



(11) **EP 4 357 521 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**24.04.2024 Patentblatt 2024/17**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**D21H 17/00 (2006.01) B42D 25/30 (2014.01)**  
**D21H 21/16 (2006.01) D21H 21/40 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **23020476.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**D21H 21/16; B42D 25/30; D21H 17/72; D21H 21/40**

(22) Anmeldetag: **17.10.2023**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(72) Erfinder:  
• **Sigl, Ronald**  
**83703 Gmund am Tegernsee (DE)**  
• **Seidler, Rudolf**  
**83703 Gmund am Tegernsee (DE)**  
• **Wiedner, Bernhard**  
**83703 Gmund am Tegernsee (DE)**  
• **Geschke, Merlin**  
**83703 Gmund am Tegernsee (DE)**

(30) Priorität: **18.10.2022 DE 102022127341**

(74) Vertreter: **Giesecke+Devrient IP**  
**Prinzregentenstraße 161**  
**81677 München (DE)**

(71) Anmelder: **Giesecke+Devrient Currency Technology GmbH**  
**81677 München (DE)**

(54) **OBERFLÄCHEN-LEIMUNGSMITTEL FÜR EIN SICHERHEITSPAPIER, VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENLEIMUNG EINES SICHERHEITSPAPIERSUBSTRATMATERIALS, SICHERHEITSPAPIER UND WERTDOKUMENT**

(57) Die Erfindung betrifft ein Oberflächen-Leimungsmittel für ein Sicherheitspapier, aufweisend ein Bindemittel, ein Vernetzungsmittel und ein Dispersionsmittel, wobei das Bindemittel eine Polyvinylalkohol-Komponente und eine Polyurethan-Komponente aufweist, das Vernetzungsmittel ein Carbodiimid ist, und das Dispersionsmittel zu mindestens 95 Masse-% aus Wasser besteht. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur

Oberflächenleimung eines Sicherheitspapiersubstratmaterials mit dem Oberflächen-Leimungsmittel, ein Verfahren zur Weiterverarbeitung des Sicherheitspapiersubstratmaterials zu einem Sicherheitspapier, sowie ein Sicherheitspapiersubstratmaterial, ein Sicherheitspapier und ein Wertdokument, die jeweils eine Oberflächenleimung mit dem erfindungsgemäßen Oberflächen-Leimungsmittel aufweisen.

**EP 4 357 521 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Oberflächen-Leimungsmittel für ein Sicherheitspapier, ein Verfahren zur Oberflächenleimung eines Sicherheitspapiersubstratmaterials, ein Verfahren zur Weiterverarbeitung des Sicherheitspapiersubstratmaterials zu einem Sicherheitspapier oder einem Wertdokument, sowie Sicherheitspapiersubstratmaterialien, Sicherheitspapiere und Wertdokumente, die eine Oberflächenleimung mit dem Oberflächen-Leimungsmittel aufweisen. Die Wertdokumente sind insbesondere Banknoten.

**[0002]** Bei der Leimung von Papier unterscheidet man zwischen Masseleimung und Oberflächenleimung. Während Masse-Leimungsmittel der Fasermasse vor der Blattbildung zugegeben werden, werden Oberflächen-Leimungsmittel nach der Herstellung des Papiers mittels geeigneter Auftragsvorrichtungen wie beispielsweise Leimpresen, Rakel oder Sprühhvorrichtungen auf die Papieroberflächen aufgebracht. Die Oberflächenleimung dringt zum Teil in das Papier ein und bildet außerdem einen Film auf der Papieroberfläche. Durch eine Oberflächenleimung wird die im Wesentlichen durch Füllstoffe bedingte Staubneigung des Papiers verringert, die Hydrophobie des Papiers erhöht, um seine Saugfähigkeit zu begrenzen und es besser beschreibbar oder mit wässrigen oder mit lösemittelhaltigen Druckfarben bedruckbar zu machen, und die Oberflächenfestigkeit des Papiers und damit seine Rupf- und Radierfestigkeit erhöht. Die Oberflächenleimung verbessert auch die Planlage des Papiers, was für die maschinelle Weiterverarbeitung wichtig ist, da krumme oder gewölbte Bögen nicht maschinell verarbeitbar sind. Im Gegensatz zu Streichfarben enthalten Oberflächenleimungsmittel keine Pigmente.

**[0003]** Das Leimen von Papier sowie Einzelheiten zur Durchführung von Oberflächenleimungen sind Fachleuten auf dem Gebiet der Papiertechnologie bekannt.

**[0004]** Sehr spezielle und teilweise scheinbar unvereinbare Anforderungen werden an Leimungsmittel gestellt, die zur Oberflächenleimung von Sicherheitspapieren, also von Papieren, die zur Herstellung von Wertdokumenten dienen, verwendet werden.

**[0005]** Wertdokumente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Zahlungsmittel wie Banknoten, aber auch alle anderen Dokumente, bei denen Fälschungssicherheit eine Rolle spielt, wie Pässe und andere Ausweisdokumente, Eintrittskarten, Fahrkarten, oder Kreditkarten.

**[0006]** Sicherheitspapiere enthalten zum Teil Sicherheitsmerkmale und/oder Sicherheitselemente, die in der Stoffbahn, das heißt dem Sicherheitspapiersubstratmaterial enthalten sind, die sich also bereits vor der Oberflächenleimung im Papier befinden. Derartige Sicherheitsmerkmale und Sicherheitselemente sind beispielsweise Wasserzeichen und Fens tersicherheitsfäden. Diese dürfen durch das Oberflächen-Leimungsmittel nicht beschädigt oder in ihrer Sichtbarkeit beeinträchtigt werden. Außerdem müssen zur Herstellung eines Sicherheitspapiers aus einem Sicherheitspapiersubstratmaterial (weitere) Sicherheitsmerkmale und/oder Sicherheitselemente auf Oberflächen des Sicherheitspapiersubstratmaterials aufgebracht werden, z.B. aufgedruckt oder aufgeklebt werden. Aufgeklebt werden typischerweise Sicherheitselemente mit einem Schichtaufbau mit zahlreichen funktionellen Schichten und Hilfsschichten, beispielsweise mit einem holografischen Sicherheitsmerkmal, Druckannahme-, Schutz- und Kaschierschichten, Farbschichten, fluoreszierenden Aufdrucken, etc. Die Sicherheitselemente können in ihrem Schichtaufbau auch eine Trägerfolie aufweisen. Diese sogenannten Patches werden bevorzugt bei Sicherheitspapiersubstratmaterialien mit durchgehenden Öffnungen zur Abdeckung der Öffnung verwendet. Andere Ausführungsformen weisen keine Trägerfolie auf und werden in der Regel in einem Bereich, der keine Öffnung aufweist, auf das Sicherheitspapiersubstratmaterial aufgeklebt. Die Verklebung erfolgt typischerweise durch Heißsiegeln.

**[0007]** Um den Herstellungsprozess zu vereinfachen ist es wünschenswert, dass die Sicherheitselemente direkt auf das geleimte Substratmaterial aufgeklebt werden können, d.h. ohne vorherigen Primer-Auftrag. Das geleimte Substratmaterial sollte auch seine Bindungsfähigkeit möglichst lange beibehalten, da Sicherheitspapiersubstratmaterialien nach der Oberflächenleimung häufig nicht sofort weiterverarbeitet werden, sondern zunächst zahlreiche Rollen an Sicherheitspapiersubstratmaterial hergestellt und gelagert werden, und erst zu einem späteren Zeitpunkt die Sicherheitselemente aufgeklebt werden oder das Sicherheitspapiersubstratmaterial bedruckt wird. Für Aufdrucke gilt dasselbe wie für aufzuklebende Sicherheitselemente. Bevorzugt sollte das Sicherheitspapiersubstratmaterial ohne Druckvorbehandlung und auch nach einer Lagerung von beispielsweise einigen Monaten gut bedruckbar sein.

**[0008]** Die geforderte gute und dauerhafte Bindungsfähigkeit des oberflächengeleimten Sicherheitspapiersubstratmaterials ist schwer vereinbar mit einer anderen bei Sicherheitspapieren wichtigen Eigenschaft, nämlich einer geringen Verschmutzungsneigung.

**[0009]** Wertdokumente wie Banknoten sind während ihrer Umlaufzeit den unterschiedlichsten Verschmutzungen ausgesetzt, wie festem, flüssigem, hydrophilem oder hydrophobem Schmutz. Außerdem sind sie starken mechanischen Belastungen ausgesetzt, werden zum Beispiel häufig gefaltet oder zerknittert, oder auch in Taschen von Kleidungsstücken, die gewaschen werden sollen, vergessen und versehentlich mitgewaschen. In tropischen Gebieten sind die Banknoten dauerhaft Feuchtigkeit und hohen Temperaturen ausgesetzt, in anderen Gegenden wiederum sehr tiefen Temperaturen.

**[0010]** Allen diesen Belastungen sollte eine optimale Oberflächenleimung für Sicherheitspapiere standhalten ohne

dabei an Haftkraft bezüglich ihrer Aufdrucke und aufgetragenen Sicherheitselemente zu verlieren. Darüber hinaus darf die Oberflächenleimung insbesondere bei Banknoten natürlich die haptischen Eigenschaften und den Klang des speziellen Papiers nicht verändern.

