

(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  
22. Dezember 2011 (22.12.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/157838 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B41M 3/14* (2006.01) *B42D 15/00* (2006.01)  
*B41M 7/00* (2006.01) *B42D 15/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/060163

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. Juni 2011 (17.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
00984/10 18. Juni 2010 (18.06.2010) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **U-NICA TECHNOLOGY AG** [CH/CH]; Industriestrasse 4, CH-7208 Malans (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RITTER, Ulrich** [DE/DE]; Am Dörrwiesenberg 13, 63667 Nidda-Schwickartshausen (DE). **LANGE, Markus** [DE/DE]; Promenade 1, 06231 Bad Dürrenberg (DE). **SCHINDLER, Samuel** [DE/DE]; Hindenburgstrasse 66, 74613 Oehringen (DE).

(74) Anwalt: **DETKEN, Andreas**; Postfach 1772, CH-8027 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR APPLYING FORMULATIONS WHICH CONTAIN BACTERIORHODOPSIN ONTO SUBSTRATES, AND PRODUCTS PRODUCED BY THIS METHOD

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR AUFBRINGUNG VON BACTERIORHODOPSIN-ENTHALTENDEN FORMULIERUNGEN AUF SUBSTRATE UND DURCH DIESES VERFAHREN HERGESTELLTE PRODUKTE

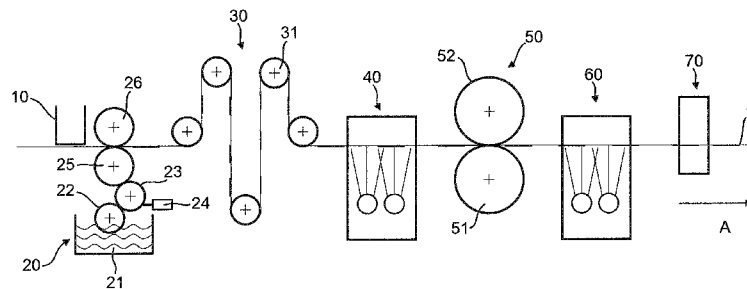
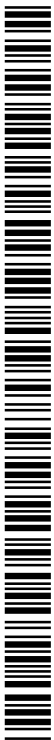


FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a coating in regions on the basis of a formulation which contains bacteriorhodopsin colour-changing pigment in the form of an active colour-change motif on a substrate, and to coatings which are produced using a method of this type and to articles having coatings of this type. Here, the method comprises the following steps: a) printing of the substrate, in the form of a motif, with the formulation which contains bacteriorhodopsin colour-changing pigment; b) partial drying of the printed substrate; c) optionally repetition of steps a) and/or b); d) calendaring of the printed and partially dried substrate; e) complete drying of the coating.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer bereichsweisen Beschichtung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2011/157838 A1

---

auf Basis einer Bacteriorhodopsin-Farbwechselformulierung in Form eines Farbwechsel-aktiven Motivs auf einem Substrat, sowie unter Verwendung eines solchen Verfahrens hergestellte Beschichtungen und Artikel mit solchen Beschichtungen. Das Verfahren umfasst dabei die folgenden Schritte: a) bedrucken des Substrats mit der Bacteriorhodopsin-Farbwechselformulierung in Form eines Motivs; b) teiltrocknen des bedruckten Substrats; c) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte a) und/oder b); d) kalandrieren des bedruckten und teiltrockneten Substrats; e) vollständiges Trocknen der Beschichtung.

## TITEL

5 **Verfahren zur Aufbringung von Bacteriorhodopsin-enthaltenden Formulierungen  
auf Substrate und durch dieses Verfahren hergestellte Produkte**

## TECHNISCHES GEBIET

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur verbesserten Aufbringung von Formulierungen, die Bacteriorhodopsin enthalten, auf Substrate, sowie unter Verwendung  
10 des Verfahrens hergestellte Produkte wie insbesondere Sicherheitsmerkmale und Produktmarkierungen.

