

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2007 (19.04.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/042130 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/009131

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. September 2006 (20.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 049 167.7
14. Oktober 2005 (14.10.2005) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRIETSCH,
Burkhard** [DE/DE]; Haefnerweg 10, 64807 Dieburg
(DE). **KUNTZ, Matthias** [DE/DE]; Im Berggarten 16,
64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **WINKLER, Holger**
[DE/DE]; Lily-Pringsheim-Weg 17, 64291 Darmstadt
(DE).

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

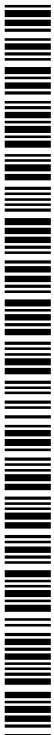
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2007/042130 A2

(54) Title: SECURITY PAPER

(54) Bezeichnung: SICHERHEITSPAPIER

(57) Abstract: The invention relates to an optically variable security paper for producing value documents, which comprise a cellulose-containing substrate which contains core/shell particles. The invention relates to methods for producing said type of value documents in addition to the use thereof for producing value documents.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein optisch variables Sicherheitspapier zur Herstellung von Wertdokumenten, welches ein cellulosehaltiges Substrat umfasst, das Kern/Mantel-Partikel enthält, Verfahren zur Herstellung eines solchen Sicherheitspapiers sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Wertdokumenten.

Sicherheitspapier

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sicherheitspapier zur Herstellung von Wertdokumenten, wobei das Papier ein flächiges cellulosehaltiges Substrat umfasst, das Kern-Mantel-Partikel enthält, die dem Papier ein optisch variables Erscheinungsbild, eine verbesserte mechanische Stabilität sowie eine verbesserte Reißfestigkeit verleihen. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung eines solchen Sicherheitspapiers sowie Wertdokumente, die ein solches Sicherheitspapier enthalten.

5

Wert- und Sicherheitsdokumente wie beispielsweise Banknoten, Pässe, Ausweisdokumente, Aktien, Anleihen, Urkunden, Schecks, Gutscheine, Eintrittskarten, Fahrscheine und dergleichen werden oft aus Papier oder aus Materialien hergestellt, die mindestens eine Schicht aus einem cellulosehaltigen Material aufweisen.

10

Zur Erhöhung der Fälschungssicherheit werden solche Dokumente mit einer Vielzahl an Sicherheitsmerkmalen ausgestattet. Insbesondere bei Wertdokumenten, die in hohen Auflagen hergestellt werden, beispielsweise Banknoten, müssen die Art und Anzahl der wünschenswerten Sicherheitsmerkmale gegen die erhöhten Produktionskosten abgewogen werden. Aus diesem Grunde wird ständig nach preiswerten und technisch einfachen Lösungen gesucht, welche nach Möglichkeit einen Mehrfachnutzen erzielen können und die Fälschungssicherheit signifikant erhöhen. Optimal sind Lösungen, die zu Sicherheitsmerkmalen führen, die von jedermann möglichst ohne Hilfsmittel erkenn- und prüfbar sind und sich mit den bekannten häufig eingesetzten Sicherheitsmerkmalen gut kombinieren lassen.

15

20

25

Papiere zur Anwendung im Sicherheitsbereich müssen eine hohe mechanische Beständigkeit aufweisen. Insbesondere Banknoten sind großen mechanischen und Umweltbelastungen ausgesetzt. Die Umlaufdauer von

30

Banknoten wird außerdem häufig durch deren Verschmutzungsgrad bestimmt.

5 Banknotenpapiere sind gewöhnlich durch die hauptsächliche Verwendung von Baumwollfasern sehr porös und neigen deshalb im Umlauf stark zur Verschmutzung.

Um die Umlaufdauer zu erhöhen, wurde daher vorgeschlagen, Banknotenpapiere mit Beschichtungen zu versehen, die die Schmutzaufnahme der Papiere herabsetzen sollen.

10

So wird in DE 198 29 004 A1 ein Sicherheitspapier beschrieben, welches zumindest auf einer seiner Oberflächen eine Beschichtung aufweist, die lediglich aus einem Bindemittel besteht. Diese Schicht soll auf der Oberfläche des Papiers einen geschlossenen Oberflächenfilm bilden, welcher den Schmutzzugang zur Faser minimiert. Als Bindemittel können Acrylate oder Polyurethane eingesetzt werden.

15

20 In der DE 103 27 083 A1 wird ein Sicherheitspapier offenbart, welches eine Beschichtung aus zwei Schichten aufweist, deren untere die Poren des Papiersubstrates verschließt, während die obere Lackschicht das Substrat vor physikalischen und chemischen Einflüssen schützt. Beide Schichten können gängige Polymere enthalten.

25

Es ist ebenso bekannt, auf Sicherheitspapieren polymere Schichten aufzubringen, welche dem Papier zusätzliche Festigkeit und wasserabweisende Eigenschaften verleihen sollen, wie es beispielsweise in der EP 1 115 948 B1 beschrieben ist.

30

Aus der DE-OS 2 307 894 ist auch ein Verfahren bekannt, bei dem kunststoffhaltige Papiere hergestellt werden, indem dem Papierrohstoff polymere Materialien zugegeben werden. Allerdings muss die verwendete Suspension Teilchen mit Größen von 4 bis 30 μm enthalten, damit diese während

des Papierherstellungsprozesses an den Papierfasern angelagert werden können, um dem Papier Festigkeit zu verleihen.

5 Auch Kern/Mantel-Partikel sind für den Einsatz in Papieren bereits beschrieben worden. So wird in DE 197 27 060 A1 ein Verfahren zur Herstellung grobteiliger wässriger Polymerisatdispersionen beschrieben, die sich zur Ausrüstung von Papier eignen sollen. Welche Eigenschaften die damit behandelten Papiere besitzen, ist nicht beschrieben worden.

10 In der EP 0 441 559 A2 werden Kern/Mantel-Partikel offenbart, die zwischen Kern und Mantel einen Hohlraum aufweisen und ebenfalls zur Papierherstellung verwendet werden können. Diese verleihen dem damit behandelten Papier Deckvermögen, Helligkeit und Glanz und können einen Teil der sonst üblichen Additive wie Kaolin oder Titandioxid ersetzen.

15 Zum Anfärben von Papieren werden entsprechende Farbstoffe in partikulärer oder gelöster Form entweder in die Papierpulpe eingetragen oder über die Leimung aufgebracht. Dadurch kann Papier entweder gleichmäßig eingefärbt oder auch mit funktionellen Farbstoffen, beispielsweise mit
20 photolumineszierenden Farbpigmenten, versehen werden. Ein optisch variables Erscheinungsbild ist jedoch durch den Einsatz von optisch variablen Pigmenten in der Papierpulpe nicht zu erzielen, da die Papierfasern die Pigmente zumindest teilweise überdecken und deren Ausrichtung behindern.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Sicherheitspapier zur Verfügung zu stellen, welches ein optisch variables Erscheinungsbild sowie gleichzeitig eine erhöhte Reißfestigkeit, eine gute mechanische Stabilität, eine geringe Verschmutzungsneigung sowie eine von unbehandeltem Papier deutlich verschiedene fühlbare Oberfläche aufweist und über ein einfaches, in den üblichen Papierherstellungsprozess gut integrierbares
30

Verfahren durch die Zugabe von im wesentlichen einer einzigen Substanz hergestellt werden kann.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein optisch variables Sicherheitspapier zur Herstellung von Wertdokumenten gelöst, welches ein flächiges cellulosehaltiges Substrat umfasst, das Kern/Mantel-Partikel enthält, deren Kern im wesentlichen fest und formstabil ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht
10 des Mantels gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht.

15 Die Aufgabe der Erfindung wird ebenso durch ein Verfahren gelöst, bei dem Kern/Mantel-Partikel, deren Kern im wesentlichen fest und formstabil ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht des Mantels gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, in eine wässrige Papierpulpe
20 eingebracht und anschließend gemeinsam mit den üblichen Papierrohstoffen zu einem Papierbogen verarbeitet werden.

25 Außerdem wird die Aufgabe der Erfindung auch durch ein Verfahren gelöst, bei dem eine wässrige Dispersion aus Kern/Mantel-Partikeln, deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht des Mantels gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den
30 Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, mindestens auf einen Teil der Oberfläche eines ungeleimten oder geleimten Papiers aufgebracht und anschließend getrocknet wird.

Zusätzlich wird die Aufgabe der Erfindung auch durch die Verwendung des oben genannten Sicherheitspapiers zur Herstellung von Wertdokumenten wie Banknoten, Pässen, Ausweisdokumenten, Aktien, Anleihen, Urkunden, Schecks, Gutscheinen, Eintrittskarten, Fahrscheinen und dergleichen sowie durch die Bereitstellung solcher Wertdokumente gelöst.

