häufig besteht das Bedürfnis, Papiersubstrate verschiedenster flächenbezogener Masse dauerhaft mit einem Namen, einer Abbildung, einem Muster, einem Logo oder einer sonstigen Kennzeichnung, insbesondere einer Sicherheitskennzeichnung zu versehen. Hierzu haben sich in der Vergangenheit Wasserzeichen bewährt. Sogenannte echte Wasserzeichen, die auf einer örtlichen Änderungen der Dicke der Papierausgangsmasse beruhen, können durch herkömmliche, im Stand der Technik umfangreich beschriebene Verfahren durch Stoffverdünnung auf dem Sieb der Papiermaschine erzeugt werden. Alternativ können, wie in der DE-A-34 31 577 beschrieben, örtliche Veränderungen der Dicke des Papiers dadurch erzeugt werden, daß die Dickenveränderung auf dem Papiermaschensieb mittels eines gepulsten Massestrahls, wie beispielsweise Wasser oder Luft, oder eines Laserimpulses vorgenommen wird. Die verdünnten Stellen erscheinen dann später im fertigen Papier als in der Durchsicht hellere Stellen. Eine weitere Möglichkeit zur Markierung von Papiersubstraten ist deren Prägung, wie in der WO-A-97/17493 beschrieben.

[0003] Die DE-A-34 25 086 beschreibt ein Verfahren zur Markierung von Drucken durch Einwirkenlassen einer besonderen Form von Energie auf den bedruckten Bogen/die bedruckte Bahn. Als Energieform wird moduliertes Laserlicht, sichtbares Licht, infrarotes Licht, ultraviolettes Licht oder Ultraschall vorgeschlagen. Als Resultat dieser Behandlung mit Energie wird ein Teil des Druckes an den vorbestimmten Stellen abgenommen, wodurch sich die Markierung auf der Bedruckung ergibt. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Erstellung von einzigen Ausfertigungen (Unikaten) eines Druckes.

[0004] Die DE-A-3634098 beschreibt ein Verfahren zum Einbringen von Echtheitsmerkmalen auf Papier mittels Laserstrahl. Dabei wird ein reliefartiges (topografisches) Merkmal durch Einwirkung der Laserenergie erzeugt, welches so deutlich wahrnehmbar ist, dass es in einem nachfolgenden Verfahrensschritt weiter bearbeitet werden kann, insbesondere kann Lack, Farbe oder aushärtender Kunststoff auf bzw. in die erzeugte Relieflinie gespritzt werden. Die durch den Laserstrahl gebildeten Relieflinien werden so gegenüber Abrieb geschützt.

[0005] Die DE-A-37 10 153 beschreibt ein mit einer Abbildung versehenes, mit Mikrokapseln beschichtetes Papier, z.B. Selbstdurchschreibepapier. In dem Verfahren zur Herstellung dieses Papiers wird zunächst mit Hilfe von Laserenergie das Papiersubstrat mit einer Abbildung im Sinne eines Wasserzeichens versehen. Anschließend wird auf die Oberfläche des Papiersubstrats eine als solche transparente Mikrokapselbeschichtung aufgebracht, welche die durch Laserenergie erzeugte Abbildung zwar bedeckt, aber nicht verdunkelt. Die Abbildung bleibt also durch die trockene Mikrokapselbeschichtung des Endproduktes hindurch sichtbar. Die Abbildung soll nachfolgende Verfahren, insbesondere das Bedrucken oder Beschreiben des Papiers nicht stören.

[0006] Demgegenüber war es eine Aufgabe dieser Erfindung ein Verfahren zur Verfügung zu stellen mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Markierung in einer obersten opaken Beschichtung eines Papiersubstrats verschiedenster gebräuchlicher flächenbezogener Massen, z.B. der Bedruckung, der Metallisierung oder der Lackierung, zu erzeugen, ohne daß das bereits mit dieser obersten Beschichtung versehene Papiersubstrat nochmals einem Arbeitsgang der Markierung unterworfen werden muß.

[0007] Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Erzeugung einer Markierung in der obersten Beschichtung von Papiersubstraten dadurch, dass man vor der Aufbringung der obersten Beschichtung die Oberfläche wenigstens einer der unterhalb der obersten Beschichtung angeordneten Schichten mit Laserenergie einer Energiedichte zwischen 0,1 und weniger als 1,7 Joules • cm^{-2} behandelt, wobei die oberste Beschichtung des Papiersubstrats opak ist und ausgewählt ist aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Lackierung und/oder wenigstens einer Metallisierung oder Kombinationen davon.

[0008] Für den Fall, dass die oberste Beschichtung des Papiersubstrats opak ist und ausgewählt ist aus wenigstens einer Metallisierung und wenigstens einer Metallisierung in Kombination mit wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Lackierung wird die Aufgabe gelöst dadurch, dass man vor der Aufbringung der obersten Beschichtung die Oberfläche wenigstens einer der unterhalb der obersten Beschichtung angeordneten Schichten mit Laserenergie einer Energiedichte von 1,7 bis 5,0 Joules • cm^{-2} behandelt.

[0009] Bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen. Die Erfindung betrifft ferner markierte Papierprodukte, welche nach den oben beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

[0010] Die Faservliessubstrate, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Papiersubstrat eingesetzt werden können, und die vor der Laserbehandlung gegebenenfalls beschichtet sein können, besitzen eine flächenbezogene Masse (Flächenmasse) von 40, vorzugsweise von 60 bis 400 g/m^2, vorzugsweise bis 300 g/m^2. Geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren ist daher auch Karton, der üblicherweise eine flächenbezogene Masse von wenigstens 150 g/m^2, vorzugsweise wenigstens 170 g/m^2 aufweist. Die zur Beschreibung der Erfindung austauschbar verwendeten Begriffe "Papiersubstrat" oder "Substrat des Papierprodukts" umfassen also nicht nur Substrate von klassischen Papieren, wie beispielsweise Schreibpapier, sondern auch Substrate einer Kartons entsprechenden flächenbezogenen Masse.