**[0011]** Aus dem Stand der Technik sind Oberflächen-Leimungsmittel auf unterschiedlicher Basis bekannt. Zumeist enthalten die Oberflächen-Leimungsmittel polymere Verbindungen, da diese die Poren von Papiersubstratmaterialien sehr gut verschließen. Aus DE 40 40 347 C2 ist ein Verfahren zur Leimung von Papier auf Baumwoll- oder Leinenbasis oder auf der Basis anderer pflanzlicher Fasern unter Verwendung eines Leimungsmittels, das einen niedrigviskosen Polyvinylalkohol enthält, bekannt. Desweiteren können dem Leimungsmitteln Carboxymethylcellulose, Stärke oder Alginat zugesetzt werden. Nachteilig an im Wesentlichen aus Polyvinylalkohol basierenden Leimungsmitteln ist deren Eigenschaft, Fasermaterialien zu umschließen. Die Fasermaterialien sind somit in einem nachfolgenden farbgebenden Prozess, beispielsweise in einem Druckverfahren, der Druckfarbe nicht mehr gut zugänglich. Dies hat zur Folge, dass die Druckfarbe nicht mehr ausreichend auf den Fasermaterialien verankert werden kann und die Farbbeständigkeit des bedruckten Papiers, wie insbesondere seine Waschbeständigkeit, aber auch die Nassknittereigenschaften, verschlechtert werden. Die Farben können sich bereits bei Gebrauchsbedingungen wie hoher Luftfeuchtigkeit oder Regen ablösen. Auch durch die zugesetzten Alginat, Stärke und Carboxymethylcellulose können diese Nachteile nicht vollständig überwunden werden.

**[0012]** Aus DE 37 42 330 A1 ist ein anionisches Oberflächen-Leimungsmittel für Papier in Form einer wässrigen kolloidalen Lösung eines Salzes eines Copolymers, das aus (Meth)-Acrylsäure, (Meth)-Acrylsäureester eines C10- bis C22-Fettalkohols, Styrol, N, N-Dimethylaminoethylacrylat oder -methacrylat, Methyl-(meth)-acrylat und Isobutyl-(meth)-acrylat besteht, bekannt. Durch den hohen Anteil an auf Acrylsäure basierenden Monomeren bildet dieses Oberflächen-Leimungsmittel einen guten Oberflächenfilm auf Papier. Allerdings wird die Porosität eines mit diesem Oberflächen-Leimungsmittel geleimten Papiers nicht ausreichend vermindert. Somit werden weder ausreichend hohe Festigkeiten des Papiers erzielt noch im Papier enthaltene Füllstoffe effizient an einem sich Ablösen, dem sogenannten Stauben gehindert.

**[0013]** WO 2019/170287 A1 offenbart ein Oberflächen-Leimungsmittel für ein Papiererzeugnis, umfassend mindestens einen Polyvinylalkohol, eine Dispersion umfassend mindestens ein auf Acrylsäure basierendes Polymer und/oder mindestens ein auf Acrylsäure basierendes Copolymer, mindestens ein Vernetzungsmittel für das auf Acrylsäure basierende Polymer und/oder auf Acrylsäure basierende Copolymer, und mindestens ein Lösungsmittel. Dieses Oberflächen-Leimungsmittel stellt eine Verbesserung gegenüber den vorgenannten Leimungsmitteln dar, aber ein mit dem Oberflächen-Leimungsmittel geleimtes Sicherheitspapiersubstratmaterial kann nicht ohne Verwendung eines Primers mit einem Sicherheitselement verklebt werden. Das Oberflächen-Leimungsmittel verleiht dem Sicherheitspapiersubstratmaterial keine ausreichende Bindungsfähigkeit.

**[0014]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Stands der Technik zu vermeiden und ein für die Verwendung für Sicherheitspapiere optimiertes Oberflächen-Leimungsmittel bereitzustellen.

**[0015]** Das Oberflächen-Leimungsmittel sollte insbesondere eine lange Umlaufdauer von Wertdokumenten, die unter Verwendung des oberflächengeleimten Sicherheitspapiersubstratmaterials hergestellt sind, sicherstellen, indem es

- die Beständigkeit des Papiers gegen Verschmutzungen aller Art verbessert,
- die Knitterfestigkeit und Reißfestigkeit des Papiers sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand verbessert,
- eine dauerhafte Haftung von Aufdrucken und von aufgeklebten Sicherheitselementen unter widrigen Bedingungen wie großer Hitze oder Kälte, Trockenheit oder Nässe, auch bei gleichzeitiger mechanischer Belastung wie einem Waschvorgang in einer Waschmaschine gewährleistet, und
- bei einem Waschvorgang keine aufhellenden Substanzen aufnimmt, um den Nachweis von Fälschungen nicht zu erschweren.

**[0016]** Außerdem sollte das Oberflächen-Leimungsmittel bei der Herstellung eines Sicherheitspapiers oder eines Wertdokuments den Herstellungsprozess vereinfachen, indem es

- ermöglicht, dass das oberflächengeleimte Sicherheitspapiersubstratmaterial ohne Verblocken aufgerollt und gelagert werden kann, und
- ein Bedrucken des oberflächengeleimten Sicherheitspapiersubstratmaterials ohne Druckvorbehandlung und ein Aufkleben von Sicherheitselementen auf das oberflächengeleimte Sicherheitspapiersubstratmaterial ohne vorheriges Auftragen eines Primers ermöglicht, auch wenn das oberflächengeleimte Sicherheitspapiersubstratmaterial vor dem Aufkleben der Sicherheitselemente bzw. vor dem Bedrucken einige Monate gelagert wurde.

**[0017]** Es versteht sich, dass das Oberflächen-Leimungsmittel mit allen bei der Herstellung von Sicherheitspapieren und Wertdokumenten verwendeten Materialien und Techniken verträglich sein muss und die Haptik und den Klang des Papiers nicht verändern darf.

**[0018]** Schließlich und endlich sollte das Oberflächen-Leimungsmittel auch möglichst kostengünstig sein.

**[0019]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, ein Verfahren zur Oberflächenleimung eines Sicherheitspapiersubstratmaterials sowie ein vereinfachtes Verfahren zur Weiterverarbeitung des Sicherheitspapiersubstratmaterials zur Herstellung eines Sicherheitspapiers und schließlich zur Herstellung eines Werdokuments aus dem Sicherheitspapier bereitzustellen.

**[0020]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es außerdem, ein oberflächengeleimtes Sicherheitspapiersubstratmaterial bereitzustellen, das in einfacher Weise mit Sicherheitsmerkmalen ausgestattet und zu Sicherheitspapieren und schließlich zu Werdokumenten mit hoher Umlaufbeständigkeit weiterverarbeitet werden kann.

**[0021]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es darüber hinaus, Werdokumente mit hoher Umlaufbeständigkeit bereitzustellen.

**[0022]** Die Aufgaben werden gelöst durch das Oberflächen-Leimungsmittel, das Verfahren zur Oberflächenleimung eines Sicherheitspapiersubstratmaterials, das Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitspapiers oder eines Werdokuments, das Sicherheitspapiersubstratmaterial, das Sicherheitspapier und das Werdokument, jeweils mit den Merkmalen, wie sie in den unabhängigen Ansprüchen angegeben sind. Spezielle Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen angegeben.

**[0023]** Erfindungsgemäß wird ein Oberflächen-Leimungsmittel für ein Sicherheitspapier bereitgestellt, das ein Bindemittel, ein Vernetzungsmittel und ein Dispersionsmittel aufweist, wobei das Bindemittel eine Polyvinylalkohol-Komponente und eine Polyurethan-Komponente aufweist, das Vernetzungsmittel ein Carbodiimid ist, und das Dispersionsmittel zu mindestens 95 Masse-% aus Wasser besteht.

**[0024]** Das Oberflächen-Leimungsmittel, das Verfahren zur Oberflächenleimung eines Sicherheitspapiersubstratmaterials, das Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitspapiers oder eines Werdokuments, das Sicherheitspapiersubstratmaterial, das Sicherheitspapier und das Werdokument stellen Aspekte derselben Erfindung dar. Daher gilt Offenbarung im Zusammenhang mit einem Aspekt der vorliegenden Erfindung in gleicher Weise für die übrigen Aspekte der vorliegenden Erfindung.

**[0025]** Die Begriffe "ein, eine, einer, eines" sind stets im Sinne von "mindestens ein, mindestens eine, mindestens einer, mindestens eines" zu verstehen.

**[0026]** Als Sicherheitspapier zur Herstellung von Werdokumenten wird sowohl Faserpapier als auch Polymerpapier und Hybridpapier verwendet. Faserpapier besteht, wie der Name sagt, aus Fasern, bevorzugt ausschließlich aus Pflanzenfasern. Besonders bevorzugt zur Herstellung von Sicherheitspapier sind Baumwollfasern. Faserpapiere können jedoch auch einen gewissen Anteil an Kunststofffasern aufweisen oder sogar vollständig aus Kunststofffasern bestehen. Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polypropylen und Polyethylen. Polymer"papiere" bestehen aus Polymermaterialien, das heißt es sind Kunststofffolien, beispielsweise aus Polyethylenterephthalat, biaxial gerecktem Polypropylen oder Polyethylen. Hybridpapiere sind Faserpapiere, die an einer oder an beiden Oberflächen mit einer Kunststoffolie versehen sind, wie sie auch für Polymerpapiere verwendet wird, sowie Kunststofffolien, die an einer oder an beiden Oberflächen mit Faserpapieren ausgestattet sind.