Sicherheitspapiere werden, wie andere Papiere auch, in einer Papiermaschine hergestellt, in der nacheinander in der Regel die folgenden Arbeitsschritte ausgeführt werden: Die Stoffgewinnung, die Stoffaufbereitung, die Siebpartie, die Presspartie, die Trockenpartie, die Oberflächenveredlung, das Glätten, sowie der Schnitt.

Die Stoffgewinnung dient hierbei vornehmlich zur Gewinnung des cellulosehaltigen Ausgangsstoffes für die Papierherstellung. Dieser kann aus verschiedenen Pflanzenfasern oder auch aus Hadern gewonnen werden. Zur Herstellung von Sicherheitspapier werden bevorzugt Baumwollfasern eingesetzt, welche entweder aus Baumwollpflanzen direkt, aber auch aus Hadern gewonnen werden können.

Im Pulper werden die verschiedenen Papierinhaltsstoffe, die aus dem cellulosehaltigen Papiergrundstoff sowie verschiedenen Zusatzstoffen bestehen, mit Wasser zu einem Papierbrei, der Pulpe, vermischt. Die Zusatzstoffe sind dabei so gewählt, dass sie die verschiedensten gewünschten Eigenschaften des Papiers wie Farbe, Glätte, Weißgrad, Flächengewicht, Festigkeit, wasserabweisende Eigenschaften etc. beeinflussen, können jedoch auch Partikel oder Fasern enthalten, welche dem fertigen Sicherheitspapier bereits Sicherheitsmerkmale verleihen, wie beispielsweise Planchetten (kleine Papier- oder Kunststoffplättchen), Fasern aus unterschiedlichen Materialien (z. B. Kunststoffen), die u.a. auch photolumineszierende Eigenschaften aufweisen können, fluoreszierende Starlets, mit Hilfe spezieller Lichtquellen detektierbare oder spezifische chemische Reaktionen zeigende chemische Zusatzstoffe und dergleichen.

In der Siebpartie wird der stark verdünnte wässrige Papierbrei gleichmäßig auf ein umlaufendes Sieb verteilt. Dabei läuft überschüssiges Wasser ab oder wird abgesaugt. In dieser Siebpartie erfolgt auch die Einbringung von echten Wasserzeichen in das Papier.

5

Das überschüssige Wasser wird in der Presspartie entfernt und die entstandene feste Papierbahn wird in der Trockenpartie unter Wärmeeinwirkung getrocknet.

10

In der zumeist nachfolgenden Oberflächenveredlung wird das Papier einem so genannten Leimungs- oder Streichprozess unterzogen, durch den die Saugfähigkeit des Papiers in der Regel herabgesetzt wird. Diese Leimung erfolgt meist mit Bindemitteln und/oder Pigmenten und dient der Erzeugung der gewünschten Oberflächeneigenschaften, wie Flächengewicht, relative Feuchte, Tonerhaftung und -fixierung, Porosität, pH-Wert, Glanz, Weißgrad und dergleichen.

15

Es folgt ein Glättungsprozess, bei dem die Papierbahn durch mehrere Walzen geleitet wird, sowie abschließend der Papierschnitt.

20

Aus dem hier grob skizzierten Verfahrensablauf ist ersichtlich, dass während der Papierherstellung Druck und Temperatur mehrfach auf die Papierrohstoffe bzw. auf die entstehende Papierbahn einwirken. Die in der Papierherstellung eingesetzten Grund- und Zusatzstoffe müssen dieser Temperatur- und Druckbelastung standhalten, um die erwünschten Wirkungen erzielen zu können, es sei denn, dass die durch Druck und Temperatur erfolgenden Veränderungen der Stoffeigenschaften gerade die gewünschten Wirkungen erzeugen.

25

30

Das Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst ein cellulosehaltiges Substrat, welches aus den zur Herstellung von Sicherheitspapieren üblichen Materialien besteht, d.h. vorzugsweise Cellulose

aus Pflanzenfasern und/oder Hardern und insbesondere Cellulosefasern aus Baumwolle enthält. Zusätzlich kann das cellulosehaltige Substrat ebenso Kunststofffasern sowie weitere übliche Zusatzstoffe enthalten. Die Auswahl der Zusatzstoffe ist dabei von den gewünschten Papiereigenschaften abhängig und kann stark variieren. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist die Art der Zusatzstoffe nicht ausschlaggebend und daher nicht limitierend, solange sie mit den Kern/Mantel-Partikeln gemäß der vorliegenden Erfindung nicht chemisch reagieren. Insofern obliegt es dem Fachwissen des Papierherstellers, welche Zusatzstoffe er dem Herstellungsprozess zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers zusetzt.

Das cellulosehaltige Substrat ist vorzugsweise ein geleimtes oder ungeleimtes Papier.

Das cellulosehaltige Substrat für das Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung enthält Kern/Mantel-Partikel, deren Kern im wesentlichen fest und formstabil ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist. Das Gewicht des Mantels ist dabei genauso groß oder größer als das Gewicht des Kerns und das Material, aus dem der Kern besteht und das Material, aus dem der Mantel besteht (das Kernmaterial und das Mantelmaterial) sind so gewählt, dass zwischen beiden ein Brechzahlunterschied besteht. Vorzugsweise ist das Gewicht des Mantels größer als das Gewicht des Kerns.

Die Kerne der Kern/Mantel-Partikel haben eine im wesentlichen sphärische, insbesondere kugelförmige Gestalt und weisen eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung auf, d.h. sie liegen in einer sehr engen Teilchengrößenverteilung vor.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Kernpartikel liegt im Bereich von 30-400 nm, insbesondere im Bereich von 60-350 nm und besonders bevorzugt im Bereich von 90-300 nm. Im allgemeinen beträgt der Teilchendurchmesser der Kernpartikel etwa 60 bis etwa 80%, insbesondere etwa 65 bis etwa 75%, des Gesamtdurchmessers der Kern/Mantel-Partikel.

Die Kern/Mantel-Partikel weisen einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 50-800 nm auf. Insbesondere werden Partikel im Bereich von 100-500 nm eingesetzt und besonders bevorzugt Partikel mit einem Teilchendurchmesser von 150-400 nm. In diesen Teilchengrößenbereichen kann bevorzugt mit optischen Effekten im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes gerechnet werden.

Es können jedoch auch Kern/Mantel-Partikel eingesetzt werden, deren Größe einem Vielfachen der hier beschriebenen Teilchengrößen entspricht.

Die Kerne der Kern/Mantel-Partikel sind im wesentlichen fest und formstabil. Das bedeutet, dass die Kerne unter den Verarbeitungsbedingungen im Papierherstellungsprozess bzw. bei der Herstellung der Kern/Mantel-Partikel entweder nicht fließfähig werden oder bei einer Temperatur fließfähig werden, die oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials liegt. Unter denselben Bedingungen ist das Material, aus dem die Kerne bestehen, auch praktisch nicht quellbar.

Um dies zu erreichen, werden als Kernmaterialien vorzugsweise organische polymere Materialien mit einer entsprechend hohen Glasübergangstemperatur (T_g) oder aber anorganische Kernmaterialien ausgewählt.

Vorzugsweise bestehen die Kerne aus einem organischen polymeren Material, welches insbesondere vernetzt ist, oder enthalten dieses überwiegend.

- Geeignet sind sowohl Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigter Monomere als auch Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. hochmolekulare aliphatische, aliphatisch/aromatische oder vollaromatische Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyharnstoffe und Polyurethane, aber auch Aminoplast- und Phenoplast-Harze, wie z. B. Melamin/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- und Phenol/Formaldehyd-Kondensate. Auch Epoxidharze sind als Kernmaterial geeignet.
- 5
- 10 Zweckmäßigerweise sind die Polymeren des Kernmaterials in einer bevorzugten Erfindungsvariante vernetzte (Co)-Polymere, da diese üblicherweise erst bei hohen Temperaturen ihren Glasübergang zeigen. Diese vernetzten Polymere können entweder bereits im Verlauf der Polymerisation bzw. Polykondensation oder Copolymerisation bzw. Copolykondensation
- 15 vernetzt worden sein, oder sie können nach Abschluss der eigentlichen (Co)-Polymerisation oder (Co)-Polykondensation in einem gesonderten Verfahrensschritt nachvernetzt worden sein.
- Vorzugsweise werden die monodispersen Kerne aus organischen polymeren Materialien durch Emulsionspolymerisation erhalten. Hinsichtlich des Ablaufs dieses Verfahrens und aller verwendeten Hilfs- und Zusatzstoffe wie beispielsweise Polymerisationsinitiatoren, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Vernetzer und dergleichen wird hier ausdrücklich auf die entsprechenden Ausführungen in EP 0 955 323 A1 sowie in WO 03/025035 A2
- 20 verwiesen.
- 25
- In einer anderen ebenfalls bevorzugten Erfindungsvariante besteht der Kern gänzlich oder überwiegend aus einem anorganischen Material, vorzugsweise einem Metall oder Halbmetall oder einem Metallchalcogenid oder Metallpnictid.
- 30

Als Chalcogenide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, in denen ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist; als Pnictide solche, in denen ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist.