[0011] Die Opazität der obersten Beschichtung wird bestimmt durch Subtraktion der Opazität (in Prozent) eines unbeschichteten Papiersubstrats von der Opazität (in Prozent) des identischen, jedoch beschichteten Papiersubstrats. Die Bestimmung der Opazität der beschichteten und unbeschichteten Papiersubstrate als solcher erfolgt nach DIN 53146. Verglichen werden jeweils Bereiche, die nicht mit Laserenergie behandelt sind. Als im Sinne der Erfindung opake Beschichtung wird eine solche Bedruckung und/oder Lackierung und/oder Metallisierung angesehen, die auf einem konventionellen Büropapier mit einer flächenbezogenen Masse von 80 g/m^2 eine Zunahme der Opazität von wenigstens 5 Prozentpunkten, vorzugsweise von wenigstens 8 Prozentpunkten bewirkt. Als Standard-Papiersubstrat zur Bestimmung der Opazität der obersten Beschichtung(en) wurde ein normales, mit einem unpigmentierten Stärkestrich behandeltes Schreibpapier mit einer Opazität (unbeschichtet) von 80 - 82% verwendet.

[0012] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe "opak" und "nicht transparent" im Zusammenhang mit der Beschreibung der obersten Beschichtung gleichbedeutend verwendet.

[0013] Völlig überraschend wurde gefunden, daß sich die durch Einwirkung von Laserenergie (Laserstrahl) auf die Oberfläche einer unterhalb der obersten, nicht transparenten Beschichtung angeordneten Schicht des Papiersubstrats erzeugte Markierung auf der (den) darauf angeordneten Bedruckung(en), und/oder Lackierung(en) und/oder Metallisierung(en) fortsetzt und auf der Oberfläche dieser obersten Beschichtung in reflektiertem Licht ohne weiteres als Veränderung der Farbdichte, des Farborts, des Glanzes und/oder der Reflexion sichtbar bzw. wahrnehmbar ist. Dieser Effekt ist insbesondere im Zusammenhang mit Papiersubstraten höherer flächenbezogener Masse, wie Kartons mit wenigstens 150 g/m^2 von Bedeutung, die als solche gar nicht mehr transparent sind, ein klassisches Wasserzeichen also ohnehin keinen Sinn machen würde.

[0014] Der durch das erfindungsgemäße Verfahren bewirkte technische Effekt ist insbesondere deshalb überraschend, da es sich bei der erfindungsgemäß auf der mit Laser markierten Schicht angeordneten obersten Beschichtung um eine nicht transparente, d.h. eine opake Beschichtung handelt. Erfindungsgemäß besteht diese oberste Beschichtung aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Metallisierung und/oder wenigstens einer Lackierung oder Kombinationen dieser einzelnen Beschichtungen, die darüber hinaus auch in verschiedener Reihenfolge angeordnet sein können.

[0015] So können auf die lasermarkierte Oberfläche des Papiersubstrats die oberste Beschichtung bildend mehrere Folgebeschichtungen folgen, ohne daß die Wahrnehmbarkeit/Sichtbarkeit der Markierung in reflektiertem Licht auf der obersten Schicht darunter leidet. Im Rahmen der Erfindung ist es daher auch möglich, mehrere Bedruckungen, Metallisierungen oder Lackierungen oder Kombinationen dieser verschiedenen Schichten übereinander anzubringen. So ist zum Beispiel für den Farbdruck mindestens ein Dreifarbendruck sowie schwarz als Kontrastverstärker notwendig. Unmittelbar unterhalb der obersten Beschichtung bestehend aus der Bedruckung und/oder Lackierung und/oder der Metallisierung kann ein unpigmentierter, weiß- oder farbig-pigmentierter Strich, der zusätzlich verdichtet (satiniert) sein kann, angeordnet sein.

[0016] So kann erfindungsgemäß die oberste, auf der lasermarkierten Oberfläche angeordnete, als solche nicht transparente Beschichtung, aus mehreren verschiedenen Einzelbeschichtungen bestehen, wie beispielsweise einer Metallisierung und einer darauf angeordneten Lackierung und/oder Bedruckung oder einem unpigmentierten, weiß- oder farbig pigmentierten Strich, welcher zusätzlich noch eine Bedruckung oder Lackierung aufweisen kann.

[0017] Die Bedruckung wird insbesondere mit im Stand der Technik bekannten Offset-, Tief- und Flexo-Druckverfahren, Inkjet-Druckverfahren, Laser-Druckverfahren durchgeführt.

[0018] Die Metallisierung von Papiersubstraten kann durch die im Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise durch Direkt- oder Transferverfahren erzeugt werden. Für die Auftragung als Metallschicht auf Papiersubstrate sind insbesondere Aluminium, Kupfer, Gold und Silber geeignet. In einer besonderen Ausgestaltung besteht die oberste Beschichtung aus einer Metallisierung die ausgewählt ist aus den genannten Metallen. Diese Metallisierung kann zusätzlich noch bedruckt und/oder lackiert sein.

[0019] Im Rahmen der Erfindung übliche Metallisierungen mit einem der oben genannten Metalle weisen eine durchschnittliche Schichtdicke von 10 bis 50 nm, vorzugsweise von 15 bis 30 nm und besonders bevorzugt von 15 bis 25 nm auf. Metallisierungen mit einer Schichtdicke von 10 nm auf Papier mit einer flächenbezogenen Masse von 80 g/m^2 und einer Opazität von 80 - 82% führen bereits zu einer Opazitätszunahme von über 8 Prozentpunkten gegenüber dem unmetallisierten Papier.

[0020] Die Lackierung von Papiersubstraten ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Die Lackierung ist, bedingt dadurch, daß sie entsprechende Pigmente und/oder Farbstoffe umfaßt, weiß oder farbig.

[0021] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird so verfahren, daß man als Papier- bzw. Kartonsubstrat ein Faservlies, ein an der Oberfläche präpariertes Faservlies, ein beschichtetes Faservlies, welches gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung präpariert und/oder metallisiert sein kann, ein metallisiertes Faservlies, welches gegebenenfalls unterhalb der Metallisierung präpariert und/oder beschichtet sein kann an der Oberfläche mit Laserenergie behandelt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch ohne weiteres so durchgeführt werden, daß man die Laserenergie auf das noch nasse Faservlies, während der Vliesherstellung einwirken läßt. Bei dem Faservlies kann es sich um ein Naturfaservlies handeln. Das Faservlies selbst kann transparent oder opak, weiß oder farbig sein

und kann an der Oberfläche beispielsweise durch eine unpigmentierte oder pigmentierte Stärkelösung präpariert sein.