**[0027]** Bei der vorliegenden Erfindung werden als Sicherheitspapiersubstratmaterialien Faserpapiere aus Pflanzenfasern (Naturfaser-Substratmaterialien), Faserpapiere aus Kunststofffasern (Kunstfaser-Substratmaterialien), Faserpapiere aus einem Gemisch von Naturfasern und Kunststofffasern (Mischfaser-Substratmaterialien) und Hybridpapiere mit Folie/Fasersubstrat- sowie Fasersubstrat/Folie/Fasersubstrat-Aufbau (Hybrid-Substratmaterialien) verwendet. Bei Hybrid-Substratmaterialien wird eine Oberflächenleimung nur an der Oberfläche des Fasersubstrats durchgeführt, während bei den übrigen Substratmaterialien bevorzugt beide Oberflächen oberflächengeleimt werden.

**[0028]** Unter einem Oberflächen-Leimungsmittel wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung verstanden, die im Wesentlichen keine farbgebenden Eigenschaften aufweist, da sie zumindest weitestgehend frei von Pigmenten und/oder Füllstoffen ist, wie sie für Streichfarben für Papier üblich sind. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel keinerlei Pigmente und/oder Füllstoffe. Streichfarben sind aufgrund ihres hohen Anteils an Pigmenten und Füllstoffen nicht in der Lage, in wesentlichem Umfang in die Kapillaren eines Papiers einzudringen, sich in den Poren des Papiers zu verankern und gleichzeitig die Bedruckbarkeit des Papiers zu verbessern.

**[0029]** Das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel liegt in Form einer Dispersion vor, das heißt, mindestens ein Teil der Komponenten des Oberflächen-Leimungsmittels ist in dem Dispersionsmittel dispergiert. Ein Teil der Komponenten, nämlich zumindest die Polyvinylalkohol-Komponente, ist jedoch darin gelöst.

**[0030]** Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die Eigenschaften eines Oberflächen-Leimungsmittels, das im Wesentlichen Polyvinylalkohol als Bindemittel enthält, durch den Zusatz von Polyurethanen verbessert werden können. Insbesondere die geringe Alterungsbeständigkeit von Oberflächen-Leimungsmitteln kann durch den Zusatz von Polyurethanen deutlich verbessert werden. Dies hat zum einen den Vorteil, dass Sicherheitselemente auch noch nach einer längeren Lagerzeit von vorgefertigten Sicherheitspapiersubstratmaterialien auf die geleimten Oberflächen aufgeklebt werden können, und zwar ohne die Verwendung eines Primers, was die Herstellung der Sicherheitspapiere deutlich bequemer und komfortabler macht. Zum anderen hat es den Vorteil, dass die Gefahr einer Ablösung der Sicherheitselemente während der Umlaufdauer eines Werdokuments durch Alterungserscheinungen der Oberflächenleimungen-

heblich verringert wird. Im Übrigen werden die Eigenschaften von Polyvinylalkohol-Oberflächen-Leimungsmitteln durch den Zusatz von Polyurethanen keineswegs verschlechtert, sondern teilweise leicht verbessert. Polyurethane haben zwar im Allgemeinen einen höheren Preis als Polyvinylalkohole, aber dieser Preisnachteil fällt kaum ins Gewicht, da sich gezeigt hat, dass die Vorteile der Polyurethane bereits dann zum Tragen kommen, wenn der Anteil der Polyurethane an dem Bindemittel relativ gering ist.

**[0031]** Das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel kann aus im Handel erhältlichen Produkten hergestellt werden.

**[0032]** Das Bindemittel enthält mindestens zwei Komponenten, eine Polyvinylalkohol-Komponente und eine Polyurethan-Komponente.

**[0033]** Die Polyvinylalkohol-Komponente besteht aus einem Polyvinylalkohol oder aus einem Gemisch von Polyvinylalkoholen, das heißt die Polyvinylalkohol-Komponente kann mehrere Polyvinylalkohole enthalten, die sich in ihrer chemischen Struktur, beispielsweise in ihrem Polymerisationsgrad, oder in einer oder mehreren physikalischen Eigenschaften, beispielsweise in ihrer Viskosität oder ihren Löslichkeitseigenschaften, unterscheiden können.

**[0034]** Die Art des Polyvinylalkohols bzw. der Polyvinylalkohole ist im Wesentlichen nicht beschränkt. Es eignen sich beispielsweise die Produkte Poval 28-99, Poval 23-88, Poval 26-88, Poval 32-28, Poval 40-28, Poval 47-88 und Poval 23-95 von Kuraray, Japan.

**[0035]** Die Polyvinylalkohol-Komponente sollte sich bevorzugt gut in dem verwendeten Dispersionsmittel, das im Wesentlichen aus Wasser besteht, lösen. Gelöste Bestandteile des Oberflächen-Leimungsmittels vermögen besser in Kapillaren und Poren des Papiersubstratmaterials einzudringen, sie zu füllen und zu verschließen. Dadurch wird eine mehr oder weniger geschlossene Oberfläche des Papiersubstratmaterials erzielt, was die Neigung des Papiersubstratmaterials zum Stauben verringert und seine Festigkeit erhöht. In Wasser gut lösliche Polyvinylalkohole weisen einen hohen Verseifungsgrad auf. Bevorzugt sind Polyvinylalkohole mit einem Verseifungsgrad von mindestens 97 Mol-%, und höhere Verseifungsgrade wie mindestens 98 Mol-% oder mindestens 99 Mol-% sind bevorzugter. Besonders bevorzugt ist es, vollverseifte Polyvinylalkohole zu verwenden. Aber natürlich können auch teilverseifte Polyvinylalkohole verwendet werden, wenn sie sich in dem gewünschten Ausmaß lösen.

**[0036]** Eine weitere Verbesserung der Kapillaren und Poren verschließenden Eigenschaften des Oberflächen-Leimungsmittels kann durch eine besonders geeignete Viskosität des Polyvinylalkohols erhalten werden. Eine besonders geeignete Viskosität liegt vor, wenn eine 4%-ige wässrige Lösung der Polyvinylalkohol-Komponente bei 20°C eine Viskosität, gemessen nach DIN 53015 2001:2, in einem Bereich von 5 bis 35 mPa·s, bevorzugt von 9 bis 30 mPa·s, aufweist. Bei einer Viskosität von mehr als 35 mPa·s besteht die Gefahr, dass sich Polyvinylalkohol als kolloidale Phase aus der Dispersion ausscheidet, und bei einer Viskosität von weniger als 5 mPa·s ist die Handhabung des Oberflächen-Leimungsmittels erschwert, da es bei der Auftragung zum Abtropfen oder Abfließen neigt. (Diese Offenbarung stammt aus WO 2019/170287 A1, Seite 8, Zeile 15 bis Seite 9, Zeile 16).

**[0037]** Der Anteil der Polyvinylalkohol-Komponente an der Gesamtmasse des Oberflächen-Leimungsmittels beträgt bevorzugt 2,0 bis 5,0 Masse-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 3,5 Masse-%. In diesen Bereich wird eine vorteilhafte Kombination von Oberflächen-Leimungseigenschaften (gutes Eindringen in das Papiersubstratmaterial, Verbesserung der Bedruckbarkeit und der Festigkeits- und Gebrauchseigenschaften des geleimten Papiersubstratmaterials), Verarbeitungseigenschaften und Lagerstabilität des Oberflächen-Leimungsmittels erzielt.

**[0038]** Die Polyurethankomponente des erfindungsgemäßen Oberflächen-Leimungsmittels besteht aus mindestens einem Polyurethan-Homopolymer oder mindestens einem Polyurethan-Acrylat-Copolymer oder aus einem Gemisch von mindestens einem Polyurethan-Homopolymer und mindestens einem Polyurethan-Acrylat-Copolymer.

**[0039]** Das Bindemittel kann außerdem ein Polyacrylat oder ein Gemisch von Polyacrylaten enthalten. Weitere Polymere sind bevorzugt nicht in dem Bindemittel enthalten. Das Polyacrylat bzw. das Gemisch von Polyacrylaten kann einen Teil der Polyurethan-Komponenten ersetzen und so die Kosten des Oberflächen-Leimungsmittels verringern ohne die durch die Polyurethan-Komponente erzielten positiven Eigenschaften des Oberflächen-Leimungsmittels zu verschlechtern.

**[0040]** Polyurethan-Homopolymere sind Polyurethan-Polymere, die ausschließlich aus Polyurethan-Einheiten bestehen. Im Gegensatz dazu bestehen Copolymere aus mindestens zwei verschiedenen Arten von Polymeren. Die Polyurethan-Komponente kann Polyurethan-Homopolymere und Gemische von Polyurethan-Homopolymeren enthalten. Dabei kann es sich sowohl um homologe Gemische handeln, das heißt um Homopolymere mit lediglich unterschiedlicher Molmasse, als auch um Gemische von untereinander chemisch verschiedenen Homopolymeren, das heißt um Gemische von Homopolymeren, die jeweils aus unterschiedlichen Monomeren bestehen.