Bevorzugte Kerne bestehen aus Metallchalcogeniden, vorzugsweise Metalloxiden, oder Metallpnictiden, vorzugsweise Nitriden oder Phosphiden. Metall im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen, beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe, genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe, sowie Silizium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallchalcogeniden und Metallpnictiden gehören insbesondere Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid sowie Silizium- und Phosphornitrid.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Kern-Mantel-Partikel werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliziumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-ammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren von Tetraalkoxysilan die erhaltenen SiO₂-Partikel auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind monodisperse SiO₂-Kerne mit mittleren Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 10 µm bei einer Standardabweichung von 5 % herstellbar.

Weiterhin sind als Ausgangsmaterial SiO_2 -Kerne bevorzugt, die mit (Halb)Metallen oder im sichtbaren Bereich nichtabsorbierenden Metalloxiden, wie z.B. TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , SnO_2 oder Al_2O_3 , beschichtet sind. Die Herstellung von mit Metalloxiden beschichteter SiO_2 -Kerne ist beispielsweise in US 5 846 310, DE 198 42 134 und DE 199 29 109 näher beschrieben.

Als Ausgangsmaterial sind auch monodisperse Kerne aus nichtabsorbierenden Metalloxiden wie TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , SnO_2 oder Al_2O_3 oder Metalloxidgemischen einsetzbar. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser SiO_2 -Kerne ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40°C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische in einem Guss zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich eine Suspension von monodispersen Kernen im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kerne auf die übliche Weise, z.B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Weiterhin sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Kern-Mantel-Partikel auch monodisperse Kerne aus Polymeren geeignet, die eingeschlossene Partikel enthalten, die beispielsweise aus Metalloxiden bestehen. Solche Materialien werden beispielsweise von der Firma micro caps Entwicklungs- und Vertriebs GmbH in Rostock angeboten. Nach kundenspezifischen Anforderungen werden Mikroverkapselungen auf der Basis von Polyestern, Polyamiden und natürlichen und modifizierten Kohlenhydraten gefertigt.

Einsetzbar sind weiterhin monodisperse Kerne aus Metalloxiden, die mit organischen Materialien, beispielsweise Silanen, beschichtet sind. Die monodispersen Kerne werden in Alkoholen dispergiert und mit gängigen Organoalkoxysilanen modifiziert. Die Silanisierung sphärischer Oxidpartikel ist auch in DE 43 16 814 beschrieben.

Die Größe und Teilchengrößenverteilung der Kerne lässt sich besonders gut einstellen, wenn die Kerne überwiegend oder ausschließlich aus organischen Polymeren und/oder Copolymeren bestehen. Vorzugsweise bestehen die Kerne überwiegend aus einem einzigen Polymer oder Copolymer, und insbesondere bevorzugt aus Polystyrol.

Die Kerne der Kern/Mantel-Partikel können ebenso ein Kontrastmaterial enthalten. Dabei kann es sich um ein lösliches oder unlösliches Farbmittel handeln. Bei löslichen Farbmitteln handelt es sich in der Regel um lösliche, meist organische Farbstoffe, welche natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein können und in der Regel aus den Verbindungsklassen der Carbonylfarbmittel wie Chinone, indigoide Farbmittel und Chinacridone, der Cyaninfarbmittel wie Di- und Triarylmethane und Chinonimine, der Azofarbmittel, der Azomethine und Methine, der Isoindolinfarbmittel, der Phthalocyanine und der Dioxazine ausgewählt sind. Unlösliche Farbmittel sind organische oder anorganische Farbpigmente. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Absorptionspigmente und in einer Erfindungsvariante insbesondere bevorzugt um Schwarzpigmente, beispielsweise Ruß.

Üblicherweise handelt es sich bei diesen Kontrastmaterialien jedoch um anorganische oder organische Pigmente, welche natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein können. Dabei wird unter Pigmenten im Sinne der vorliegenden Erfindung jede feste Substanz verstanden, die im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes einen optischen Effekt zeigt oder die bestimmte funktionelle Eigenschaften aufweist. Insbesondere werden solche Substanzen als Pigmente bezeichnet, die der Definition von

Pigmenten nach DIN 55943 bzw. DIN 55944 entsprechen. Gemäß dieser Definition handelt es sich bei einem Pigment um ein im Anwendungsmedium praktisch unlösliches, anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel beziehungsweise um eine im Anwendungsmedium
5 praktisch unlösliche Substanz, welche besondere Eigenschaften, beispielsweise magnetische, elektrische oder elektromagnetische Eigenschaften, aufweist. Die Form dieser Pigmente ist dabei unwesentlich, insbesondere können diese sphärischer, plättchenförmiger oder nadel-
förmiger Natur sein oder unregelmäßige Partikelformen aufweisen.

10

Es versteht sich von selbst, dass Pigmente, welche in die Kerne der Kern/Mantel-Partikel eingebaut werden, eine mittlere Teilchengröße aufweisen, die nicht größer ist als die mittlere Teilchengröße der Kerne.

15

Als Kontrastmittel in den Kernen können auch lumineszierende Verbindungen eingesetzt werden. Unter lumineszierenden Verbindungen werden solche Substanzen verstanden, die durch Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich, im IR- oder im UV-Wellenlängenbereich des Lichtes, durch Elektronenstrahlen oder durch Röntgenstrahlen eine maschinell messbare und ggf. sichtbare Strahlung emittieren. Dazu gehören auch solche Sub-
20 stanzen, welche durch Anregung im elektromagnetischen Feld Strahlung emittieren, die so genannten elektrolumineszierenden Substanzen, welche ggf. zusätzlich durch Anregung im UV- oder IR-Wellenlängenbereich lumineszieren. Hierfür geeignet sind alle bekannten partikulären und löslichen
25 Substanzen mit den oben genannten Eigenschaften. Die partikulären Substanzen liegen dabei in einer geeigneten Partikelgröße vor, also mit einer mittleren Teilchengröße, die den mittleren Teilchendurchmesser der Kerne nicht überschreitet. Besonders bevorzugt liegen daher die lumineszierenden Partikel in Form von Nanopartikeln oder in Form der so
30 genannten Quantum Dots vor.

Die partikulären Substanzen müssen nicht notwendigerweise in reiner Form vorliegen, sondern können ebenso mikroverkapselte Partikel sowie mit lumineszierenden Stoffen getränkte, dotierte oder beschichtete Trägermaterialien umfassen. Aus diesem Grunde können lumineszierende Substanzen in die Kerne oder als Kerne der Kern/Mantel-Partikel eingearbeitet werden. Dies betrifft sowohl lösliche als auch partikuläre lumineszierende Materialien.

Als Beispiele für lumineszierende Substanzen können neben jeder Art von organischen lumineszierenden Substanzen beispielsweise die folgenden Verbindungen genannt werden: mit Ag dotiertes Zinksulfid ZnS:Ag, Zinksilikat, SiC, ZnS, CdS, welches mit Cu oder Mn aktiviert ist, ZnS/CdS:Ag; ZnS:Cu, ZnS:Tb; ZnS:Al; ZnS:TbF₃; ZnS:Eu; ZnS:EuF₃; Y₂O₂S:Eu; Y₂O₃:Eu; Y₂O₃:Tb; YVO₄:Eu; YVO₄:Sm; YVO₄:Dy; LaPO₄:Eu; LaPO₄:Ce; LaPO₄:Ce,Tb; Zn₂SiO₄:Mn; CaWO₄; (Zn,Mg)F₂:Mn; MgSiO₃:Mn; ZnO:Zn; Gd₂O₂S:Tb; Y₂O₂S:Tb; La₂O₂S:Tb; BaFCl:Eu; LaOBr:Tb; Mg-Wolframat; (Zn,Be)-Silikat:Mn; Cd-Borat:Mn; [Ca₁₀(PO₄)₆F, Cl:Sb, Mn]; (SrMg)₂P₂O₇:Eu; Sr₂P₂O₇:Sn; Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu; Y₂SiO₅:Ce, Tb; Y(P,V)O₄:Eu; BaMg₂Al₁₀O₂₇:Eu oder MgAl₁₁O₁₉:Ce,Tb. Diese Aufzählung ist lediglich beispielhaft und daher nicht abschließend zu verstehen,.