[0022] Das gegebenenfalls an der Oberfläche präparierte Faservlies kann außerdem mit einem unpigmentierten, weiß- oder farbig-pigmentierten Strich beschichtet sein, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls mit einer Lackierung versehen sein kann.

[0023] Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche wenigstens eine weitere Beschichtung aufträgt, die ausgewählt ist aus einer Bedruckung, Lackierung oder Metallisierung.

[0024] Eine weitere besondere Ausgestaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche metallisiert und anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Im Zusammenhang mit der Metallschicht der Schichtdicke der Metallschicht und deren Erzeugung wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Als Metallisierung bevorzugt ist Aluminium.

[0025] Eine weitere besondere Ausgestaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die metallisierte Oberfläche eines Faservlieses, gegebenenfalls nach Aufbringung einer Lackierung oder Bedruckung mit Laserenergie behandelt und anschließend auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Hinsichtlich der für die Metallisierung in Frage kommenden Metalle, Schichtdicken und Herstellungsverfahren wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

[0026] Eine weitere besondere Ausgestaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einem unpigmentierten, weiß- oder farbig-pigmentierten Strich versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt und anschließend auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Der Strich kann zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls mit einer Lackierung versehen sein.

[0027] Eine weitere besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit dem oben beschriebenen Strich versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche metallisiert und anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Hinsichtlich der für die Metallisierung in Frage kommenden Metalle, Schichtdicken und Herstellungsverfahren wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

[0028] Eine weitere Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit dem oben beschriebenen Strich versehene Oberfläche eines Faservlieses metallisiert, die metallisierte Oberfläche, welche gegebenenfalls mit einer Lackierung oder Bedruckung versehen werden kann, mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Hinsichtlich der für die Metallisierung in Frage kommenden Metalle, Schichtdicken und Herstellungsverfahren wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

[0029] Eine weitere Ausführungsform gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche mit einem wie oben definierten Strich versieht und auf diesen anschließend eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

[0030] Bei der in der obersten Beschichtung, also in der Bedruckung, Lackierung oder Metallisierung erkennbaren Markierung handelt es sich üblicherweise um ein Logo, einen Namen, ein Markenzeichen, eine Abbildung, ein Muster, um eine Sicherheitsmarkierung oder eine andere Kennzeichnung, welche die Identifikation des bedruckten/beschriebenen Papiers erleichtert.

[0031] Im Zusammenhang mit der Laserbehandlung von Oberflächen von Papier kann auf den Stand der Technik verwiesen werden, beispielsweise auf die Offenbarung der DE-A-37 10 153 und die weitere darin zitierte Literatur.

[0032] Die Laserbehandlung zur Beschriftung bzw. Markierung des Substrats kann erfindungsgemäß mit dem bekannten Verfahren Raster-Scan, bzw. Vektor-Scan mit x-y Galvanometer-Spiegeln, Polygonscannem oder auch Maskenabbildungsverfahren erfolgen.

[0033] Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderliche Laserenergie kann von einem gepulsten Laser oder einem Dauerstrichlaser (kontinuierlicher Laser), typischerweise jeweils einem Kohlendioxidlaser geliefert werden. Im Rahmen der Erfindung können auch Nd:YAG-Laser, frequenz-konvertierte Nd:YAG-Laser, Kupferdampf-Laser, Excimer-Laser und Dioden-Laser eingesetzt werden. Die Laserenergie läßt man jeweils auf die unmittelbar unterhalb der obersten Beschichtung angeordnete Schicht einwirken, bevor die oberste Beschichtung aufgetragen wird.

[0034] Üblicherweise ist die Energiedichte des Lasers so einzustellen, daß die auf der Oberfläche der mit Laser behandelten Schicht erzeugte Abbildung sichtbar oder zumindest wahrnehmbar ist. Dem Fachmann ist hierzu bekannt, daß dies nicht nur von der Art des Lasers (gepulster oder Dauerstrichlaser), dessen Energielevel, sondern auch abhängig vom Papiertyp und dessen Wassergehalt ist. Zur Erzeugung von sichtbaren oder wahrnehmbaren Abbildungen werden in der DE-A-37 10 153 für Papier mit niedrigen bis normalen Feuchtigkeitsgehalten (3 bis 8 Gew.-%) Energiedichten im Bereich von 1,7 bis 5,0 Joules • cm^{-2} für gepulste Laser und 2,2 bis 4,8 Joules • cm^{-2} für Dauerstrichlaser, in Abhängigkeit von der Bahngeschwindigkeit empfohlen. Bei Papieren mit einem höheren Feuchtigkeitsgehalt sind entsprechend höhere Laserenergien erforderlich. Bei der Verwendung von kontinuierlichen Lasern sind bei Papieren

mit niedrigen bis normalen Feuchtigkeitsgehalten Streckenenergien (Quotient von Laserenergie/Laserscangeschwindigkeit) von 3 bis 12 J/m, vorzugsweise von 5,5 bis 8 J/m bevorzugt. Bei Papieren mit hohen Feuchtigkeitsgehalten, die bis zu 90 Gew.-% betragen können, sind Streckenenergien von bis zu 150 J/m erforderlich.