**[0041]** Dasselbe gilt für die Polyacrylate. Diese können Polyacrylat-Homopolymere und Gemische von Polyacrylat-Homopolymeren sein. Die Gemische können homologe Gemische sein und/oder Gemische von untereinander chemisch verschiedenen Homopolymeren.

**[0042]** Analoges gilt für die Polyurethan-Acrylat-Copolymere. Wie die Homopolymere können auch die Bestandteile der Copolymere homolog oder chemisch unterschiedlich sein.

**[0043]** Die Polyurethane bzw. die Polyurethan-Einheiten der Polyurethan-Acrylat-Copolymere sind bevorzugt Poly-

ther-Polyurethane und/oder Polyester-Polyurethane und/oder Polyether-Polyester-Polyurethane. Polyester können sowohl organische als auch anorganische Polyester sein, das heißt bei den Polyester-Polyurethanen bzw. den Polyether-Polyester-Polyurethanen kann es sich um Polycarbonat-Polyurethane bzw. um Polyether-Polycarbonat-Polyurethane handeln. Besonders bevorzugt sind Polyether-Polyurethane.

**[0044]** Die Polyurethan-Polymere sind bevorzugt linear, also aus bifunktionellen Untereinheiten aufgebaut. Dies ist vor allem dadurch bedingt, dass das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel eine wässrige Dispersion ist. Wässrige Dispersionen sind gegenüber Lösungen in organischen Lösungsmitteln zum einen aus Gründen des Umweltschutzes zu bevorzugen, zum anderen haben sie auch anwendungstechnische Vorteile. Sie sind einfach zu handhaben und auch bei sehr hohen Molmassen wird die Viskosität nur durch die Teilchengrößen des dispergierten Polymers und durch seinen Volumenanteil in der Dispersion bestimmt. Bei der Erzeugung der gewünschten hohen Molmassen neigen verzweigte Polymere jedoch zur Gelbildung. Eine geringfügige Verzweigung ist in der Regel nicht störend.

**[0045]** Handelsübliche Polyurethan-Dispersionen haben einen Festkörpergehalt von typischerweise 30 bis 50 Masse-%, wobei auch Polyurethan-Gehalte von bis zu 60 Masse-% möglich sind.

**[0046]** Die erfindungsgemäßen Oberflächen-Leimungsmittel enthalten bevorzugt als Dispersionsmittel reines Wasser. Im Handel erhältliche Polyurethan-Dispersionen können herstellungsbedingt jedoch auch wasserverdünnbare organische Lösungsmittel enthalten, wobei deren Anteil normalerweise unter 5 Masse-% liegt. Insofern kann das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel außer dem Dispersionsmittel Wasser einen gewissen Anteil an einem oder mehreren weiteren Dispersionsmitteln und/oder Lösungsmitteln enthalten, wobei der Anteil der weiteren Dispersionsmittel und/oder Lösungsmittel einen Anteil von 5 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Dispersionsmittels, nicht überschreitet.

**[0047]** Aliphatische Polyurethan-Homopolymere und Polyurethan-Acrylat-Copolymere mit aliphatischem Polyurethan-Anteil sind gegenüber aromatischen Polyurethan-Homopolymeren und Polyurethan-Acrylat-Copolymeren mit aromatischem Polyurethan-Anteil bevorzugt, da aromatische Polyurethane unter Lichteinwirkung vergilben können. Eine derartige Farbveränderung kann bei Sicherheitspapieren sehr nachteilig sein.

**[0048]** Die in dem erfindungsgemäßen Oberflächen-Leimungsmittel enthaltenen Polyurethan-Homopolymere sind durch Einbau von Carboxylgruppen funktionalisiert. Die Carboxylgruppen können zum Beispiel über Kettenverlängerer bei der Synthese der Polyurethan-Homopolymere aus ihren Präpolymeren eingeführt werden. Die Carboxyfunktionalität dient einerseits dazu, die Polyurethan-Teilchen im dispergierten Zustand zu stabilisieren, vor allem aber ermöglichen die Carboxylgruppen die Vernetzung der Polyurethan-Homopolymere mittels eines geeigneten Vernetzungsmittels zu einem Film. Ein geeigneter Kettenverlängerer zur Einführung der Carboxyfunktionalität ist beispielsweise Dimethylolpropionsäure.

**[0049]** Polyurethan-Acrylat-Copolymere enthalten aufgrund ihrer Acrylat-Einheiten bereits Carboxylgruppen, die ihre Vernetzung erlauben. Es ist zwar möglich, aber nicht unbedingt erforderlich, zusätzliche Carboxylgruppen in die Polyurethan-Einheiten einzubauen.

**[0050]** Dispersionen, die Polyurethan-Homopolymere bzw. Polyurethan-Acrylat-Copolymere bzw. Polyacrylate enthalten, sind im Handel verfügbar. Geeignete Produkte sind beispielsweise die NeoRez®-Reihe (Polyurethane), die NeoPac®-Reihe (Polyurethan-Acrylat-Copolymere) und die NeoCryl®-Reihe (Polyacrylate), jeweils von Covestro.

**[0051]** Der Polyurethan-Anteil an dem Oberflächen-Leimungsmittel bewirkt, dass die Eigenschaften des Leimungsmittels eher von der Polyurethan-Komponente als von der Polyvinylalkohol-Komponente bestimmt werden. Insbesondere werden die Bindungseigenschaften sowie die Alterungsbeständigkeit der Oberflächenleimung wesentlich von der Polyurethan-Komponente des Bindemittels bestimmt. Es wird angenommen, ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen, dass durch die Polyurethan-Homopolymere und/oder die Polyurethan-Acrylat-Copolymere die Benetzungseigenschaften des Oberflächen-Leimungsmittels verbessert werden und dadurch eine bessere Durchdringung der Polymerketten erfolgen kann. Außerdem wird durch die Vernetzung der Polyurethan-Homopolymere und/oder der Polyurethan-Acrylat-Copolymere ein Netzwerk ausgebildet, das die Polyvinylalkohol-Komponente einbezieht, wobei sich die Polyvinylalkohol-Komponente eher in den Poren und Kapillaren des Sicherheitspapiersubstratmaterials befindet, während sich die Polyurethan-Komponente, die im Gegensatz zum Polyvinylalkohol in dem Dispersionsmittel nicht löslich ist, eher an der Oberfläche des Sicherheitspapiersubstratmaterials befindet, aber durch die Netzwerkbildung und Verschlaufung mit den Polyvinylalkohol-Polymeren hervorragend an der Oberfläche verankert wird.

**[0052]** Ein ähnlicher Effekt, nämlich eine Netzwerkbildung unter Einbeziehung der Polyvinylalkohol-Komponente, kann auch durch Polyacrylate erzielt werden, da diese eine Vernetzung über ihre Carboxylgruppen erlauben. Polyacrylate besitzen jedoch nicht die vorteilhaften Eigenschaften der Polyurethane hinsichtlich verbesserter Bindungsfähigkeit und insbesondere verbesserter Alterungsbeständigkeit der Bindungsfähigkeit. Daher kann nur ein begrenzter Anteil der Polyurethan-Komponente durch Polyacrylate ersetzt werden.

**[0053]** Der Anteil der Polyurethan-Komponente an dem erfindungsgemäßen Oberflächen-Leimungsmittel beträgt bevorzugt 0,2 bis 5,0 Masse-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2,0 Masse-%. Außerdem ist es bevorzugt, dass der Anteil der Polyurethan-Homopolymere an der Polyurethan-Komponente mindestens so hoch ist wie der Anteil der Polyurethan-Acrylat-Copolymere. Besonders bevorzugt bestehen mindestens 70 Masse-% der Polyurethan-Komponente aus Poly-

urethan-Homopolymeren, und ganz besonders bevorzugt besteht die Polyurethan-Komponente ausschließlich aus Polyurethan-Homopolymeren.

**[0054]** Wird ein Teil der Polyurethan-Komponente durch Polyacrylate ersetzt, ersetzen die Polyacrylate bevorzugt Polyurethan-Acrylat-Copolymere, das heißt der Anteil der Polyurethan-Homopolymere an der Gesamtheit aus Polyurethan-Komponente und Polyacrylat-Komponente beträgt mindestens 50 Masse-%.

**[0055]** Das Masseverhältnis von Polyvinylalkohol-Komponente : Polyurethan-Komponente bzw. das Masseverhältnis von Polyvinylalkohol-Komponente : Polyurethan-Komponente + Polyacrylat-Komponente kann in einem breiten Bereich variieren und etwa 95 : 5 bis 5 : 95, bevorzugt 80 : 20 bis 20 : 80, besonders bevorzugt 60 : 40 bis 40 : 60, und insbesondere 50 : 50 betragen.