Magnetpartikel, deren mittlere Teilchendurchmesser den mittleren Teilchendurchmesser der Kerne der Kern/Mantel-Partikel nicht überschreiten, lassen sich ebenso in die Kerne der Kern/Mantel-Partikel einarbeiten. Das ist insbesondere dann gut möglich, wenn ein organisches Polymer als Kernmaterial verwendet wird.

Prinzipiell sind hierfür alle Magnetpartikel geeignet, welche aus magnetisierbaren Materialien bestehen oder magnetisierbare Materialien als Kern, Beschichtung oder Dotierung enthalten. Als magnetisierbare Materialien können hierbei alle bekannten Materialien wie magnetisierbare Metalle, magnetisierbare Metalllegierungen oder Metalloxide und -oxidhydrate, wie beispielsweise γ -Fe₂O₃ oder FeOOH, eingesetzt werden. Deren Anwend-

barkeit wird lediglich durch die mittlere Partikelgröße bestimmt, welche nicht größer sein darf als die mittlere Teilchengröße der Kerne. Ihre Form ist dabei nicht wesentlich, insbesondere können auch nadelförmige Magnetpartikel eingearbeitet werden.

5

Als Kontrastmittel sollen im Sinne der Erfindung auch faser- oder partikel- förmige Zusatzstoffe angesehen werden, die im wesentlichen transparent und farblos sind. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Partikel oder Fasern aus Kunststoffen, Glas oder anderen festen, transparenten, vom Kernmaterial verschiedenen Materialien, die in das Kernmaterial einge-
10 bracht werden um die mechanische Festigkeit der Kern/Mantel-Partikel zu erhöhen.

15

Für das polymere Mantelmaterial eignen sich, wie für das Kernmaterial, im Prinzip Polymere der bereits oben genannten Klassen, sofern sie so ausge- wählt bzw. aufgebaut sind, dass sie der für die Mantelpolymeren gegeb- enen Spezifikation entsprechen. Das bedeutet, dass das Mantelmaterial eine Brechzahl aufweisen muss, die von der Brechzahl des Kernmaterials ver-
20 schieden ist. Dadurch ist festgelegt, dass Kern und Mantel nicht gleichzeitig aus demselben Material bestehen dürfen. Es ist dabei nicht wesentlich, ob der Kern oder der Mantel die höhere Brechzahl aufweisen. Vorteilhaft ist es jedoch, wenn der Kern aus einem Material mit einer höheren Brechzahl besteht als der des Mantelmaterials.

25

Zur Erzielung eines deutlichen optisch variablen Effekts hat es sich heraus- gestellt, dass der Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kern- und Mantelmaterials mindestens 0,01 und insbesondere mindestens 0,1 betra-
gen sollte.

30

Für die Erzielung ansprechender optischer Effekte und im Hinblick auf die weitere Verarbeitung des Sicherheitspapiers gemäß der vorliegenden Erfindung ist es ebenso von Vorteil, wenn das Mantelmaterial verfilmbar ist.

Das heißt, dass das Mantelmaterial auf eine Temperatur erhitzt werden kann, bei welcher der Mantel fließfähig ist. Dabei wird der Mantel erweicht, visko-elastisch plastifiziert oder verflüssigt. Das Mantelmaterial weist dabei eine Fließtemperatur auf, welche deutlich geringer ist als die Fließtemperatur des Kernmaterials.

5

Die Fließfähigkeit des Mantelmaterials kann durch die Einwirkung von erhöhtem Druck allein, aber auch durch die Einwirkung von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur erzielt werden.

10 In der einfachsten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Mantelmaterial bereits während des üblichen Papierherstellungsprozesses durch die Einwirkung von Druck oder Druck und Temperatur derart erweicht, dass es verfilmbar wird.

15 In einer weiteren Ausführungsform wird das Mantelmaterial erst in einem dem Papierherstellungsprozess nachfolgenden Verfahrensschritt durch Druck- oder Druck- und Wärmeeinwirkung in einem Press- und/oder Prägeverfahren so erweicht, dass es verfilmbar wird.

20 Es ist aber ebenso vorteilhaft, wenn das Mantelmaterial während des üblichen Papierherstellungsprozesses bereits durch Anwendung von Druck oder Druck und Temperatur erweicht wird, wobei der Grad der Erweichung durch nachfolgende Press- und/oder Prägeprozesse noch erhöht und damit die Verfilmbarkeit des Materials verbessert werden kann.

25

Polymere, die den Spezifikationen für das Mantelmaterial genügen, finden sich ebenfalls in den Gruppen der Polymerisate und Copolymerisate von polymerisierbaren ungesättigten Monomeren, als auch der Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. der hochmolekularen aliphatischen, aliphatisch/ aromatischen oder vollaromatischen Polyester und Polyamide.

30

Unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen für die Eigenschaften der Mantelpolymeren sind für ihre Herstellung im Prinzip ausgewählte Bausteine aus allen Gruppen organischer Filmbildner geeignet.

- 5 Einige weitere Beispiele mögen die breite Palette der für die Herstellung der Mantel geeigneten Polymeren veranschaulichen.

Soll der Mantel eine vergleichsweise niedrige Brechzahl aufweisen, so eignen sich beispielsweise Polymerisate wie Polyethylen, Polypropylen,
10 Polyethylenoxid, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutadien, Polymethylmethacrylat, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyester, Polyamide, Polyepoxide, Polyurethan, Kautschuk, Polyacrylnitril und Polyisopren sowie deren Copolymere.

15 Soll der Mantel eine vergleichsweise hohe Brechzahl aufweisen, so eignen sich für den Mantel beispielsweise Polymerisate mit vorzugsweise aromatischer Grundstruktur wie Polystyrol, Polystyrol-Copolymerisate wie z. B. SAN, aromatisch-aliphatische Polyester und Polyamide, aromatische Polysulfone und Polyketone, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, sowie bei
20 geeigneter Auswahl eines hochbrechenden Kernmaterials auch Polyacrylnitril oder Polyurethan.

Es können als Mantelmaterial auch elastisch deformierbare Polymere wie beispielsweise verschiedene Polyurethane, niedermolekulare Polyester,
25 Silikone, polyether- oder polyestermodifizierte Silikone eingesetzt werden.

Wie die Kerne, können auch die Mäntel der Kern/Mantel-Partikel ein Kontrastmittel enthalten. Dabei kommen im wesentlichen alle Kontrastmittel in Frage, die bereits vorab für die Aufnahme in die Kerne der Kern/Mantel-
30 Partikel beschrieben wurden. Im Gegensatz zur Aufnahme der Kontrastmittel in die Kerne unterliegen die partikulären Kontrastmittel beim Einbau in die Mäntel jedoch keiner wesentlichen Größenbeschränkung. Vielmehr

lassen sich in die Mäntel der Kern/Mantel-Partikel auch feste, partikuläre Kontrastmittel einarbeiten, deren Teilchengrößen deutlich größer sind als die mittleren Teilchendurchmesser der Kern/Mantel-Partikel selbst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eingesetzten Mantelmaterialien eine deutliche „Klebneigung“ in Bezug auf Fremdpartikel aufweisen. Auch bei der Einarbeitung in die Mäntel der Kern/Mantel-Partikel ist die Form der eingesetzten unlöslichen Kontrastmittel nicht beschränkt, vielmehr können Kontrastmittel in jeder geeigneten Form eingesetzt werden.

10 Zusätzlich zu den Kontrastmitteln lassen sich in die Mäntel der Kern/Mantel-Partikel auch Hilfsstoffe und Additive einbauen, die nicht partikulärer Natur sind, beispielsweise Fließverbesserer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren und dergleichen.

15 Die Kerne der erfindungsgemäß verwendeten Kern/Mantel-Partikel sind mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden. Das bedeutet, dass die Kerne so modifiziert werden, dass eine Anbindung des Mantels über chemische Bindungen, nicht jedoch durch bloße Anlagerung, erfolgt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um kovalente Bindungen. In bestimmten Fällen ist aber auch eine elektrostatische Bindung des Mantels an den Kern ausreichend.

Bei der Zwischenschicht handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung um eine polymere Zwischenschicht, beispielsweise eine Schicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere. Dabei kann die Vernetzung der Zwischenschicht über freie Radikale, beispielsweise induziert durch UV-Bestrahlung, oder vorzugsweise über di- bzw. oligofunktionelle Monomere erfolgen. Bevorzugte Zwischenschichten dieser Ausführungsform enthalten 0,01 bis 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-%, di- bzw. oligofunktionelle Monomere. Bevorzugte di- bzw. oligofunktionelle Monomere sind insbesondere Isopren und Allylmethacrylat (ALMA). Eine solche Zwischenschicht vernetzter oder zumindest

teilweise vernetzter Polymere hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von kleiner als 1 nm bis 20 nm. Fällt die Zwischenschicht dicker aus, so wird die Brechzahl dieser Schicht so gewählt, dass sie entweder der Brechzahl des Kernmaterials oder der Brechzahl des Mantelmaterials entspricht.