[0035] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Energiedichte des Lasers so zu wählen, daß sie auf dem damit behandelten Substrat keine sichtbaren oder wahrnehmbaren Abbildungen erzeugt. Gemäß Patentanspruch 1 liegt die Energiedichte dabei zwischen 0,1 und weniger als 1,7 Joules • cm^{-2}, vorzugsweise jedoch zwischen 0,1 und 1,6 Joules • cm^{-2}, besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 1,6 Joules • cm^{-2}. Die mit diesen Energiedichten erzeugten Veränderungen an der Oberfläche des Papiers oder der Beschichtung des Papiers sind in durchfallendem oder reflektiertem Licht nicht sichtbar oder wahrnehmbar, sondern führen erst in der nachfolgenden Beschichtung bzw. den nachfolgenden Beschichtungen zur Erzeugung bzw. dem Sichtbarwerden einer Markierung. Das erfindungsgemäße Verfahren wird so durchgeführt, dass , wie oben beschrieben, nur die zu beschichtende Oberfläche durch Lasereinwirkung modifiziert wird, was nicht notwendigerweise unmittelbar sichtbar/wahrnehmbar ist sondern erst auf der darauf angebrachten Beschichtung zu den erkennbaren, nachfolgend beschriebenen Veränderungen in dieser obersten Beschichtung führt.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf einer oder auf beiden Seiten des Papier- bzw. Kartonsubstrates unabhängig voneinander durchgeführt werden.

[0037] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, also durch die Behandlung des beschichteten oder unbeschichteten Papiersubstrats mit Laserenergie wird eine Oberfläche eingestellt, die bei einem anschließenden weiteren Beschichtungsprozess, insbesondere einem Metallisierungs- oder Druckprozess gegenüber dem mit Laser unbehandelten Material verändert ist. Diese Veränderung in der Oberfläche setzt sich in der nachfolgenden Beschichtung (Bedruckung, Lackierung, Metallisierung) fort und führt hier zu ohne weiteres erkennbaren Veränderungen in der Farbdichte, Farbort, Glanz und/oder Reflexion.

[0038] In dem Fall, daß die Laserenergie, wie oben beschrieben, so eingestellt wird, daß auf dem damit behandelten Substrat keine sichtbaren oder wahrnehmbaren Abbildungen erzeugt werden, und die darauf angeordnete Beschichtung nicht gemäß der obigeh Definition opak sondern transparent ist, kann in dieser Beschichtung dennoch die Markierung durch eine Veränderung in der Reflexion und Mattigkeit der Oberfläche der transparenten Beschichtung wahrgenommen werden.

[0039] Bei den hier in Frage kommenden auf der lasermarkierten Schicht angeordneten transparenten Beschichtungen handelt es sich um solche, bei denen die Zunahme der Opazität, nach der oben beschriebenen Methode bestimmt, 2,5 Prozentpunkte oder weniger, vorzugsweise 2 Prozentpunkte oder weniger beträgt.

[0040] Transparente Beschichtungen für Papiersubstrate sind im Stand der Technik bekannt und werden danach unterschieden, ob die, die transparente Beschichtung bildende Komponente dispers oder gelöst in einem geeigneten Medium (wässrig oder Lösungsmittel) zur Auftragung vorliegt. Beispiele für transparente Beschichtungen bzw. Lacke sind solche umfassend Nitrocellulose (Nitrocellulose-Lacke) oder Acrylate (Acrylat-Lacke).

[0041] Ebenso ist es möglich vor Auftragung der obersten Beschichtung nicht nur eine sondern die Oberfläche verschiedener auf dem Faservlies angeordneten Schichten mit Laserenergie zu behandeln, was auf der obersten Beschichtung zu einer Markierung führt, die als solche eine unterschiedliche Farbdichte, Farbort, Glanz und/oder Reflexion aufweist. Bevorzugt ist jedoch die Behandlung der Oberfläche einer einzigen Schicht mit Laserenergie.

[0042] Durch die Art der Lasermarkierung, d.h. durch entsprechende Einstellung der Laserenergie, Fokusgeometrie, Spotgröße, Linienabstand und Linienorientierung können unterschiedliche Reflexionsarten und -grade auf der nachfolgenden Beschichtung bzw. den nachfolgenden Beschichtungen erzeugt werden.

[0043] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, digitalisierte Abbildungsvorlagen auf das noch nicht endgültig beschichtete, insbesondere bedruckte, metallisierte und/oder lackierte Papier zu übertragen, wobei die Abbildung dann nach dem endgültigen Beschichtungsschritt, also dem Bedrucken, Lackieren oder Metallisieren in der obersten Beschichtung sichtbar wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es also, die Markierung erst in der obersten Beschichtung sichtbar werden zu lassen, wohingegen herkömmliche "Wasserzeichen"-Verfahren darauf abzielen, die Markierung im Papiersubstrat selbst sichtbar werden zu lassen. Herkömmliche Wasserzeichenverfahren sind bei Faservliessubstraten höherer flächenbezogener Massen, wie beispielsweise bei Kartons mit wenigstens 150 g/m^2, ohnehin nicht ohne weiteres einsetzbar.

[0044] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Markierungen sind insbesondere am metallisierten Papier im reflektiertem Licht ohne weiteres sichtbar bzw. wahrnehmbar.

[0045] Die Erfindung betrifft ferner in der obersten Beschichtung eine Markierung aufweisende Papierprodukte, wie Papiere und Kartons, die durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlich sind. Diese markierten Papiere und Kartons aus einem wie oben beschriebenen Substrat, welches auf dessen Oberfläche mit Laserenergie behandelt wurde und einer darauf angeordneten obersten, opaken Beschichtung, auf deren Oberfläche die Markierung, die auf dem darunter liegenden Papiersubstrat durch Laser erzeugt wurde, ohne weiteres durch eine Veränderung der Farbdichte, des Farborts, des Glanzes und/oder der Reflexion wahrnehmbar ist. Die auf der mit Laser behandelten Schicht des Substrats angebrachte oberste opake Beschichtung besteht aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenig-

stens einer Metallisierung und/oder wenigstens einer Lackierung oder einer Kombination dieser Einzelbeschichtungen, die in unterschiedlicher Reihenfolge angebracht sein können.

[0046] Das mit Laser behandelte Substrat des Papierprodukts, also das Papier- und Kartonsubstrat ist ausgewählt aus der Gruppe der Faservliese, an der Oberfläche präparierten Faservliese, beschichteten Faservliese, welche gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung präpariert und/oder metallisiert sein können, metallisierten Faservliese, welche gegebenenfalls unterhalb der Metallisierung präpariert und/oder beschichtet sein können.