**[0056]** Als Vernetzungsmittel wird ein Carbodiimid verwendet. Carbodiimide reagieren mit den in die Polyurethane eingebauten Carboxylgruppen und bewirken so eine stabile Vernetzung der Polyurethan-Komponente. In gleicher Weise vermögen sie mit den Carboxylgruppen von Acrylaten zu reagieren, so dass sie in vorteilhafter Weise sowohl Homopolymere als auch Copolymere der Polyurethan-Komponente sowie Polyacrylate, die gegebenenfalls einen Teil der Polyurethan-Komponente ersetzen, miteinander vernetzen können. Carbodiimide sind darüber hinaus leicht verfügbar und sehr gut in wässrigen Medien dispergierbar. Es stehen hochreaktive Carbodiimide zur Verfügung, die in geringer Dosierung eingesetzt werden können. Die Reaktion wird typischerweise durch Absenkung des pH-Werts in den leicht sauren Bereich oder durch Temperaturerhöhung gestartet. Anstelle eines Polycarbodiimids kann natürlich auch ein Gemisch verschiedener Polycarbodiimide verwendet werden.

**[0057]** Der Anteil des Carbodiimid-Vernetzungsmittels an der Gesamtmasse des Oberflächen-Leimungsmittels beträgt bevorzugt 0,02 bis 0,5 Masse-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,4 Masse-%. Ein vorteilhaftes Massenverhältnis von zu vernetzendem Polymer: Vernetzungsmittel liegt in dem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt 13 : 1 bis 8 : 1, besonders bevorzugt 10 : 1. So wird ein optimaler Vernetzungsgrad mit guter Einbindung der Polyvinylalkohol-Komponente erzielt. Ein gut geeignetes Carbodiimid-Vernetzungsmittel ist beispielsweise Desmodur 2802 von Covestro.

**[0058]** Das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel kann außer den oben genannten Bestandteilen leimungsmittelübliche Hilfsstoffe enthalten wie beispielsweise Entschäumungsmittel, Viskositäts-Modifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Dispergier-Hilfsmittel, Verlaufmittel, Netzmittel und Weichmacher. Bevorzugt nicht enthalten sind jedoch Pigmente, Füllstoffe und Extender.

**[0059]** Polyurethan-Dispersionen haben eine Tendenz zum Schäumen, weshalb das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel bevorzugt ein Entschäumungsmittel in einer Menge von etwa 0,01 bis 0,1 Masse-%, bevorzugt 0,03 bis 0,05 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oberflächen-Leimungsmittels, enthält. Ein bewährtes Entschäumungsmittel ist das mineralölfreie und silikonfreie Polyoxyalkylen-Entschäumungsmittel Agitan 299 von Münzing.

**[0060]** Auch sonstige Zusatzstoffe, die optional enthalten sein können, sind bevorzugt in einer Menge von jeweils 0,01 bis 0,1 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oberflächen-Leimungsmittels, enthalten. Weichmacher können in größerer Menge vorhanden sein, das heißt bevorzugt in einer Menge von 1,0 bis 5,0 Masse-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2,0 bis 4,0 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Oberflächen-Leimungsmittels. Bevorzugte Weichmacher sind Neopentylalkohol, Trimethylolpropan, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol und Polyethylenglycol.

**[0061]** Besonders bevorzugte Oberflächen-Leimungsmittel gemäß dieser Erfindung weisen folgende Zusammensetzung auf:

2,5 bis 3,5 Masse-% vollverseiften Polyvinylalkohol,  
2,0 bis 3,0 Masse-% Polyether-Polyurethan,  
0,1 bis 0,4 Masse-% Polycarbodiimid-Vernetzungsmittel,  
0,03 bis 0,05 Masse-% Polyoxyalkylen-Entschäumungsmittel,  
Rest Wasser.

**[0062]** Der optional enthaltene Weichmacher dient der Verbesserung der Elastizität des gebildeten Polymernetzwerks, und damit zur Verringerung der Neigung zur Rissbildung. Als Weichmacher geeignet sind insbesondere kleinere Moleküle, die in das Polymernetzwerk integrierbar sind bzw. sich zwischen die Polymerketten legen können.

**[0063]** Die Oberflächenleimung eines Sicherheitspapiersubstratmaterials erfolgt in erfindungsgemäßer Weise dadurch, dass ein erfindungsgemäßes Oberflächen-Leimungsmittel mit einer oder beiden Oberflächen des Sicherheitspapiersubstratmaterials in Kontakt gebracht wird und dann das geleimte Sicherheitspapiersubstratmaterial getrocknet und das Oberflächen-Leimungsmittel vernetzt wird, wobei der Vernetzungsprozess durch Erwärmen beschleunigt werden kann.

**[0064]** Die Auftragung des Leimungsmittels kann in völlig konventioneller Weise erfolgen, beispielsweise online in der Papiermaschine im Tauchbad mit anschließender Leimpresse, oder mittels Leimpresse im Sumpfbetrieb, oder mittels Streichwerk in der Papiermaschine. Alternativ kann das Oberflächen-Leimungsmittel aber auch in einem separaten Prozess (offline) aufgetragen werden, beispielsweise in einem Streichwerk.

**[0065]** Es ist prinzipiell möglich, eine oder beide Oberflächen des Sicherheitspapiersubstratmaterials jeweils nur partiell mit dem Oberflächen-Leimungsmittel auszustatten, aber üblicherweise werden beide Oberflächen vollflächig geleimt. Dabei werden etwa 0,7 bis 3,5 g Oberflächen-Leimungsmittel pro m<sup>2</sup> Fläche jeder Oberfläche des Sicherheitspapiersubstratmaterials aufgetragen, bevorzugt 1,0 bis 2,5 g Oberflächen-Leimungsmittel pro m<sup>2</sup> Fläche einer jeden Oberfläche.

**[0066]** Das erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel ist grundsätzlich zur Oberflächenleimung beliebiger Papiere geeignet, ist aber speziell an die Erfordernisse bei Sicherheitspapieren angepasst. Die zu leimenden Substratmaterialien sind auf diesem Gebiet Naturfaserpapiere, insbesondere Papiere aus Baumwollfasern, Kunstfaserpapiere oder Mischfaserpapiere. Geleimt werden können aber auch Hybridpapiere mit dem Aufbau Kunststoffolie/Fasersubstrat oder dem Aufbau Fasersubstrat/Kunststoffolie/Fasersubstrat. Die Fasersubstrate der Hybridpapiere können wiederum jeweils aus Naturfasern, Kunstfasern oder Mischfasern bestehen. Bei Hybridpapieren mit dem Aufbau Kunststoffolie/Fasersubstrat wird nur die Oberfläche des Fasersubstrats mit dem erfindungsgemäßen Oberflächen-Leimungsmittel geleimt.

**[0067]** Eine Besonderheit bei Sicherheitspapiersubstratmaterialien ist, dass sie in die Stoffbahn eingebrachte Sicherheitsmerkmale bzw. Sicherheitselemente wie Wasserzeichen und Fenstersicherheitsfäden aufweisen können. Diese Sicherheitsmerkmale/Sicherheitselemente dürfen durch die Oberflächenleimung nicht beschädigt oder in ihrer Sichtbarkeit beeinträchtigt werden.

**[0068]** Das oberflächengeleimte Sicherheitspapiersubstratmaterial wird zu einem Sicherheitspapier und schließlich zu Wertdokumenten weiterverarbeitet.

**[0069]** Bei der Weiterverarbeitung des Sicherheitspapiersubstratmaterials zu einem Sicherheitspapier, das heißt bei der Herstellung eines Sicherheitspapiers, werden auf das Sicherheitspapiersubstratmaterial typischerweise verschiedene Aufdrucke und/oder Funktionsschichten (Schichten mit Sicherheitsmerkmalen) und/oder Sicherheitselemente aufgebracht. Zur Erzielung einer festen und dauerhaften Haftung von Aufdrucken, Funktionsschichten und aufgeklebten Sicherheitselementen werden bei konventionellen oberflächengeleimten Sicherheitspapiersubstratmaterialien haftungsverbessernde Vorbehandlungen durchgeführt bzw. eine Primerschicht aufgetragen. Manche Oberflächenleimungen können auch ohne haftungsverbessernde Vorbehandlung bedruckt und/oder ohne vorherige Auftragung eines Primers mit Sicherheitselementen beklebt werden, sofern dies im Anschluss an den Leimungsvorgang, das heißt ohne Zwischenlagerung des geleimten Sicherheitspapiersubstratmaterials geschieht.

**[0070]** In der Praxis erfolgt die Herstellung von Wertdokumenten jedoch nicht in der Weise, dass sämtliche Schritte von der Herstellung des Papiers bis zur Fertigstellung des Wertdokuments unmittelbar nacheinander durchgeführt werden. Vielmehr erfolgt die Herstellung der Sicherheitspapiersubstratmaterialien, ihre Weiterverarbeitung zu Sicherheitspapieren, und schließlich die Weiterverarbeitung der Sicherheitspapiere zu umlauffähigen Wertdokumenten meist sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt. Zunächst wird ein Vorrat an Sicherheitspapiersubstratmaterial-Bahnen hergestellt, diese Bahnen auf Rollen (Tamboure) aufgerollt und die Rollen gelagert bis zum Zeitpunkt ihrer Weiterverarbeitung. Alternativ können die Sicherheitspapiersubstratmaterial-Bahnen auch zu Bögen geschnitten und als gestapelte Bögen gelagert werden. Die Lagerzeit kann mehrere Monate betragen. Schließlich wird ein Tambour mit aufgerolltem Sicherheitspapiersubstratmaterial bzw. ein Stapel mit Sicherheitspapiersubstratmaterial-Bögen aus dem Lager der Papierfabrik an einen Hersteller von Sicherheitspapieren ausgeliefert. Dort wird das Sicherheitspapiersubstratmaterial mit den für ein bestimmtes Wertdokument erforderlichen Sicherheitsmerkmalen ausgestattet und anschließend entweder sofort zu Wertdokumenten weiterverarbeitet oder erneut in aufgerolltem oder gestapeltem Zustand gelagert. Jedenfalls werden zuletzt von den Sicherheitspapier-Bahnen oder -Bögen Einzelnutzen in Form der gewünschten Wertdokumente, beispielsweise Banknoten, abgetrennt.