5 Werden als Zwischenschicht Copolymere eingesetzt, die, wie oben beschrieben, ein vernetzbares Monomer enthalten, so bereitet es dem Fachmann keinerlei Probleme, entsprechende copolymerisierbare Monomere geeignet auszuwählen. Beispielsweise können entsprechende copolymerisierbare Monomere aus einem sogenannten Q-e-Schema ausgewählt werden (vgl. Lehrbücher der Makromolekularen Chemie). So können mit ALMA vorzugsweise Monomere, wie Methylmethacrylat und Acrylsäuremethylester polymerisiert werden.

15 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Mantelpolymere direkt über eine entsprechende Funktionalisierung des Kernes an den Kern aufgepfropft. Die Oberflächenfunktionalisierung des Kernes bildet dabei die oben erwähnte Zwischenschicht. Die Art der Oberflächenfunktionalisierung richtet sich dabei hauptsächlich nach dem Material des Kernes. Siliziumdioxid-Oberflächen können beispielsweise mit Silanen, die entsprechend reaktive Endgruppen tragen, wie Epoxyfunktionen oder freie Doppelbindungen, geeignet modifiziert werden. Andere Oberflächenfunktionalisierungen, beispielsweise für Metalloxide, können mit Titanaten oder Aluminiumorganen erfolgen, die jeweils organische Seitenketten mit entsprechenden Funktionen enthalten.

20 Bei polymeren Kernen kann zur Oberflächenmodifizierung beispielsweise ein am Aromaten funktionalisiertes Styrol, wie Bromstyrol, eingesetzt werden. Über diese Funktionalisierung kann dann das Aufwachsen der Mantelpolymeren erreicht werden. Insbesondere kann die Zwischenschicht auch über ionische Wechselwirkungen oder Komplexbindungen eine Haftung

25

30

tung des Mantels am Kern bewirken.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Mantel der Kern/Mantel-Partikel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren, die bevorzugt über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepfropft sind.

5

Dabei kann der Mantel entweder aus thermoplastischen oder aus elastomeren Polymeren bestehen. Da der Mantel die Materialeigenschaften und Verarbeitungsbedingungen der Kern-Mantel-Partikel im wesentlichen bestimmt, wird der Fachmann das Mantelmaterial entsprechend üblicher Überlegungen in der Polymertechnologie auswählen.

10

Die Zwischenschicht in den erfindungsgemäß eingesetzten Kern/Mantel-Partikeln garantiert eine Stabilität der Kern/Mantel-Partikel gegenüber dem Einfluss von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, die dafür sorgt, dass unter diesen Bedingungen keine Phasenseparation von Kern und Mantel auftritt. Im Gegensatz dazu kann die Struktur von Kern/Mantel-Partikeln, deren Mantel lediglich an dem Kern angelagert ist, bei der Einwirkung von erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur nicht beibehalten werden. Insbesondere Druckausübung wird in diesem Falle dazu führen, dass das Mantelmaterial vom Kernmaterial separiert wird und dadurch der vorher durch die unterschiedlichen Brechzahlen von Kern und Mantel erzielbare optische Effekt aufgehoben wird.

15

20

Das Gewicht des Mantels in den erfindungsgemäß eingesetzten Kern/Mantel-Partikeln ist gleich oder größer als das Gewicht des Kerns.

25

Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 1:1 bis 1:5, besonders bevorzugt im Bereich von kleiner 1:1 bis 1:3 und insbesondere im Bereich von 1:1,1 bis 2:3. Dieses Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung.

30

Nur über einen ausreichend großen Gewichtsanteil des Mantels und der großen Anzahl der damit vorhandenen Polymerketten ist es möglich, dass die Kern/Mantel-Partikel im Papierherstellungsprozess auch bei insgesamt

geringen Partikelgrößen an den faserförmigen Papierrohstoffen festgehalten werden können und nicht durch das Sieb aus dem Papierbrei entfernt werden.

5 Des weiteren ist der vergleichsweise hohe Gewichtsanteil des Mantels die Voraussetzung dafür, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Kern/Mantel-Partikel sich beim Trocknen und Glätten des Papiersubstrates in einer weitestgehend regelmäßigen Struktur anordnen können, da das polymere Mantelmaterial zumeist unter den üblichen Herstellungsbedingungen des Papiers bereits bis zu einem gewissen Grade erweicht und
10 innerhalb der Faserstruktur des Papiers zumindest teilweise verfilmt wird.

Da die Kern/Mantel-Partikel dem Papierrohstoff nur in einer begrenzten Menge beigemischt werden können, würde dagegen ein geringerer
15 Gewichtsanteil des Mantels überhaupt nicht zur Ausbildung einer Filmphase führen.

Kern/Mantel-Partikel, die für das Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, lassen sich beispielsweise gemäß den in der WO
20 03/025035 ausgeführten Beispielen herstellen.

Die vorab beschriebenen Kern/Mantel-Partikel sind in dem Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung in einer ersten Ausführungsform in dem cellulosehaltigen Substrat enthalten.
25

Zu diesem Zwecke werden die Kern/Mantel-Partikel, bevorzugt in Form einer wässrigen Dispersion, den üblichen Ausgangsstoffen zugemischt. Wie bereits vorab beschrieben, umfassen diese den cellulosehaltigen Papiergrundstoff sowie die verschiedenen Zusatzstoffe. Diese werden je
30 nach den gewünschten Papiereigenschaften vom Papierhersteller fachgemäß ausgewählt und sind nur insofern limitiert, als dass sie mit den oben genannten Kern/Mantel-Partikeln keine chemischen Reaktionen eingehen

dürfen, die die optischen Eigenschaften der Kern/Mantel-Partikel verändern.

5 Wie bereits vorab beschrieben, können dem aus den Ausgangsstoffen erzeugten Papierbrei auch bereits Zusatzstoffe beigemischt werden, die im fertigen Sicherheitspapier zur Ausbildung eigenständiger Sicherheitsmerkmale geeignet sind, beispielsweise Planchetten, Fasern aus unterschiedlichen Materialien, photolumineszierende Fasern, photolumineszierende Partikel wie z. B. fluoreszierende Starlets, oder auch mit Hilfe spezieller
10 Lichtquellen detektierbare oder spezifische chemische Reaktionen zeigende chemische Zusatzstoffe. In gleicher Weise können magnetische oder elektrisch leitfähige Stoffe enthalten sein.

15 Die erfindungsgemäß eingesetzten Kern/Mantel-Partikel verleihen dem Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung einen optisch variablen Charakter.

20 Innerhalb der Papiermasse bilden die Kerne offensichtlich zumindest teilweise regelmäßige Strukturen aus, die ein Beugungsgitter bilden, das Interferenzerscheinungen hervorruft.

25 Es ist nicht abschließend geklärt, jedoch wird vermutet, dass bereits die Einwirkung von Druck und Temperatur unter den üblichen Bedingungen in der Papiermaschine ausreicht, um den Mantel der Kern/Mantel-Partikel soweit zu erweichen, dass das Mantelmaterial zumindest partiell im Papier eine Matrix ausbildet, in der sich die Kerne regelmäßig anordnen können. Hierbei können sich dreidimensionale Strukturen bilden, die eine Fernordnung der Kerne erreicht, die zumindest domänenweise annähernd einer kubisch-flächenzentrierten dichten Kugelpackung entspricht. Die regelmäßig angeordneten Kerne bilden dabei ein Beugungsgitter, an dem Reflexion, Interferenz und Streuung des eingestrahnten oder einfallenden
30 Lichtes gleichzeitig stattfinden. Das erzielbare optische Erscheinungsbild

wird dabei auch maßgeblich vom Brechzahlunterschied der Kern- und Mantelmaterialien sowie vom Teilchendurchmesser der Kerne bestimmt. Es versteht sich von selbst, dass der Unterschied in den Brechzahlen von Kern und Mantel so groß wie möglich sein sollte, da dadurch die beeindruckendsten optisch variablen Effekte im Sicherheitspapier erhalten werden können. Diese erzielt man beispielsweise bei der Auswahl von Polystyrol als Kernpolymer und Polyethylacrylat als Mantelpolymer, wodurch eine Brechzahldifferenz von 0,12 erhalten wird. Es sind jedoch auch Materialkombinationen geeignet, deren Brechzahldifferenz geringer ist. Diese führen zu opaleszierenden Effekten, die ebenfalls optisch variabel sind.