## STAND DER TECHNIK

Der lichtinduzierte Farbwechsel des aus dem extremophilen Bakterium Halobacterium  
15 Salinarum gewinnbaren Membranproteins Bacteriorhodopsin (BR) ist wohlbekannt und Gegenstand einer ganzen Reihe von Patenten, so z.B. beschrieben in den Dokumenten und in den darin geschilderten Hintergrunddokumenten EP-A-0 406 850; EP-A-0 487 099; EP-A-0 655 162; EP-A-0 532 029; EP-A-1 171 309; EP-A-1 459 301.

BR zeigt diesen Farbwechsel aber nur in membrangebundener Form, im Zusammenhang  
20 mit BR spricht man von Purpurmembran (PM). In PM gebundenes BR zeigt in einer geeigneten Zubereitung nun einen lichtinduzierbaren Farbwechsel von Violett (im Dunkeln oder nach „Zurücksetzen“ mittels blauem Licht) nach Senfgelb (nach Belichten mit weißem oder grünem Licht). Dieser Farbwechsel ist nicht nachahmbar und kann zum Schutz vor Fälschungen aller Art dienen. PM kann Wildtyp, aus Mutanten (Einfach oder  
25 Mehrfach) gewonnen oder anderweitig veränderte PM sein.

Die PM liegt in Form von Zellmembran-Fragmenten oder Partikeln vor. Die Zellmembran-Fragmente sind flächige Stücke von wenigen Mikrometern Länge und Breite und von 5 Nanometern Dicke. Nur unversehrte PM ist in der Lage, den gewünschten Farbwechsel zu zeigen. Eine ganze Reihe von Stoffen, vor allem niedermolekulare Alkohole, Ester, Ketone  
30 und Tenside, sind in der Lage, die Struktur der PM zu zerstören. Ein Farbwechsel ist dann nicht mehr zu beobachten.

Ein alternatives Verfahren, mit dem unter anderem ein Schutz gegen solche den Farbwechsel zerstörenden Stoffe erzielt wird, wird z.B. in der Offenlegungsschrift

„Verfahren zur Herstellung von biokompatiblen Hybrimeren“, WO-A-2008/092628 beschrieben. Dieses Verfahren wird unter dem Namen „Rhodoglass“ beworben.

Der lichtinduzierte Farbwechsel der PM ist nicht imitierbar. Er kann zum Schutz beliebiger Gegenstände gegen Fälschung verwendet werden. Ferner sind in flächige Applikationen von PM optisch Daten einschreib- und auslesbar („ODS“ = „Optical Data Storage“). Für PM-Datenspeicher werden, in Abhängigkeit der Anwendung, Schichten unterschiedlicher optischer Dichte oder Dicke benötigt.

Eine Applikation einer geeigneten PM-Zubereitung über Druck-Prozesse ist möglich. Eine Applikation als druckbare Zubereitung bietet den Vorteil der leichten Integrierbarkeit in bestehende Produktionslinien für Anwendungen wie Faltschachteln, Banknoten, ID-Dokumenten oder sonstigen Gegenständen, die durch eine Bedruckung dekoriert oder überhaupt erst hergestellt werden.

Ferner hat die optisch variable Farbe, die Farbänderung von violett zu senfgelb, in bestimmten Anwendungen einen „störenden Effekt“. Diese Farbgebung ist möglicherweise nicht passend zu kundenseitigen Vorgaben. Ein partiell gedrucktes Motiv ist da von Vorteil.