**[0071]** Nach einer Oberflächenleimung mit dem erfindungsgemäßen Oberflächen-Leimungsmittel kann das oberflächengeleimte Sicherheitspapiersubstratmaterial bis zu seiner Weiterverarbeitung zu Sicherheitspapier problemlos über einen Zeitraum von mehreren Monaten gelagert werden und dann ohne haftungsverbessernde Vorbehandlung oder Primerauftrag bedruckt bzw. mit Sicherheitselementen beliebiger Art beklebt werden. Die Aufdrucke sowie die aufgeklebten Sicherheitselemente haften gut und dauerhaft auf den erfindungsgemäß oberflächengeleimten Sicherheitspapiersubstratmaterialien, auch unter den widrigen Bedingungen, denen beispielsweise eine Banknote im Laufe ihrer Umlaufdauer ausgesetzt sein kann.

**[0072]** Zum Aufkleben der Sicherheitselemente können die bekannten Klebstoffe verwendet werden, insbesondere Heißsiegelklebstoffe. Bevorzugte Klebstoffe sind rein thermisch aktivierbare Heißsiegelklebstoffe, bei Raumtemperatur bereits haftende, aber thermisch aktivierbare Heißsiegelklebstoffe und UV-vernietzbare sowie LEDvernietzbare Heißsiegelklebstoffe.

**[0073]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen noch weiter veranschaulicht. Die Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, sie aber in keiner Weise beschränken.

## Beispiele

**[0074]** Sicherheitspapiersubstratmaterialien aus Baumwollvelin mit einem Flächengewicht von 86 g/m<sup>2</sup> wurden auf einer Einlehn Leimpresse bei Raumtemperatur mit vier verschiedenen Oberflächen-Leimungsmitteln geleimt, jeweils 10 Minuten lang im Vakuumtrockner und 5 Minuten lang bei 120°C im Trockenschrank getrocknet bzw. die Oberflächen-Leimungsmittel vernetzen lassen, im Intaglio-Druckverfahren und im Stahldruckverfahren bedruckt (Farbe: SICPA blau 9 SL 4752) und anschließend verschiedenen Papierprüfungen unterzogen.

**[0075]** Drei der vier Oberflächen-Leimungsmittel waren erfindungsgemäße Oberflächen-Leimungsmittel, die jeweils einen vollständig verseiften Polyvinylalkohol (Poval 28/99 von Kuraray), ein aliphatisches Polyester-Polyurethan (Liopur 2004-140 von Synthopol), ein Polyether-Polyurethan (DU 5055 F von Morchem), ein Carbodiimid-Vernetzungsmittel (Desmodur 2802 von Covestro) und Rest Wasser als Dispersionsmittel enthielten.

**[0076]** Die Zusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

| Beispiel                                   | Masse% Festkörper bezogen auf die Leimungsmittel-Gesamtmasse |       |             |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|-------------|
|                                            | PVA                                                          | PU    | Carbodiimid |
| 1                                          | 3%                                                           | 1,2 % | 0,12 %      |
| 2                                          | 3%                                                           | 0,6 % | 0,06 %      |
| 3                                          | 3%                                                           | 0,2 % | 0,02 %      |
| PVA = Polyvinylalkohol<br>PU = Polyurethan |                                                              |       |             |

**[0077]** Das vierte Oberflächen-Leimungsmittel war ein Vergleichs-Leimungsmittel. Die Zusammensetzung ist nachfolgend angegeben, wobei die Prozentsätze jeweils den Festkörpergehalt bezogen auf die Leimungsmittelgesamtmasse bezeichnen.

**[0078]** Das Vergleichsleimungsmittel (für das Vergleichsbeispiel) enthielt 3 Masse-% Polyvinylalkohol (Poval 28/99 von Kuraray), 1,2 Masse-% Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Vernetzer (Kycoat von Solenis) und Rest Wasser als Dispersionsmittel.

**[0079]** Von den jeweils an beiden Oberflächen oberflächengeleimten Sicherheitspapiersubstratmaterialien aller Beispiele und des Vergleichsbeispiels wurden Prüfstücke abgetrennt. An den Prüfstücken wurden jeweils die folgenden Papierprüfungen durchgeführt:

### Knittertest

**[0080]** Für den Knittertest wurden die Prüfstücke im Stahldruckverfahren bedruckt und zum Teil im trockenen Zustand, zum Teil im nassen Zustand einem reproduzierbaren Knittern unterzogen. Der Knittervorgang imitiert die Belastung einer Banknote im Umlauf.

**[0081]** Beim Knittertest wird jeweils ein Prüfstück zusammengerollt, in eine Hülse geschoben und mittels eines Stempels zusammengedrückt. Dann wird das geknitterte Prüfstück entnommen, entrollt und geglättet. Dieser Vorgang wird achtmal durchgeführt.

**[0082]** Beim Nassknittern werden die Prüfstücke vor dem Test für 15 Minuten in destilliertes Wasser gelegt und dann mit Fließpapier abgegauscht. Danach werden vier Knittervorgänge durchgeführt, das Prüfstück nochmals für 1 Minute in destilliertes Wasser gelegt, abgegauscht und weitere vier Knittervorgänge durchgeführt.

**[0083]** Die Beurteilung erfolgt visuell nach einer Notenskala mit Noten von 0 bis 4. Note 4 bezeichnet dabei das beste Ergebnis. Die Note 0 wird nur bei Prüfstücken mit aufgeklebtem Sicherheitselement vergeben.

4 = Prüfstück unterscheidet sich nicht vom neuen Muster

3 = Prüfstück zeigt nur minimale Fehler, zum Beispiel nur leichte Farbspuren oder einzelne verletzte Druckstellen

2 = Prüfstück zeigt beträchtliche Veränderungen; weniger als 50%

1 = Prüfstück zeigt starke Veränderungen; mehr als 50%

0 = Element verschwunden

**[0084]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten angegeben

## Bestimmung der Verschmutzungsneigung

**[0085]** Für die Bestimmung der Verschmutzungsneigung werden oberflächengeleimte Prüfstücke mit einer definierten Schmutzmischung (Mischung aus festem und flüssigem hydrophilem und hydrophobem Schmutz) verschmutzt und anschließend optisch ausgewertet. Der Test stellt die Umlaufeigenschaften von Banknoten nach.

**[0086]** Bei dem Test wird jeweils ein Prüfstück in einen Behälter gelegt, Glasperlen (7 mm Durchmesser) und die Schmutzmischung darauf gegeben und der Behälter 20 Minuten lang hin- und herbewegt. Dann wird das Prüfstück herausgenommen und mit Papiertüchern so gut wie möglich gesäubert.

**[0087]** Danach wird der Helligkeitsgrad L gemessen und mit dem Helligkeitsgrad L vor der Verschmutzung verglichen. Je größer der Differenzwert der Helligkeiten  $\Delta L$ , desto stärker die Verschmutzung.

**[0088]** Bei jedem Prüfstück wird die Verschmutzungsneigung sowohl an der Siebseite als auch an der Filzseite geprüft.

**[0089]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten angegeben.

## Waschtest

**[0090]** Für den Test werden Prüfstücke verwendet, die nicht nur oberflächengeleimt, sondern auch bedruckt sind, und zwar teilweise im Stahl Druckverfahren, teilweise im Offset-Druckverfahren. Der Aufdruck befindet sich jeweils unmittelbar auf der Oberflächenleimung. Es wird jeweils ein Prüfstück in ein Leinensäckchen geschoben, fixiert und in einer Waschmaschine mit Waschmittel gewaschen. Ein Teil der Prüfstücke wird bei 60°C gewaschen, der andere Teil der Prüfstücke bei 95°C.

**[0091]** Der Waschtest soll eine im täglichen Umlauf einer Banknote unbeabsichtigte, aber denkbare Belastung imitieren. Man spricht auch von einer Prüfung der Nassfarbhaftung.

**[0092]** Nach dem Schleudern werden die Prüfstücke entnommen, trocknen lassen und visuell nach einer Notenskala mit Noten von 0 bis 4 beurteilt, wie oben beim Knittertest beschrieben.

**[0093]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten angegeben.

## Doppelfalztest

**[0094]** Die Doppelfalzzahl wurde in Längsrichtung und in Querrichtung der Prüfstücke nach ISO 5626-1993 bestimmt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den errechneten Mittelwerten in Tabelle 2 unten angegeben.

## Bruchlast

**[0095]** Die Bruchlast wurde sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand (Nassbruchlast) in Längsrichtung und in Querrichtung der Prüfstücke nach ISO 1924-2 bestimmt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den errechneten Mittelwerten in Tabelle 2 unten angegeben.