Unter optisch variablen Effekten werden solche verstanden, die unter verschiedenen Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkeln zu einem unterschiedlichen visuell wahrnehmbaren Farb- und/oder Helligkeitseindruck führen. Bei unterschiedlichen Farbeindrücken wird diese Eigenschaft als Farbflop bezeichnet. Diese verleihen dem Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung nicht kopierbare Farb- und Glanzeindrücke, welche mit dem bloßen Auge gut wahrnehmbar sind.

Dabei können die optisch variablen Farbeindrücke als Wechselspiel von zwei oder mehreren klar unterscheidbaren diskreten Farben oder als Farbverlauf zwischen verschiedenen Farbendstufen wahrgenommen werden. Beide Effekte können vom menschlichen Auge gut wahrgenommen werden, lassen sich jedoch in handelsüblichen Farbkopierern nicht kopieren, zumal diese Effekte bei Anwesenheit der Kern/Mantel-Partikel im cellulosehaltigen Substrat des Sicherheitspapiers zwar gut sichtbar, aber nicht aufdringlich sind.

Durch die Zugabe von Kern/Mantel-Partikeln verschiedener Größe und Zusammensetzung kann die optisch variable Farbgebung von Sicherheitspapier auf einfache Weise gelenkt werden, beispielsweise, wenn für Bank-

noten verschiedene Färbungen für verschiedene Stückelungen gewünscht sind, ohne dass die Papierherstellung in anderen Komponenten oder Verfahrensschritten geändert werden muss.

5 Bedingt durch die üblichen Papierdicken, die mit üblichen Papierherstellungsverfahren erzeugt werden, weist das Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung einen gewissen Grad an Transparenz auf. Dadurch lässt sich eine Besonderheit des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers gut beobachten. Dieses weist nämlich im Auflicht und im Durchlicht zueinander
10 ander komplementäre optisch variable Farben auf. Das bedeutet, dass beispielsweise ein in der Aufsicht wahrgenommener Farbflop von violett nach blaugrün verbunden ist mit einem komplementären Farbflop von gelbgrün nach orange in der Durchsicht.

15 Die optisch variablen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers lassen sich auch nachträglich noch verstärken, beispielsweise durch eine nachträgliche Druck- oder Temperatur- und Druckbehandlung. Insbesondere durch teilflächige Press- und/oder Prägevorgänge lassen sich damit an vorbestimmten Stellen des Sicherheitspapiers gezielte
20 Effekte erzeugen. So sind zum Beispiel die im Papier befindlichen echten Wasserzeichen dadurch gekennzeichnet, dass an diesen Stellen die Papierschicht besonders dünn ist. Befinden sich nun Kern/Mantel-Partikel in der Papiermasse, so kann durch einen gezielten Prägevorgang an der Stelle des Wasserzeichens dieses besonders transparent und gleichzeitig
25 optisch variabel hervorgehoben werden. Gleichzeitig lassen sich an den so hervorgehobenen Stellen die komplementären Farbflops in der Durchsicht besonders gut beobachten. Das Wasserzeichen als beliebtes Sicherheitsmerkmal in Papier und papierartigen Erzeugnissen wird dadurch sowohl
30 optisch als auch sicherheitstechnisch stark hervorgehoben und aufgewertet.

Gleichzeitig wird durch die Zugabe der Kern/Mantel-Partikel zum erfindungsgemäßen Sicherheitspapier eine erhöhte mechanische Festigkeit des Papiers, insbesondere eine erhöhte Reißfestigkeit sowie verbesserte wasserabweisende Eigenschaften des Sicherheitspapiers erzielt. Die Porosität des Sicherheitspapiers verringert sich ebenfalls, wodurch eine verminderte Verschmutzungsneigung festgestellt werden kann. Ebenso verbessern sich die taktilen Eigenschaften des Sicherheitspapiers gemäß der vorliegenden Erfindung. Durch die Zugabe der Kern/Mantel-Partikel erhält es einen so genannten „Soft-Touch“, d.h. dass sich die Oberfläche des Sicherheitspapiers sehr geschmeidig und glatt, aber nicht rein papierartig anfühlt. Je nach Menge der zugesetzten Kern/Mantel-Partikel können dadurch taktile Oberflächeneigenschaften erhalten werden, die weder reinem Papier noch reiner Polymerfolie zugeordnet werden können und die Oberflächeneigenschaften beider Materialien in sich vereinen. Die Zugabemenge an Kern/Mantel-Partikeln bestimmt auch den Grad der „Folienartigkeit“ des Papiers, d.h. bei erhöhter Zugabemenge nehmen die sicht- und fühlbaren Papiereigenschaften ab und die sicht- und fühlbaren Folieneigenschaften zu.

In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Kern/Mantel-Partikel auf dem cellulosehaltigen Substrat enthalten. Dies kann durch das Einbringen einer vorzugsweise wässrigen Dispersion von Kern/Mantel-Partikeln in die übliche Leimungsschicht, durch das Aufbringen einer Dispersion von Kern/Mantel-Partikeln an Stelle der üblichen Leimungsschicht oder durch das Aufbringen einer Dispersion von Kern/Mantel-Partikeln auf eine vorab aufgebrachte Leimungsschicht erfolgen. Die Auftragung dieser Schichten kann sowohl vollflächig als auch teilflächig auf dem cellulosehaltigen Substrat erfolgen, so dass eine gezielte Steuerung der Flächen möglich ist, auf denen der durch die Kern/Mantel-Partikel erzielte optisch variable Effekt sichtbar ist.

5 Sofern eine Leimungsschicht vorliegt, kann diese, unabhängig davon, ob sich die Kern/Mantel-Partikel darin befinden oder nicht, alle auch sonst in der Papierherstellung üblichen Inhaltsstoffe wie Pigmente, Bindemittel und dergleichen enthalten, solange diese nicht mit den Kern/Mantel-Partikeln derart reagieren, dass sie deren optische Eigenschaften negativ beeinflussen.

10 Werden die Kern/Mantel-Partikel in die übliche Leimungsschicht eingearbeitet oder an Stelle einer Leimungsschicht auf das fertige cellulosehaltige Substrat aufgebracht, so verschließt diese Schicht zumindest teilweise die auf der Oberfläche des cellulosehaltigen Substrats vorhandenen Poren und dringt dadurch bis zu einem gewissen Grade in das Substrat ein.

15 Wie bereits vorab für das Einbringen der Kern/Mantel-Partikel in die Papiermasse beschrieben, verleihen diese dem erfindungsgemäßen Sicherheitspapier auch dann ein optisch-variables Aussehen, wenn sich die Kern/Mantel-Partikel auf dem cellulosehaltigen Substrat befinden.

20 Der an die übliche Leimung anschließende Glättungsprozess reicht dabei in der Regel aus, um eine regelmäßige Ordnung der Kerne in einer aus dem Mantelmaterial gebildeten Matrix entstehen zu lassen. Auch hier können sich die oben beschriebenen dreidimensionalen Strukturen ausbilden, an denen Reflexion, Interferenz und Streuung des einfallenden Lichtes stattfinden.

25 Da sich diese Strukturen auf einem Papiersubstrat um so besser ausbilden, je weniger porös das cellulosehaltige Substrat ist, ist der sichtbare optisch variable Farbeffekt bei einem bereits vorgeleimten Papier deutlicher ausgeprägt als bei einem Papier, in dem die Kern/Mantel-Partikel in der Leimung oder in einer diese ersetzende Schicht enthalten sind.

30 Je poröser jedoch das cellulosehaltige Substrat ist, um so stärker ist eine Erhöhung der Transparenz dieses Substrates durch Zugabe der Kern/

5 Mantel-Partikel unter Beibehaltung der optisch variablen Eigenschaften zu verzeichnen. Je nach gewünschtem Effekt kann daher der Fachmann variieren, ob er die Kern/Mantel-Partikel bevorzugt in das Papiersubstrat, eine direkt darauf befindliche Schicht oder in eine auf die übliche Leimung folgende Beschichtung einbringt.

10 In allen Fällen kann der optisch variable Effekt jedoch durch eine gezielte anschließende Druck- oder Temperatur- und Druckbehandlung noch ganz- oder teilflächig verstärkt werden.

15 Die oben bereits getroffenen Aussagen hinsichtlich der mechanischen und taktilen Eigenschaften des Sicherheitspapiers gemäß der vorliegenden Erfindung treffen auch dann zu, wenn sich die Kern/Mantel-Partikel auf dem cellulosehaltigen Substrat befinden.

20 Selbstverständlich können die Kern/Mantel-Partikel aber auch sowohl in dem cellulosehaltigen Substrat als auch auf diesem enthalten sein. Dadurch werden die optisch variablen Eigenschaften des Sicherheitspapiers ebenso wie seine Folienartigkeit verstärkt.