Allerdings haben bisherige druckbare Zubereitungen von PM eine Reihe von Nachteilen:

- Bei Druckanwendungen, wie sie dem Stand der Technik entsprechen, ist mit negativen bis irreversiblen Beeinflussungen der PM-Zubereitung durch die üblichen, dem Fachmann bekannten Druckerei-Chemikalien zu rechnen.
- Bei druckbasierter Lösung haben die PM eine ungleichmäßige Verteilung im Druckbild, es entsteht teilweise ein fleckiger, wolkiger Eindruck.
- Bei druckbasierter Lösung, besonders bei Applikation durch Siebdruck, ist die Oberfläche des Druckes nicht homogen und glatt, sondern unregelmässig texturiert und strukturiert. Es resultiert eine unruhige Farbverteilung. Die Siebstruktur ist unter Vergrößerung sehr gut sichtbar, der „fleckige Eindruck“ wird verstärkt. Die Siebstruktur („Eierkarton-Relief“) in Kombination mit inhomogener Verteilung der PM innerhalb der Farbe verstärken den „fleckigen Eindruck“ – dadurch erfolgt eine Addition negativer optischer Eigenschaften. Ferner ist beim Siebdruck das Risiko des Zusetzens des Siebes gegeben.
- „Unebenheiten“ im Substrat (viele Substrate, wie z.B. Sicherheitspapier, sind unbeschichtet) werden nicht ausgeglichen. Diese Unebenheiten verstärken den „unruhigen“ Eindruck des Druckbildes noch weiter.

- Unterschiedliche „Höhenprofile“ – aus „Unebenheiten des Materials in Kombination mit Siebstruktur“ – sind nachteilig für Laser-Anwendungen. Vereinfachte Laseranwendung ist erst bei homogenen oder bekannt strukturierten Oberflächen gegeben.

- 5
- Weitere Nachteile des Siebdrucks sind:
    - im rotativen Siebdruck die hohen Siebkosten;
    - die erzielbaren Schichtstärken sind abhängig vom Sieb und vergleichsweise dick;
    - die dicken Schichten verursachen Trocknungsprobleme der gedruckten PM-Zubereitung;
    - mehrere Schichten „hintereinander“ (inline) sind kaum möglich. Hierfür gibt es im Markt keine Maschinen. Siebdruck ist fast ausschließlich als „Sonderfarbe“ im Einsatz;
    - in der Industrie überwiegen die Bogen-Anwendungen (kaum Rollen-
- 10
- 15

Rotativer Siebdruck ist jedoch vorteilhaft hinsichtlich des Mengenausstoßes, der Kontinuität im Druckbild und weiterhin für kombinierte Sicherheitslösungen mit anderen gedruckten Effekten.

Eine homogene Oberfläche mit idealer Verteilung von PM ist bei Gießprozessen möglich.

- 20
- Nachteil dabei ist aber, dass nur vollflächige Anwendungen realisierbar sind. Ein partieller „Druck“ eines Motives ist bei einem Gießprozess nicht möglich.

- Gegossene Schichten haben den Vorteil einer kaum texturierten, annähernd stochastischen Verteilung der PM Fragmente in der Schicht. Diese stochastische Verteilung der PM ist für Anwendungen, die ein Schreiben und Lesen von Daten beinhalten, von Vorteil („ODS-
- 25
- Anwendungen“).

Ferner haben gegossene Schichten sehr glatte Oberflächen. Es wird ein sehr gleichförmiger, „ruhiger“ Farbeindruck erhalten.

- Sehr glatte Oberflächen zeigen im Allgemeinen jedoch einen Glanz. Dieser Oberflächenglanz kann die Sichtbarkeit oder Erkennbarkeit eines Motives stark
- 30
- beeinträchtigen oder unmöglich machen.

#### DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt demnach unter anderem die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur

Verfügung zu stellen, um aus einer druck- oder transferierbaren PM-Zubereitung mit Farbwechsel-Funktionalität ein- oder mehrschichtig gedruckte Motive mit glatter oder beliebig und reproduzierbar strukturierter Oberfläche unter möglichst gleichzeitigem verbessertem Schutz der Farbwechsel-Funktionalität vor schädigenden Umwelt-Einflüssen zu erzeugen. Die geglättete oder beliebig und reproduzierbar strukturierte Oberfläche wird durch das hier vorgeschlagene Verfahren verdichtet, der Oberflächenglanz in gewünschter Weise beeinflusst: eine glatte Oberfläche hat einen definierten Glanz / Glanzwinkel, eine geeignet strukturierte Oberfläche erhält Eigenschaften, wie sie dem Fachmann unter dem Begriff „Lentikular-Strukturen“ bekannt sind. Geeignet und reproduzierbar strukturierte Oberflächen helfen auch, die Zwischenschichthaftung bei Mehrschichtaufbauten zu verbessern.

Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erreicht, dass das Verfahren zur Erzeugung einer bereichsweisen Beschichtung auf Basis einer Bacteriorhodopsin-Farbwechselformulierung in Form eines Farbwechsel-aktiven Motivs auf einem Substrat wenigstens folgende Schritte, normalerweise in der angegebenen Reihenfolge, umfasst:

- a) bedrucken des Substrats mit der Bacteriorhodopsin-Farbwechselformulierung in Form eines Motivs;
- b) teiltrocknen des bedruckten Substrats;
- c) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte a) und/oder b);
- d) kalandrieren des bedruckten und teilgetrockneten Substrats;
- e) vollständiges trocknen der Beschichtung.

Schritt c) ist dabei optional, und kann mehrfach durchgeführt werden, wenn beispielsweise mehrere übereinander liegende Schichten mit dem Farbwechselformulierung erzeugt werden sollen. Dabei ist es dann möglich, entweder jeweils den Schritt b) durchzuführen oder einfach nur den Schritt a) mehrfach durchzuführen ohne spezifische Teiltrocknung. Alternativ oder zusätzlich ist es möglich, nach der Auftragung einer Schicht in einem Schritt a) den Schritt der Teiltrocknung (b) in mehreren Stufen das heißt mehrfach durchzuführen.

„Druck“ oder „gedruckt“ meint unterschiedliche Arten von Druckprozessen, wie sie dem Fachmann bekannt sind. Bevorzugt sind Hochdruck, insbesondere Flexodruck, Offsetdruck und Tiefdruck, wobei Tiefdruck aufgrund seiner Lösungsmittelbasis je nach Anwendung weniger bevorzugt als Offsetdruck sein kann. Alternativ kann aber auch Siebdruck eingesetzt werden.

Eine vorhersehbar und reproduzierbar strukturierte Oberfläche, die im Schritt d) erzeugt wurde, ist zum Beispiel in der Lage, den Glanz unter bestimmten, vorhersehbaren Winkeln zu unterdrücken.

Eine erste bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim

5 Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment um ein optisch schaltbares Pigment handelt.

Insbesondere bevorzugtermassen handelt es sich dabei um ein gegebenenfalls gekapseltes Farbwechselfigment, wie es in der Anmeldung CH 00684/09, veröffentlicht als CH 701 000 A1, respektive der PCT/EP 2010/053673, veröffentlicht als WO 2010/124908 A1, beschrieben ist. Der Inhalt dieser Anmeldungen wird bezüglich des Pigments ausdrücklich

10 in den Offenbarungsgehalt dieses Dokumentes eingeschlossen..

Bevorzugtermassen handelt es sich mit anderen Worten um ein Pigment auf Basis von optisch schaltbarem Bacteriorhodopsin enthaltenden Mikroapseln mit einem Durchmesser von weniger als 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt weniger als 10  $\mu\text{m}$  mit einer Umhüllungsschicht, welche das Bacteriorhodopsin vor schädigenden Umwelteinflüssen unter gleichzeitigem

15 Funktionserhalt schützt. Dabei ist das Bacteriorhodopsin bevorzugtermassen in Form von PM/BR-Patches in einem wässrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers eingebettet und diese innere Kapsel ist mit einer für Licht im sichtbaren Bereich im wesentlichen vollständig durchlässigen Ummantelung aus einem Polymer und/oder einem langkettigen gesättigten

20 Kohlenwasserstoff und/oder einer langkettigen gesättigten Fettsäure, bevorzugt einem Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von im Bereich von 45 °C - 65 °C und/oder einem Carnaubawachs mit einem Schmelzbereich von 70 - 90 °C, versehen.