## Rauigkeit

**[0096]** Die Rauigkeit wurde an der Siebseite (SS) und an der Filzseite (FS) der Prüfstücke nach ISO 8791-2 bestimmt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den errechneten Mittelwerten in Tabelle 2 unten angegeben.

## Porosität

**[0097]** Die Porosität wurde durch Strömung von Luft von der Siebseite zur Filzseite der Prüfstücke nach ISO 5636/3 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten angegeben.

## Trocknungszeit

**[0098]** Die Ermittlung der Trocknungszeit dient der Prüfung des Wegschlagverhaltens und der Trockenzeit von Druckfarben auf dem betreffenden Papier. Es wurde ein Trockenzeitprüfgerät von Prüfbau verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten angegeben.

## Tesatest

**[0099]** Für den Test wurden T-LEAD- und L-LEAD-Sicherheitselemente (Multifunktionsschicht-Sicherheitselemente ohne bzw. mit Trägerfolie) aufweisende Prüfstücke verwendet. Die Sicherheitselemente wurden mittels Heißsiegelklebstoff unmittelbar auf die oberflächengeleimten Sicherheitspapiersubstratmaterialien aufgeklebt, ohne Verwendung eines

## EP 4 357 521 A1

Primers. Eine Hälfte der Prüfstücke besaß Sicherheitselemente, die unmittelbar nach der Oberflächenleimung aufgeklebt worden waren, während bei der anderen Hälfte der Prüfstücke die Sicherheitselemente erst nach drei Monaten Liegezeit aufgeklebt worden waren.

**[0100]** Beim Tesatest wird ein Ende eines Streifens Tesafilm umgeklappt und auf das andere Ende aufgeklebt, so dass eine Schlaufe entsteht, wobei die klebende Seite nach außen weist. Dann wird der Tesastreifen so auf ein Prüfstück aufgeklebt, dass er das darauf befindliche Sicherheitselement bedeckt, und fest angedrückt. Anschließend wird er mit einem Ruck in einem Winkel von etwa 45° von dem Prüfstück abgerissen und daneben aufgeklebt.

**[0101]** Der Test wurde an trockenen und nassen Prüfstücken durchgeführt. Für den Nasstest wurden die Prüfstücke nach dem Aufkleben des Tesafilms 30 Minuten lang in Wasser gelegt, und der Tesastreifen unmittelbar nach der Entnahme aus dem Wasser abgerissen.

**[0102]** Der Trockentest wurde sowohl an Prüfstücken mit frisch aufgeklebten Sicherheitselementen als auch an Prüfstücken drei Tage nach dem Aufkleben der Sicherheitselemente durchgeführt, der Nasstest wurde nur an Prüfstücken drei Tage nach dem Aufkleben der Sicherheitselemente durchgeführt.

**[0103]** Als Klebestreifen wurde Tesafilm der Firma Beiersdorf, Typ Nr. 4104 verwendet.

**[0104]** Die Beurteilung erfolgt visuell nach einer Notenskala mit Noten von 0 bis 4 wie oben beim Knittertest angegeben.

**[0105]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten angegeben.

**[0106]** Es versteht sich, dass jeder Test bei allen Beispielen und dem Vergleichsbeispiel jeweils unter denselben Bedingungen durchgeführt wurde, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Tabelle 2

|                                                      |          | Einheit          | Varianten          |            |            |            |
|------------------------------------------------------|----------|------------------|--------------------|------------|------------|------------|
| Leimung                                              |          |                  | Vergleichsbeispiel | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 |
| PVA:PU-Mischungsverhältnis (in Bezug auf Festkörper) |          |                  | 100 : 0            | 70 : 30    | 83 : 17    | 94 : 6     |
| Flächengewicht                                       |          | g/m <sup>2</sup> | 87,7               | 89,2       | 88,2       | 87,3       |
| Leimaufnahme                                         |          | g/m <sup>2</sup> | 1,7                | 3,2        | 2,2        | 1,3        |
| Waschen Stahldruck                                   | ECE 60°C | Note 4-0         | 2                  | 3-         | 2+         | 3-         |
|                                                      | ECE 95°C | Note 4-0         | 2                  | 2+         | 2+         | 2+         |
| Knittern Stahldruck                                  | trocken  | Note 4-0         | 4                  | 4          | 4          | 4          |
|                                                      | nass     | Note 4-0         | 4                  | 4          | 4          | 4          |
| Waschen Offsetdruck                                  | ECE 60°C | Note 4-0         | 2+                 | 2+         | 2+         | 2+         |
|                                                      | ECE 95°C | Note 4-0         | 2                  | 2          | 2          | 2          |
| Verschmutzung                                        | SS       | Δ L              | 32,9 33,8          | 31,3       | 35,1       | 30,4       |
|                                                      | FS       |                  |                    | 32,1       | 33,2       | 33,1       |
| Doppelfalz                                           | längs    | Falzzahl         | 3004               | 2423       | 2462       | 2351       |
|                                                      | quer     | Falzzahl         | 1020               | 965        | 1334       | 1041       |
|                                                      | mittel   | Falzzahl         | 2012               | 1694       | 1898       | 1696       |
| Porosität SS / FS ml/min 37 16 18 23                 |          |                  |                    |            |            |            |
| Rauigkeit                                            | SS       | ml/min           | 644                | 609        | 692        | 654        |
|                                                      | FS       | ml/min           | 495                | 532        | 474        | 468        |
|                                                      | mittel   | ml/min           | 569                | 570        | 583        | 561        |
| Bruchlast                                            | längs    | N/15mm           | 114                | 124        | 120        | 122        |
|                                                      | quer     | N/15mm           | 48                 | 48         | 44         | 46         |
|                                                      | mittel   | N/15mm           | 81                 | 86         | 82         | 84         |

(fortgesetzt)

|                                                |              | Einheit  | Varianten          |            |            |            |
|------------------------------------------------|--------------|----------|--------------------|------------|------------|------------|
| Leimung                                        |              |          | Vergleichsbeispiel | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 |
| Nassbruchlast                                  | längs        | N/15mm   | 47                 | 47         | 47         | 46         |
|                                                | quer         | N/15mm   | 19                 | 19         | 18         | 19         |
|                                                | mittel       | N/15mm   | 33                 | 33         | 32         | 32         |
| Trocknungszeit                                 | Prüfbau      | Std.     | 11,5               | 12,5       | 13         | 12,5       |
| Tesatest / T-LEAD L-LEAD                       | sofort       | Note 4-0 | 4                  | 4          | 4          | 4          |
|                                                |              |          | 4                  | 4          | 4          | 4          |
| Tesatest /T-LEAD L-LEAD                        | nach 3 Tagen | Note 4-0 | 4                  | 4          | 4          | 4          |
|                                                |              |          | 4                  | 4          | 4          | 4          |
| Nasstesa / T-LEAD L-LEAD                       | nach 3 Tagen | Note 4-0 | 2                  | 4          | 4          | 4          |
|                                                |              |          | 1                  | 4          | 4          | 4          |
| nach 3 Monaten Liegezeit der Papiere gesiegelt |              |          |                    |            |            |            |
| Tesatest / T-LEAD L-LEAD                       | sofort       | Note 4-0 | 3                  | 4          | 4          | 4          |
|                                                |              |          | 4                  | 4          | 4          | 4          |
| Tesatest / T-LEAD L-LEAD                       | nach 3 Tagen | Note 4-0 | 4                  | 4          | 4          | 4          |
|                                                |              |          | 4                  | 4          | 4          | 4          |
| Nasstest / T-LEAD L-LEAD                       | nach 3 Tagen | Note 4-0 | 2                  | 4          | 4          | 3          |
|                                                |              |          | 1                  | 4          | 4          | 3          |

[0107] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, erzielten alle Oberflächenleimungen der Beispiele und des Vergleichsbeispiels grundsätzlich gute Ergebnisse hinsichtlich relevanter Eigenschaften wie Verschmutzung, Falzzahlen, Porosität, Rauigkeit und Bruchlasten (sowohl trocken als auch nass). Leimungsmittel mit reinem Polyurethan als Bindemittel sind darüber hinaus sehr alterungsbeständig jedoch leider unverhältnismäßig teuer. Wie Tabelle 2 zeigt, ist es möglich, bei einem Oberflächen-Leimungsmittel mit preiswertem Polyvinylalkohol als Bindemittel einen gewissen Teil des Polyvinylalkohols durch Polyurethan zu ersetzen und dadurch die vorteilhafteste Eigenschaft des Polyurethan-Leimungsmittels, nämlich seine Alterungsbeständigkeit, auf das preiswerte Polyvinylalkohol-Leimungsmittel zu übertragen, ohne sonstige Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Bereits das Papier von Beispiel 3, das mit einem Oberflächen-Leimungsmittel geleimt war, das ein Masseverhältnis Polyurethan : Polyvinylalkohol von 6 : 94 aufwies, konnte bei allen Tesatests mit der Bestnote 4 bewertet werden, wenn die Sicherheitselemente sofort nach der Oberflächenleimung aufgeklebt worden waren. Wenn die Sicherheitselemente auf ein bereits gealtertes Papiersubstratmaterial (3 Monate nach erfolgter Oberflächenleimung) aufgeklebt worden waren, konnte immerhin das Papier des Beispiels 2, bei dem lediglich 17 Masse-% des Polyvinylalkohols durch Polyurethan ersetzt worden waren, in allen Tesatests mit der Bestnote 4 bewertet werden.