[0047] Zu den einzelnen Beschichtungen, Metallisierungen, Präparationen, den flächenbezogenen Massen und den weiteren Merkmalen des Faservlieses vor der Behandlung mit Laserenergie und den Ausgesaltungen des in der Oberfläche eine Markierung aufweisenden Papierproduktes (Papier oder Karton) wird auf die diesbezüglichen obigen Ausführungen Bezug genommen.

[0048] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele:

Bezugsbeispiele

[0049] Der Einfluß von verschiedenen obersten Beschichtungen auf die Zunahme der Opazität von Papiersubstraten wurde bestimmt. Hierzu wurde die Opazität des Papiersubstrats ohne.Beschichtung von der Opazität des die oberste Beschichtung aufweisenden Papiersubstrats subtrahiert, um so eine Aussage über die Opazität bzw. Deckkraft der Beschichtung selbst zu gewinnen. Aus der Differenz ergab sich ein Prozentwert, welcher der absoluten, der durch die Beschichtung bewirkten Zunahme der Opazität in Prozentpunkten entspricht. Die Opazität des Papiers vor und nach der Beschichtung wurde jeweils nach DIN 53146 bestimmt.

Tabelle 1

- Papiersubstrat - flächenbezogene Masse	**oberste Beschichtung**	**Zunahme der Opazität in Prozentpunkten gegenüber unbeschichtetem Papiersubstrat**	**Bemerkung**
- Selbstdurchschreibe-Rohpapier - 55 g/m^2	- Mikrokapselbeschichtung - 5 g/m^2 Trockenbeschichtungsgewicht	1,3 - 2,5	1
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m^2	- Mikrokapselbeschichtung - 5 g/m^2 Trockenbeschichtungsgewicht	0,8 - 2,0	2
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m^2	- Inkjet-Bedruckung	9,0 - 12,4	3
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m^2	- Offset-Bedruckung	8,0 - 12,3	4
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m^2	- Aluminium-Metallisierung - Schichtdicke etwa 10 nm	≥ 8,5	5

Bemerkungen zu Tabelle 1:

[0050]

1: Beispiel gemäß EP 0240259

2: ZETA® = eingetragene Marke der Firma Zanders Feinpapiere AG, Deutschland, normales mit unpigmentiertem Stärkestrich behandeltes Schreibpapier mit einer Opazität von 80 - 82% (unbeschichtet)

3: Hewlett Packard DeskJet 870 Inkjet-Drucker, gemessen für die Hewlett Packard Inkjet Farben rot, grün und blau, normaler Druckmodus

4: Labor-Andruckgerät (Firma Prüfbau), Offset-Farben rot und blau, mittlere Farbdichte

5: Metallisierung gemäß EP 0098368

[0051] Die Bedruckungen, Lackierungen oder Metallisierungen in den nachfolgenden Beispielen bewirkten auf dem oben genannten ZETA®-Büropapier jeweils Opazitätszunahmen um wenigstens 8 Prozentpunkte. Die Inkjet- und Offset-Bedruckungen sowie die Metallisierungen wurden jeweils, wie in den Bezugsbeispielen beschrieben, durchgeführt.

Beispiel 1

[0052] Bei diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxid-Laser mit 30 Watt Leistung verwendet, um unter Verwendung einer Streckenenergie (Laserleistung/Laserscangeschwindigkeit) von 120 J/m, ein auf einem Papiermaschinensieb befindliches Faservlies mit einem Wassergehalt von 88 Gew.-% mit 6 x 35 mm großen Markierungen zu versehen. Das Faservlies wurde bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 6-7 Gew.-% getrocknet und hatte eine flächenbezogene Masse von 85 g/m^2.
Nach der Papiertrocknung wurde das Papier mittels Offset- und Inkjet-Druckverfahren bedruckt.
Bei beiden Druckverfahren sind die Lasermarkierungen im reflektierenden Licht sichtbar und von guter Qualität.

Beispiel 2

[0053] Bei diesem Beispiel wurde ein 100 Hz (Nennwert) gepulstes Kohlendioxidlasersystem mit einer Pulsenergie von 3,27 J is 5,27 J verwendet, um ein auf einem Papiermaschinensieb befindliches Faservlies mit einem Wassergehalt von 88 Gew.-% mittels Schattenprojektion mit 0,64 cm^2 großen Markierungen zu versehen. Das Faservlies wurde bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 6-7 Gew.-% getrocknet und hatte eine flächenbezogene Masse von 85 g/m^2.
Nach der Trocknung wurde das Papier mittels Offset- und Inkjet-Druckverfahren bedruckt.
Es zeigte sich, daß für eine sichtbare Markierungsbildung bei beiden Druckverfahren, eine Energiedichte von ≥ 8,0 J/cm^2 einen Minimumschwellenwert darstellt.

Beispiel 3

[0054] In diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxidlaser mit 30 Watt Ausgangsleistung verwendet, um mit einer Betriebsleistung von 3 Watt, 80 g/m^2 schwere, mit einer unpigmentierten Stärkelösung versehene, weiße und farbige "Naturpapiere" mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6-7 Gew.-%, unter Verwendung einer Streckenenergie von 6 J/m, mit 13 x 70 mm großen Markierungen zu versehen.
Nach Aufbringung der Markierungen wurden die mit einer Markierung versehenen Oberflächen mittels Offset- und Inkjet-Druckverfahren bedruckt.
Bei beiden Druckverfahren sind die Lasermarkierungen im reflektierenden Licht sichtbar und von guter Qualität.

Beispiel 4

[0055] Bei diesem Beispiel wurde ein 200 g/m^2 schweres Basispapier mit einer wäßrigen, pigmentierten Streichfarbenformulierung und mittels cast-coating-Verfahren einseitig mit Trockenbeschichtungsgewichten von annähernd 20 g/m^2 beschichtet, und mittels Hochglanztrockenanlage fertiggestellt.
Anschließend wurde mit einem Testgerät ein kontinuierlicher Kohlendioxid-laser mit 30 Watt Ausgangsleistung verwendet, um mit einer Betriebsleistung von 3 Watt und einer Streckenleistung von 6 J/m, 13 x 70 mm große Markierungen in der Beschichtung des so fertiggestellten Papieres zu erzeugen.
Nach Aufbringung der Markierungen wurde die mit einer Markierung versehene Oberfläche mittels Offset-Druckverfahren bedruckt.