25 Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers besteht darin, dass es zusätzlich zu den Kern/Mantel-Partikeln und den damit verbundenen Effekten alle üblichen Sicherheitsmerkmale enthalten kann, die gewöhnlicherweise in Sicherheitspapieren verwendet werden.

30 Dabei handelt es sich nicht nur um die oben bereits beschriebenen Sicherheitsmerkmale wie fluoreszierende Partikel oder Fasern, Planchetten, Wasserzeichen oder dergleichen, die bereits in der Papiermasse enthalten sein können, sondern beispielsweise auch um Sicherheitsmerkmale, die nach Abschluss der Papierherstellung auf oder in das Sicherheitspapier auf- oder eingebracht werden, wie Sicherheitsfäden, Fluoreszenzfarbstoffe, Infrarot- oder UV-aktive Farbstoffe, magnetische

Partikel, elektrisch leitfähige Partikel, optisch variable Pigmente, optisch variable Schichten, optisch variable Drucke, flüssigkristalline Beschichtungen, Hologramme, Kinegramme, RFID-Elemente, Lasermarkierungen, chemische Zusatzstoffe, die unter Beleuchtung bei bestimmten Wellenlängen oder bei Manipulation sichtbar werden, Mikrotex te, Guillochen und dergleichen.

Diese Sicherheitsmerkmale sind entweder sichtbar oder können mit Hilfsmitteln sichtbar gemacht werden und/oder sind maschinenlesbar.

Bevorzugt ist daher eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der das Sicherheitspapier neben den Kern/Mantel-Partikeln noch zusätzlich mindestens ein weiteres Sicherheitsmerkmal, insbesondere eines der vorab beschriebenen Sicherheitsmerkmale, aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines optisch variablen Sicherheitspapiers, wobei Kern/Mantel-Partikel, deren Kern im wesentlichen fest und formstabil ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht des Mantels gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, in eine wässrige Papierpulpe eingebracht und anschließend gemeinsam mit den üblichen Papierrohstoffen zu einem Papierbogen verarbeitet werden.

Die Kern/Mantel-Partikel werden dabei gewöhnlich in einer Menge von etwa 0,01 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht des Papiers, in die Papierpulpe eingebracht.

Wie bereits vorab beschrieben, kann mit der Einsatzmenge an Kern/Mantel-Partikeln der Grad der „Folienartigkeit“ des Papiers ebenso gesteuert

werden wie dessen Oberflächeneigenschaften sowie das optisch variable Aussehen.

5 Die Kern/Mantel-Partikel können sowohl in fester Form als auch in Dispersion in die wässrige Papierpulpe eingebracht werden. Bevorzugt erfolgt die Zugabe in Form einer überwiegend wässrigen Dispersion von Kern/Mantel-Partikeln. Neben Wasser kann die Dispersion gegebenenfalls auch verschiedene als Lösemittel gebräuchliche Alkohole enthalten.

10 Das Papierherstellungsverfahren läuft anschließend unter Beibehaltung der üblichen Verfahrensschritte ab. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn das Papierherstellungsverfahren selbst oder mindestens einer der anschließenden Verfahrensschritte mit einer Druck- oder Temperatur- und Druckbehandlung des Papiers einhergeht, da sich dadurch die optisch variablen Eigenschaften des Papiers besonders gut einstellen bzw. verstärken lassen.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines optisch variablen Sicherheitspapiers, wobei eine überwiegend wässrige Dispersion aus Kern/Mantel-Partikeln, deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht des Mantels gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, mindestens auf einen Teil der Oberfläche eines ungeleimten oder geleimten Papiers aufgebracht und anschließend getrocknet wird.

20 Dabei beträgt der Anteil der Kern/Mantel-Partikel in der wässrigen Dispersion 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.% und insbesondere 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Dispersion.

Die Auftragung der Dispersion auf die Oberfläche des geleimten oder ungeleimten Papiers kann voll- oder teilflächig erfolgen, je nachdem, an welcher Stelle des Papiers ein optisch variables Erscheinungsbild gewünscht ist.

5

Geeignet sind hierfür alle üblichen Auftragstechniken wie beispielsweise die verschiedenen Druckverfahren, Beschichtungs- und Streichverfahren, Spritzverfahren etc.

10

Zu diesem Zwecke können die wässrigen Dispersionen auch mit allen geeigneten und üblicherweise für Auftragsverfahren verwendeten Löse- mitteln, Bindemitteln oder Hilfsstoffen gemischt werden, so lange letztere die optischen Eigenschaften der Kern/Mantel-Partikel nicht negativ beein- flussen.

15

Unabhängig davon, ob die Kern/Mantel-Partikel sich in oder auf dem cellulosehaltigen Substrat befinden, kann eine nachträgliche Druckbe- handlung bzw. Druck- und Temperaturbehandlung die optisch variablen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers hervorheben, die folienartige Ausbildung der Paperoberfläche verstärken oder die Transparenz des die Kern/Mantel-Partikel enthaltenden Substrats erhöhen. Ein solcher nachträglicher Prozeß kann beispielsweise eine Glättungs-, Press- und/oder Prägebehandlung sein, welche voll- oder teilflächig auf dem die Kern/Mantel-Partikel enthaltenden Substrat ausgeführt wird.

20

25

Besonders wirkungsvoll sind hier Prägungen, die zu einer hohen Trans- parenz und einem besonders gut sichtbaren optisch variablen Effekt an der geprägten Stelle führen.

30

Eine solche Nachbehandlung durch Druck oder Temperatur und Druck kann unmittelbar anschließend an die Papierherstellung erfolgen. Dabei kann das cellulosehaltige Substrat bereits weitere Sicherheitsmerkmale wie

Wasserzeichen, Planchetten, Fasern etc enthalten. Anschließend lassen sich auf dem cellulosehaltigen Substrat noch weitere Sicherheitsmerkmale, wie beispielsweise Sicherheitsfäden, Fluoreszenzfarbstoffe, Infrarot- oder UV-aktive Farbstoffe, magnetische Partikel, elektrisch leitfähige Partikel, optisch variable Pigmente, optisch variable Schichten, optisch variable Drucke, flüssigkristalline Beschichtungen, Hologramme, Kinogramme, RFID-Elemente, Lasermarkierungen, chemische Zusatzstoffe, die unter Beleuchtung bei bestimmten Wellenlängen oder bei Manipulation sichtbar werden, Mikrotex te, Guillochen und dergleichen in geeigneter Form auf- und/oder einbringen. Dies findet vorzugsweise an den Stellen des Substrates statt, an denen vorher nur die übliche, nicht jedoch eine nachträglich Druckbehandlung stattgefunden hat.

Es ist jedoch ebenso vorteilhaft, zunächst weitere Sicherheitselemente auf oder in die cellulosehaltigen und Kern/Mantel-Partikel enthaltenden Substrate zu bringen, bevor eine nachträgliche verstärkende Druck- oder Temperatur- und Druckbehandlung stattfindet. Hier kann die nachfolgende Druckbehandlung nicht nur teilflächig sondern sogar vollflächig erfolgen, wobei es quasi zu einer „Versiegelung“ der anderen Sicherheitsmerkmale kommt, da sich je nach Anteil der Kern/Mantel-Partikel im cellulosehaltigen Substrat eine folienartige Oberfläche ausbilden kann, was je nach dem gewünschten Sicherheitserzeugnis vorteilhaft sein kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen optisch variablen Sicherheitspapiers zur Herstellung von Wertdokumenten aller Art, beispielsweise zur Herstellung von Banknoten, Pässen, Ausweisdokumenten, Aktien, Anleihen, Urkunden, Schecks, Gutscheinen, Eintrittskarten, Fahrscheinen und dergleichen. Im Prinzip können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers alle Wertdokumente hergestellt werden, die traditionell aus Papier oder mit Papier verbundenen Materialien (z.B. Laminaten) hergestellt werden, aber auch solche Wertdokumente, die traditionell aus Kunststoffen

gefertigt werden, beispielsweise ID-Cards, Zutrittsberechtigtdokumente aller Art und dergleichen.

5 Wertdokumente, insbesondere die oben beschriebenen, die unter Verwendung des Sicherheitspapiers gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt sind, sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

10 Das Sicherheitspapier gemäß der vorliegenden Erfindung weist einen sowohl in der Aufsicht als auch in der Durchsicht optisch variablen Charakter sowie eine hohe mechanische Festigkeit, Reißfestigkeit und wasserabweisende Eigenschaften auf und ist unempfindlich für schnelle Verschmutzung. Es verfügt über eine Oberfläche, die sich taktil von einer reinen Papieroberfläche durch einen besonders glatten, weichen Griff (Soft Touch) unterscheidet.