## Patentansprüche

### 1. Oberflächen-Leimungsmittel für ein Sicherheitspapier, aufweisend

ein Bindemittel,  
ein Vernetzungsmittel und  
ein Dispersionsmittel, wobei  
das Bindemittel eine Polyvinylalkohol-Komponente und eine Polyurethan-Komponente aufweist,  
das Vernetzungsmittel ein Carbodiimid ist, und  
das Dispersionsmittel zu mindestens 95 Masse-% aus Wasser besteht.

### 2. Oberflächen-Leimungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyvinylalkohol oder die Polyvinylalkohole, die die Polyvinylalkohol-Komponente bilden, einen Verseifungsgrad von mindestens 95 Mol-%,

bevorzugt von mindestens 98 Mol-% aufweisen.

3. Oberflächen-Leimungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyurethan-Komponente aus einem oder mehreren Polyurethan-Homopolymeren oder aus einem oder mehreren Polyurethan-Acrylat-Copolymeren oder aus einem Gemisch von einem oder mehreren Polyurethan-Homopolymeren und einem oder mehreren Polyurethan-Acrylat-Copolymeren besteht.
4. Oberflächen-Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel ein Polyacrylat oder ein Gemisch von Polyacrylaten enthält, wobei das Polyacrylat oder Gemisch von Polyacrylaten einen Teil der Polyurethan-Komponente ersetzt.
5. Oberflächen-Leimungsmittel nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyurethan-Homopolymere oder die Polyurethan-Einheiten der Polyurethan-Acrylat-Copolymere Polyether-Polyurethane und/oder Polyester-Polyurethane und/oder Polyether/Polyester-Polyurethane, bevorzugt Polyether-Polyurethane, sind.
6. Oberflächen-Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es frei von Pigmenten und/oder Füllstoffen ist.
7. Oberflächen-Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyvinylalkohol-Komponente 2,0 bis 5,0 Masse-%, bevorzugt 2,5 bis 3,5 Masse-% der Gesamtmasse des Oberflächen-Leimungsmittels ausmacht.
8. Oberflächen-Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyurethan-Komponente 0,2 bis 5,0 Masse-%, bevorzugt 0,2 bis 2,0 Masse-% der Gesamtmasse des Oberflächen-Leimungsmittels ausmacht.
9. Verfahren zur Oberflächenleimung eines Sicherheitspapiersubstratmaterials, folgende Schritte aufweisend:
  - (a) in Kontakt bringen einer oder beider Oberflächen des Sicherheitspapiersubstratmaterials mit einem Oberflächen-Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, und
  - (b) Trocknen und Vernetzen des Oberflächen-Leimungsmittels.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** pro Oberfläche des Sicherheitspapiersubstratmaterials 0,7 bis 3,5 g Oberflächen-Leimungsmittel/m<sup>2</sup> Oberfläche, bevorzugt 1,0 bis 2,5 g/m<sup>2</sup> aufgetragen werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitspapiersubstratmaterial ein Naturfaserpapier oder ein Kunstfaserpapier oder ein Mischfaserpapier oder ein Hybridpapier mit dem Aufbau Kunststoffolie/Fasersubstrat oder mit dem Aufbau Fasersubstrat/Kunststoffolie/Fasersubstrat ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitspapiersubstratmaterial ein Sicherheitsmerkmal wie ein Wasserzeichen oder einen Fenstersicherheitsfaden aufweist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitspapiers, aufweisend ein Weiterverarbeiten des nach einem der Ansprüche 9 bis 12 geleimten Sicherheitspapiersubstratmaterials durch Bedrucken mindestens einer Oberfläche des geleimten Sicherheitspapiersubstratmaterials und/oder durch Aufkleben eines Sicherheitselements auf mindestens eine Oberfläche des geleimten Sicherheitspapiersubstratmaterials, wobei das Sicherheitspapiersubstratmaterial ohne Druckvorbehandlung bedruckt wird und/oder das Sicherheitselement ohne Verwendung eines Primers aufgeklebt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Weiterverarbeitung durchgeführt wird nachdem das geleimte Sicherheitspapiersubstratmaterial mindestens einen Monat lang gelagert wurde.
15. Sicherheitspapiersubstratmaterial, insbesondere Banknotenpapiersubstratmaterial, das mit einem Oberflächen-Leimungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 geleimt ist.
16. Sicherheitspapier, insbesondere Banknotenpapier, aufweisend ein Sicherheitspapiersubstratmaterial nach Anspruch 15.

**17.** Wertenokument, insbesondere Banknote, aufweisend ein Sicherheitspapier nach Anspruch 16.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 02 0476

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                 | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| X, D                                                                                                                                                                                                                                                                                      | WO 2019/170287 A1 (GIESECKE DEVRIENT CURRENCY TECH GMBH [DE])<br>12. September 2019 (2019-09-12)                    | 1-17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | INV.<br>D21H17/00<br>B42D25/30     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                         | * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 3 *<br>* Ansprüche 1-17 *                                                                | 1-17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | D21H21/16<br>D21H21/40             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 96/28610 A1 (PORTALS LTD [GB]; HOWLAND PAUL [GB]; FOULKES JONATHAN PAUL [GB])<br>19. September 1996 (1996-09-19) | 1-17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                    |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                         | * Anspruch 1 *<br>* Seite 21, Zeile 8 - Zeile 16 *                                                                  | 1-17                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                    |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CN 103 103 877 A (TIANJIAN AODONG CHEMICAL CO LTD) 15. Mai 2013 (2013-05-15)                                        | 1-8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                    |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                         | * Ansprüche 1,2 *                                                                                                   | 1-8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | D21H<br>B42F<br>B42D               |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                    |
| Recherchenort<br><b>München</b>                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br><b>7. Februar 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Prüfer<br><b>Ponsaud, Philippe</b> |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                     | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                    |

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

EP 23 02 0476

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

07-02-2024

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| <b>WO 2019170287 A1</b>                             | <b>12-09-2019</b>             | <b>CN 111836929 A</b>             | <b>27-10-2020</b>             |
|                                                     |                               | <b>DE 102018001940 A1</b>         | <b>12-09-2019</b>             |
|                                                     |                               | <b>EP 3762542 A1</b>              | <b>13-01-2021</b>             |
|                                                     |                               | <b>WO 2019170287 A1</b>           | <b>12-09-2019</b>             |
| <b>WO 9628610 A1</b>                                | <b>19-09-1996</b>             | <b>AT E186345 T1</b>              | <b>15-11-1999</b>             |
|                                                     |                               | <b>AU 705477 B2</b>               | <b>20-05-1999</b>             |
|                                                     |                               | <b>BG 62980 B1</b>                | <b>29-12-2000</b>             |
|                                                     |                               | <b>BR 9607409 A</b>               | <b>07-07-1998</b>             |
|                                                     |                               | <b>CA 2215304 A1</b>              | <b>19-09-1996</b>             |
|                                                     |                               | <b>CN 1178565 A</b>               | <b>08-04-1998</b>             |
|                                                     |                               | <b>CZ 287814 B6</b>               | <b>14-02-2001</b>             |
|                                                     |                               | <b>DE 69605026 T2</b>             | <b>02-03-2000</b>             |
|                                                     |                               | <b>DK 0815321 T3</b>              | <b>25-04-2000</b>             |
|                                                     |                               | <b>EG 20623 A</b>                 | <b>31-10-1999</b>             |
|                                                     |                               | <b>EP 0815321 A1</b>              | <b>07-01-1998</b>             |
|                                                     |                               | <b>ES 2140828 T3</b>              | <b>01-03-2000</b>             |
|                                                     |                               | <b>HU 9800282 A2</b>              | <b>29-06-1998</b>             |
|                                                     |                               | <b>IN 188437 B</b>                | <b>21-09-2002</b>             |
|                                                     |                               | <b>IN 192583 B</b>                | <b>08-05-2004</b>             |
|                                                     |                               | <b>JP H11501703 A</b>             | <b>09-02-1999</b>             |
|                                                     |                               | <b>MY 114420 A</b>                | <b>31-10-2002</b>             |
|                                                     |                               | <b>PL 322120 A1</b>               | <b>05-01-1998</b>             |
|                                                     |                               | <b>RU 2138593 C1</b>              | <b>27-09-1999</b>             |
|                                                     |                               | <b>TR 199600199 A2</b>            | <b>21-10-1996</b>             |
|                                                     |                               | <b>TR 199700949 T1</b>            | <b>21-02-1998</b>             |
|                                                     |                               | <b>US 5868902 A</b>               | <b>09-02-1999</b>             |
|                                                     |                               | <b>WO 9628610 A1</b>              | <b>19-09-1996</b>             |
| <b>CN 103103877 A</b>                               | <b>15-05-2013</b>             | <b>KEINE</b>                      |                               |

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 4040347 C2 [0011]
- DE 3742330 A1 [0012]
- WO 2019170287 A1 [0013] [0036]