[0056] Nach der Bedruckung waren die Markierungen im reflektierenden Licht sichtbar und von guter Qualität.

Beispiel 5

[0057] In diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxidlaser mit 30 Watt Ausgangsleistung verwendet, um auf verschiedenen weißen, unbeschichteten und beschichteten Papieren, unter Verwendung einer Streckenenergie von 6 J/m, 13 x 70 mm große Markierungen zu erzeugen, wonach die Papiere auf den durch Laserstrahlung markierten Oberflächen mittels Metallbedampfungsverfahren metallisiert wurden.
Die flächenbezogenen Massen der verwendeten Papiere waren 55, 80 und 220 g/m^2 bei den unbeschichteten Papieren, 70 und 250 g/m^2 bei den einseitig beschichteten, 90 und 200 g/m^2 bei den zweiseitig beschichteten Papieren und der Bereich des Feuchtigkeitsgehaltes war von 6 bis 8 Gew.-%.
Es zeigte sich, daß unabhängig vom Papiertyp (unbeschichtet/beschichtet) sowie der flächenbezogenen Masse, die nach der Metallisierung erhaltenen Markierungen, je nach Art der Beleuchtung, in reflektierendem Licht heller/dunkler waren und lieferten daher einen Kontrast mit der Fläche des Papiers, die keine Markierung trug.

[0058] Das metallisierte Papier wurde auf seine funktionelle Brauchbarkeit getestet unter Verwendung des Papiers als Druckmaterial und die Brauchbarkeit erwies sich als zufriedenstellend.

Beispiel 6

[0059] Dieses Beispiel zeigt, wie die durch Laserstrahlung gebildeten Markierungen bei unterschiedlichen Energieniveaus variieren. Die verwendeten Papiere entsprechen denen in Beispiel 5, wobei die Streckenenergie der Laserstrahlung von 3 bis 12 J/m variiert wurde.
Es zeigte sich, daß eine Streckenenergie von unter 5 J/m einen angenäherten Minimumschwellenwert bei unbeschichteten, und 4 J/m bei beschichteten Papieren für eine sichtbare Markierung nach der Metallisierung darstellt.
Sichtbare Markierungen werden immer erhalten bei Streckenenergien von 5,5 bis 8 J/m. Streckenenergien von > 8 J/m ergaben nach der Metallisierung Markierungen mit guter Sichtbarkeit, aber die Papiere zeigten vor der Metallisierung schon relativ starke Carbonisierungserscheinungen im Bereich der Markierungen.

Beispiel 7

[0060] In diesem Beispiel wurde mittels Schattenprojektion über eine Maske ein kontinuierlicher Kohlendioxid-1 kW-Laser eingesetzt, um auf verschiedenen Papieren (unbeschichtet/beschichtet; weiß/farbig) bei verschiedenen Bahngeschwindigkeiten und auf einem Testgerät Markierungen zu erzeugen, wie in nachfolgender Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

Papiertyp Flächenmasse (g/m^2)	Papierfarbe	Bahngeschwindigkeit (m/min)
55 unbeschichtet	weiß	175
80 unbeschichtet	weiß	175
80 unbeschichtet	hellblau	200
220 unbeschichtet	weiß	200
70 einseitig beschichtet	weiß	200
250 einseitig beschichtet	weiß	200
250 einseitig beschichtet	blau	200
90 zweiseitig beschichtet	weiß	200
200 zweiseitig beschichtet	weiß	200

[0061] Die Markierungsgröße war in jedem Fall 11 x 12 mm. Nach Aufbringung der Markierungen wurden die mit einer Markierung versehenen Oberflächen mittels Metallbedampfung metallisiert. Die nach der Metallisierung erhaltenen Markierungen waren im reflektierenden Licht gut sichtbar und von annehmbarer Qualität. Die metallisierten Papiere wurden gemäß Beispiel 5 getestet und erwiesen sich als zufriedenstellend.

Beispiel 8

[0062] In diesem Beispiel wurde ein 100 Hz (Nennwert) gepulstes Kohlendioxidlasersystem mit einer Pulsenergie von 2,0 Joule verwendet, um ein weißes, unbeschichtetes 55 g/m^2 Papier sowie ein weißes, einseitig beschichtetes 70 g/m^2 Papier bei Bahngeschwindigkeiten von 50 bis 350 m/min mittels Schattenprojektion mit Markierungen zu versehen.
Bei einer Abbildungsgröße von 10 x 8 mm, entsprechend einer Energiedichte von 2,5 Joule/cm^2, und unterschiedlichen Repetitionsraten, zeigten die Markierungen eine gute Sichtbarkeit in reflektiertem Licht.
[0063] Nach Aufbringung der Markierungen wurde die mit einer Markierung versehene Oberfläche mittels Metallbedampfung metallisiert. Die nach der Metallisierung erhaltenen Markierungen waren im reflektierenden Licht sichtbar und von annehmbarer Qualität. Die metallisierten Papiere wurden gemäß Beispiel 5 getestet und erwiesen sich als zufriedenstellend.

Beispiel 9

[0064] In diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxidlaser mit 30 Watt Ausgangsleitung verwendet, um

mit einer Betriebsleistung von 3 Watt 55 g/m^2 Basispapiere mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 6-7 Gew.-%, unter Verwendung einer Streckenenergie von 6 J/m, mit 13 x 70 mm großen Markierungen zu versehen, wonach die Basispapiere einseitig sowohl auf den markierten als auch auf den nichtmarkierten Oberflächen mit einer wäßrigen, Mikrokapseln-freien, pigmentierten Streichfarbenformulierung, wie sie bei cast-coated-Papieren verwendet wird mit Trokkenbeschichtungsgewichten von annähernd 20 g/m^2 beschichtet wurden.
Die mittels Hochglanztrockenanlage fertiggestellten Papiere zeigten in jedem Fall Markierungen mit akzeptabler Sichtbarkeit; sie wurden auf ihre funktionelle Brauchbarkeit getestet und die Brauchbarkeit erwies sich als zufriedenstellend.