20 Durch Variation von Zusammensetzung und Größe der zugesetzten Kern/Mantel-Partikel lassen sich die optisch variablen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers in Farbgebung und Intensität gezielt steuern. Die Menge des zugesetzten Kern/Mantel-Partikel beeinflusst dagegen nicht nur die mechanischen und taktilen Eigenschaften des Sicherheitspapiers, sondern auch den Grad der erzielbaren folienartigen Eigenschaften. Des weiteren lassen sich die optisch variablen Eigenschaften sowie die Transparenz des Sicherheitspapiers durch eine nachträgliche Druck- oder Temperatur- und Druckbehandlung gezielt hervorheben.

30 Ebenso ist eine problemlose Integration des erfindungsgemäßen Herstellungsprozesses in den üblichen Papierherstellungsprozess möglich. Außerdem kann das erfindungsgemäße Sicherheitspapier zusätzlich mit allen üblichen weiteren Sicherheitsmerkmalen versehen werden, die für Sicherheitserzeugnisse allgemein gebräuchlich sind.

Das vorliegende erfindungsgemäße Sicherheitspapier eignet sich damit hervorragend zur einfachen Herstellung der verschiedensten Wertdokumente und verleiht diesen sowohl ein nicht kopierbares optisches Erscheinungsbild als auch herausragende mechanische Eigenschaften. Es ist daher mit gutem Erfolg sowohl für Hochsicherheitsprodukte als auch für das mittlere Sicherheitssegment einsetzbar.

10

15

20

25

30

Patentansprüche:

- 5 1. Optisch variables Sicherheitspapier zur Herstellung von Wertdokumenten, umfassend ein flächiges cellulosehaltiges Substrat, welches Kern/Mantel-Partikel enthält, deren Kern im wesentlichen fest und formstabil ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht des Mantels
10 gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht.
- 15 2. Sicherheitspapier gemäß Anspruch 1, wobei die Kern/Mantel-Partikel in und/oder auf dem cellulosehaltigen Substrat enthalten sind.
- 20 3. Sicherheitspapier gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das cellulosehaltige Substrat ein Sicherheitspapier ist, welches überwiegend Cellulose aus Pflanzenfasern und/oder Hadern enthält.
- 25 4. Sicherheitspapier gemäß Anspruch 3, enthaltend Cellulosefasern aus Baumwolle.
- 30 5. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das cellulosehaltige Substrat ein ungeleimtes Papier ist.
6. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das cellulosehaltige Substrat ein geleimtes Papier ist.
7. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Mantel der Kern/Mantel-Partikel aus einem Material

besteht, welches durch Erhöhung von Druck oder von Druck und Temperatur fließfähig wird.

- 5 8. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Kern der Kern/Mantel-Partikel ganz oder überwiegend aus einem organischen polymeren Material besteht, welches entweder nicht oder bei einer Temperatur oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials fließfähig ist.
- 10 9. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Kern der Kern/Mantel-Partikel ganz oder überwiegend aus einem anorganischen Material besteht.
- 15 10. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials mindestens 0,01 beträgt.
- 20 11. Sicherheitspapier gemäß Anspruch 10, wobei der Unterschied zwischen den Brechzahlen mindestens 0,1 beträgt.
- 25 12. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, wobei in den Kern-Mantel-Partikeln der Kern mit dem Mantel über eine polymere Zwischenschicht oder über eine Oberflächenfunktionalisierung des Kerns verbunden ist.
- 30 13. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Kern und/oder der Mantel der Kern/Mantel-Partikel zusätzlich ein Kontrastmittel enthält.
14. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Kern/Mantel-Partikel Teilchendurchmesser von 50 bis 800 nm aufweisen.

15. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Kern/Mantel-Partikel ein Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 1:1 bis 1:5 aufweisen.
- 5
16. Sicherheitspapier gemäß Anspruch 15, wobei das Gewicht des Mantels der Kern/Mantel-Partikel größer ist als das Gewicht des Kerns.
- 10
17. Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, welches zusätzlich zu den Kern/Mantel-Partikeln mindestens ein weiteres Sicherheitsmerkmal aufweist.
- 15
18. Sicherheitspapier gemäß Anspruch 17, wobei das zusätzliche Sicherheitsmerkmal in der Papiermasse enthalten ist und/oder auf und/oder in das fertige Papier auf- oder eingebracht ist.
- 20
19. Sicherheitspapier gemäß Anspruch 18, wobei es sich bei den zusätzlichen Sicherheitsmerkmalen um Wasserzeichen, Planchetten, Fasern, Sicherheitsfäden, Fluoreszenzfarbstoffe, Infrarot- oder UV-aktive Farbstoffe, magnetische Partikel, elektrisch leitfähige Partikel, optisch variable Pigmente, optisch variable Schichten, optisch variable Drucke, flüssigkristalline Beschichtungen, Hologramme, Kinegramme, RFID-Elemente, Lasermarkierungen, chemische Zusatzstoffe, die unter Beleuchtung bei bestimmten Wellenlängen oder bei Manipulation sichtbar werden, Mikrotexen, Guillochen und dergleichen handelt.
- 25
20. Verfahren zu Herstellung eines optisch variablen Sicherheitspapiers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, wobei Kern/Mantel-Partikel, deren Kern im wesentlichen fest und formstabil ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist
- 30

5 und wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht des Mantels gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, in eine wässrige Papierpulpe eingebracht und anschließend gemeinsam mit den üblichen Papierrohstoffen zu einem Papierbogen verarbeitet werden.

10 21. Verfahren gemäß Anspruch 20, wobei die Kern/Mantel-Partikel in einer Menge von 0,1 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht des Papiers, in die Papierpulpe eingebracht werden.

15 22. Verfahren gemäß Anspruch 20 oder 21, wobei die Kern/Mantel-Partikel in einer überwiegend wässrigen Dispersion in die Papierpulpe eingebracht werden.

20 23. Verfahren zu Herstellung eines optisch variablen Sicherheitspapiers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, wobei eine überwiegend wässrige Dispersion aus Kern/Mantel-Partikeln, deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und wobei der Kern mit dem Mantel über eine Zwischenschicht chemisch verbunden ist, das Gewicht des Mantels gleich oder größer ist als das Gewicht des Kerns und ein Unterschied zwischen den Brechzahlen des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht, mindestens auf einen Teil der Oberfläche eines ungeleimten oder geleimten Papiers aufgebracht und anschließend getrocknet wird.

30 24. Verfahren gemäß Anspruch 23, wobei der Anteil der Kern/Mantel-Partikel in der wässrigen Dispersion 0,1 bis 50 Gew.% beträgt.

25. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 24, wobei das die Kern/Mantel-Partikel enthaltende Papier voll- oder teilflächig geglättet, gepresst und/oder geprägt wird.
- 5 26. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 25, wobei das die Kern/Mantel-Partikel enthaltende Papier zuerst mit verschiedenen zusätzlichen Sicherheitsmerkmalen versehen und anschließend geglättet, gepresst und/oder geprägt wird.
- 10 27. Verfahren gemäß Anspruch 26, wobei die zusätzlichen Sicherheitsmerkmale in die Papiermasse und/oder auf und/oder in das fertige Papier auf- oder eingebracht werden.
- 15 28. Verfahren gemäß Anspruch 27, wobei es sich bei den zusätzlichen Sicherheitsmerkmalen um Wasserzeichen, Planchetten, Fasern, Sicherheitsfäden, Fluoreszenzfarbstoffe, Infrarot- oder UV-aktive Farbstoffe, magnetische Partikel, elektrisch leitfähige Partikel, optisch variable Pigmente, optisch variable Schichten, optisch variable Drucke, flüssigkristalline Beschichtungen, Hologramme, 20 Kinegramme, RFID-Elemente, Lasermarkierungen, chemische Zusatzstoffe, die unter Beleuchtung bei bestimmten Wellenlängen oder bei Manipulation sichtbar werden, Mikrotexen, Guillochen und dergleichen handelt.
- 25 29. Verwendung eines optisch variablen Sicherheitspapiers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 zur Herstellung von Wertdokumenten wie Banknoten, Pässen, Ausweisdokumenten, Aktien, Anleihen, Urkunden, Schecks, Gutscheinen, Eintrittskarten, Fahrscheinen und dergleichen.
- 30 30. Wertdokumente wie Banknoten, Pässe, Ausweisdokumente, Aktien, Anleihen, Urkunden, Schecks, Gutscheine, Eintrittskarten, Fahr-

scheine und dergleichen, enthaltend ein Sicherheitspapier gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19.

5

10

15

20

25

30