Beispiel 10

[0065] Dieses Beispiel zeigt, wie die durch Laserstrahlung gebildeten Markierungen bei unterschiedlichen Energieniveaus variieren.
Das Basispapier und der Laser waren wie im Beispiel 9 beschrieben, wobei die Streckenenergie der Laserstrahlung von 5 bis 12 J/m variiert wurde.
Es zeigte sich, daß eine Streckenenergie von unter 5 J/m einen Minimumschwellenwert für eine sichtbare Markierungsbildung darstellt. Sichtbare Markierungen wurden immer erhalten bei Streckenenergien von 5,5 bis 9 J/m. Strekkenenergien von > 9 J/m ergaben Markierungen mit guter Sichtbarkeit, aber die Basispapiere zeigten schon relativ starke Carbonisierungserscheinungen im Bereich der Markierungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Markierung in der obersten Beschichtung von Papiersubstraten dadurch, daß man vor der Aufbringung der obersten Beschichtung die Oberfläche wenigstens einer der unterhalb der obersten Beschichtung angeordneten Schichten mit Laserenergie einer Energiedichte zwischen 0,1 und weniger als 1,7 Joules • cm^{-2} behandelt, wobei die oberste Beschichtung des Papiersubstrats opak ist und ausgewählt ist aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Lackierung und/oder wenigstens einer Metallisierung oder Kombinationen davon.

2. Verfahren zur Erzeugung einer Markierung in der obersten Beschichtung von Papiersubstraten dadurch, daß man vor der Aufbringung der obersten Beschichtung die Oberfläche wenigstens einer der unterhalb der obersten Beschichtung angeordneten Schichten mit Laserenergie einer Energiedichte von 1,7 bis 5,0 Joules • cm^{-2} behandelt, wobei die oberste Beschichtung des Papiersubstrats opak ist und ausgewählt ist aus wenigstens einer Metallisierung und wenigstens einer Metallisierung in Kombination mit wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Lackierung.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** unmittelbar unterhalb der obersten Beschichtung ein unpigmentierter, weiß- oder farbig-pigmentierter Strich angeordnet ist, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls mit einer Lackierung versehen sein kann.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man ein Faservlies, ein an der Oberfläche präpariertes Faservlies, ein beschichtetes Faservlies, welches gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung präpariert und/oder metallisiert sein kann, ein metallisiertes Faservlies, welches gegebenenfalls unterhalb der Metallisierung präpariert und/oder beschichtet sein kann an der Oberfläche mit Laserenergie behandelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das gegebenenfalls an der Oberfläche präparierte Faservlies beschichtet ist mit einem unpigmentierten, weiß- oder farbig-pigmentierten Strich, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls mit einer Lackierung versehen sein kann.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche wenigstens eine weitere Beschichtung aufträgt, die ausgewählt ist aus einer Bedruckung, Lackierung oder Metallisierung.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Oberfläche des Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche metallisiert und anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die metallisierte Oberfläche eines Faservlieses, gegebenenfalls nach Aufbringung einer Lackierung oder Bedruckung mit Laserenergie behandelt und anschließend auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die mit einer Beschichtung gemäß Anspruch 5 versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt und anschließend auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die mit einer Beschichtung gemäß Anspruch 5 versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche metallisiert und anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die mit einer Beschichtung gemäß Anspruch 5 versehene Oberfläche eines Faservlieses metallisiert, die metallisierte Oberfläche, welche gegebenenfalls mit einer Lackierung oder Bedruckung versehen werden kann, mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche mit einer Beschichtung gemäß Anspruch 3 versieht und auf diesen anschließend eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Faservlies transparent, opak, weiß oder farbig ist und gegebenenfalls eine Oberflächenpräparation aufweist.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 und 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei der Beschichtung des Faservlieses um einen unpigmentierten oder weiß- oder farbig-pigmentierten Strich handelt, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und zusätzlich mit einer Lackierung versehen sein kann.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Metallisierung aus Kupfer, Aluminium, Gold oder Silber ist.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Markierung ein Logo, ein Name, ein Markenzeichen, eine Abbildung oder eine Sicherheitsmarkierung ist.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Papiersubstrat eine flächenbezogene Masse von 40 bis 400 g/m^2 aufweist.

18. Markiertes Papierprodukt erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.

Claims

1. A method for generating a mark in the top coating of paper substrates by treating the surface of at least one layer positioned below the top coating with laser energy having an energy density of between 0.1 and less than 1.7 Joule·cm^{-2} prior to application of the top coating, wherein the top coating of the paper substrate is opaque and selected from at least one printing and/or at least one paint coating and/or at least one metal coating, or combinations thereof.

2. A method for generating a mark in the top coating of paper substrates by treating the surface of at least one layer positioned below the top coating with laser energy having an energy density of from 1.7 to 5.0 Joule·cm^{-2} prior to application of the top coating, wherein the top coating of the paper substrate is opaque and selected from at least one metal coating and at least one metal coating in combination with at least one printing and/or at least one paint coating.

3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** an unpigmented, white or color pigmented coating which may additionally be densified (supercalendered) and optionally be provided with a paint coating is provided immediately below the top coating.

4. The method according to one or more of claims 1 to 3, **characterized in that** a fibrous web, a surface-treated fibrous web, a coated fibrous web which may optionally be treated and/or metal-coated below its coating, or a metal-coated fibrous web which may optionally be treated and/or coated below its metal coating, is treated with laser energy at its surface.

5. The method according to claim 4, **characterized in that** said optionally surface-treated fibrous web is coated with an unpigmented, white or color pigmented coating which may additionally be densified (supercalendered) and optionally be provided with a paint coating.

6. The method according to claim 1, **characterized in that** the surface of a fibrous web is treated with laser energy, and at least one further coating which is selected from printing, paint coating and metal coating is applied to the surface which has been treated with laser energy.

7. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the surface of the fibrous web is treated with laser energy, the surface treated with laser energy is metal-coated, and then a printing and/or paint coating is applied to the metal-coated surface.

8. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the metal-coated surface of a fibrous web, optionally after applying a paint coating or printing, is treated with laser energy, and then a printing and/or paint coating is applied to the surface which has been treated with laser energy.

9. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the surface of a fibrous web which is provided with a coating according to claim 5 is treated with laser energy, and then a printing and/or paint coating is applied to the surface which has been treated with laser energy.

10. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the surface of a fibrous web which is provided with a coating according to claim 5 is treated with laser energy, the surface treated with laser energy is metal-coated, and then a printing and/or paint coating is applied to the metal-coated surface.

11. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the surface of a fibrous web which is provided with a coating according to claim 5 is metal-coated, the metal-coated surface, which may optionally be provided with a paint coating or printing, is treated with laser energy, and then a printing and/or paint coating is applied to the surface which has been treated with laser energy.

12. The method according to claim 1, **characterized in that** the surface of a fibrous web is treated with laser energy, the surface treated with laser energy is provided with a coating according to claim 3, and then a printing and/or paint coating is applied.

13. The method according to one or more of claims 6 to 12, **characterized in that** said fibrous web is transparent, opaque, white or colored, and optionally has been surface-treated.

14. The method according to one or more of claims 3 and 9 to 12, **characterized in that** said coating of the fibrous web is an unpigmented, white or color pigmented coating which may additionally be densified (supercalendered) and may additionally be provided with a paint coating.

15. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said metal coating consists of copper, aluminum, gold or silver.

16. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said mark is a logotype, a name, a trade mark, an image or a safety marking.

17. The method according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** said paper substrate has a basis weight of from 40 to 400 g/m^2.

18. A marked paper product, obtainable by a method according.to one or more of claims 1 to 17.

Revendications

1. Procédé pour produire un marquage dans le revêtement supérieur de substrats de papier consistant à ce qu'avant l'apport du revêtement supérieur, on traite à l'aide d'énergie laser d'une densité d'énergie comprise entre 0,1 et moins de 1,7 joule.cm^{-2}, la surface d'au moins l'une des couches disposées en dessous du revêtement supérieur, le revêtement supérieur du substrat de papier étant opaque et étant choisi entre au moins une impression et/ou au moins une couche de vernis et/ou au moins une métallisation ou des combinaisons de ces revêtements.

2. Procédé pour produire un marquage dans le revêtement supérieur de substrats de papier consistant en ce qu'avant l'apport du revêtement supérieur, on traite à l'aide d'énergie laser d'une densité d'énergie de 1,7 à 5,0 joules.cm^{-2}, la surface d'au moins l'une des couches disposées en dessous du revêtement supérieur, le revêtement supérieur du substrat de papier étant opaque et étant choisi entre au moins une métallisation et au moins une métallisation combinée à au moins une impression et/ou au moins une couche de vernis.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** juste en dessous du revêtement supérieur, est disposé un couchage non pigmenté ou à pigmentation blanche ou colorée, qui peut être en plus densifié (satiné) et qui peut éventuellement être pourvu d'une couche de vernis.

4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on traite à sa surface, à l'aide d'énergie laser, une nappe de fibres, une nappe de fibres apprêtée à la surface, une nappe de fibres revêtue qui peut être éventuellement apprêtée et/ou métallisée en dessous du revêtement, une nappe de fibres métallisée qui peut être éventuellement apprêtée et/ou revêtue en dessous de la métallisation.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la nappe de fibres, éventuellement apprêtée à la surface, est revêtue d'un couchage non pigmenté ou à pigmentation blanche ou colorée, qui peut être en plus densifié (satiné) et qui peut être éventuellement pourvu d'une couche de vernis.

6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on traite la surface d'une nappe de fibres avec de l'énergie laser et on applique sur la surface traitée avec de l'énergie laser, au moins un revêtement supplémentaire, qui est choisi entre une impression, une couche de vernis ou une métallisation.

7. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**on traite la surface de la nappe de fibres avec de l'énergie laser, on métallise la surface traitée avec de l'énergie laser et on applique ensuite sur la surface métallisée une impression et/ou une couche de vernis.

8. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**on traite avec de l'énergie laser, la surface métallisée d'une nappe de fibres, éventuellement après apport d'une couche de vernis ou d'une impression, et on applique ensuite sur la surface traitée avec de l'énergie laser, une impression et/ou une couche de vernis.

9. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**on traite avec de l'énergie laser, la surface d'une nappe de fibres qui a été pourvue d'un revêtement conformément à la revendication 5, et on applique ensuite sur la surface traitée avec de l'énergie laser, une impression et/ou une couche de vernis.

10. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**on traite avec de l'énergie laser la surface d'une nappe de fibres, qui a été pourvue d'un revêtement conformément à la revendication 5, on métallise la surface traitée avec de l'énergie laser et on applique ensuite sur la surface métallisée, une impression et/ou une couche de vernis.

11. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**on métallise la surface d'une nappe de fibres, qui a été pourvue d'un revêtement conformément à la revendication 5, on traite avec de l'énergie laser la surface métallisée, qui peut être éventuellement pourvue d'une couche de vernis ou d'une impression, et on applique sur la surface traitée avec de l'énergie laser, une impression et/ou une couche de vernis.

12. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**on traite la surface d'une nappe de fibres avec de l'énergie

laser, on pourvoit la surface traitée avec de l'énergie laser, d'un revêtement conformément à la revendication 3, et on applique ensuite sur ce dernier une impression et/ou une couche de vernis.

13. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 6 à 12, **caractérisé en ce que** la nappe de fibres est transparente, opaque, blanche ou colorée et présente éventuellement un apprêtage de sa surface.

14. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 3 et 9 à 12, **caractérisé en ce que** le revêtement de la nappe de fibres consiste en un couchage non pigmenté ou à pigmentation blanche ou colorée, qui peut être en plus densifié (satiné) et qui peut être en plus pourvu d'une couche de vernis.

15. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la métallisation est en cuivre, en aluminium, en or ou en argent.

16. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le marquage est un logo, un nom, une marque commerciale, une illustration ou un marquage de sécurité.

17. Procédé selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat de papier présente une masse rapportée à la surface de 40 à 400 g/m^2.

18. Produit en papier marqué, obtenu par un procédé conforme à une ou plusieurs des revendications 1 à 17.