Dabei schützt die Umhüllungsschicht nicht nur vor organischen Lösungsmitteln und Tensiden sondern auch gewissermaßen vor dem pH-Wert der Umgebung. Mit anderen

25 Worten liegt in der Mikroapsel ein definierter pH-Wert vor, welcher durch den pH-Wert der Umgebung der Mikroapsel im wesentlichen nicht beeinflusst wird. So kann sichergestellt werden, dass unabhängig vom pH-Wert der Umgebung die Mikroapsel respektive das darin eingeschlossene Bacteriorhodopsin/Purpormembran-System die gewünschten optischen Eigenschaften aufweist. Die Mikroapseln können auch als

30 Pigmente oder Farbkörper bezeichnet werden.

Ein solches Farbwechselfigment kann vorzugsweise in einem wie folgt beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem in einem ersten Schritt Bacteriorhodopsin in Form von Bacteriorhodopsin/Purpormembran-Patches in einem wässrigen Medium bei einem

pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers suspendiert wird und diese Suspension zu einem Pulver sprühgetrocknet wird oder in einem aliphatischen Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck und anfolgendem Lösemittelentzug (z.B. Wasserentzug) zu einem Pulver getrocknet wird. In diesem ersten  
5 Schritt wird gewissermaßen eine Vorläufer-Kapsel erzeugt, in welcher das System Bacteriorhodopsin/Purpurchromophor im für dessen optische Aktivität geeignetem pH-Bereich fixiert wird. Diese Vorläuferkapsel verfügt aber typischerweise noch nicht über eine genügend stabile Außenhaut, die Außenhaut kann nach wie vor in Wasser aufgelöst werden. Die Vorläuferkapsel, auch als schaltendes Pulver bezeichnet, weil dieses Pulver  
10 bereits stabilisierte optische Eigenschaften von Bacteriorhodopsin aufweist, kann aber bereits getrocknet werden und über längere Zeit stabil gelagert werden.

Vorzugsweise wird entsprechend in einem zweiten Schritt das so erhaltene Pulver mit einer für Licht im sichtbaren Bereich im wesentlichen vollständig durchlässigen Ummantelung aus einem Polymer (oder einer Vorstufe davon, Polymer oder Vorstufe bevorzugt in  
15 Dispersion im Prozess) und/oder einem langkettigen gesättigten (bevorzugt unverzweigten) Kohlenwasserstoff und/oder einer langkettigen gesättigten (bevorzugt unverzweigten) Fettsäure (einschliesslich Fettsäure-Derivate) versehen. Im Zusammenhang mit langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen resp. Fettsäuren heisst dabei langkettig, dass (bei einer Mischung im Mittel) wenigstens 15, bevorzugt wenigstens 18, insbesondere  
20 bevorzugt wenigstens 25 Kohlenstoffatome vorhanden sind. In Frage kommen zum Beispiel als langkettiger gesättigter Kohlenwasserstoff auch Mischungen wie z.B. Paraffin, vorzugsweise mit einem Erstarrungspunkt von im Bereich von 45 °C - 65 °C, und als langkettige gesättigte Fettsäure beispielsweise Ester von aliphatischen unverzweigten C20-bis C30-Säuren mit C30-bis C34-Alkoholen (diese ebenfalls aliphatisch und unverzweigt)  
25 wie z.B. ein Carnaubawachs (Cerotinsäuremyricylester, Carnaubasäure, Cerotinsäure und Kohlenwasserstoffe in Mischung), vorzugsweise mit einem Schmelzbereich von 70-90 °C. Die entsprechende Mikrokapsel ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass das Bacteriorhodopsin in der Kapsel bei einem pH im Bereich von 8-8.5 vorliegt und durch den außerhalb der Ummantelung vorhandenen pH-Wert im wesentlichen vollständig  
30 unbeeinflusst ist.

Die Mikrokapsel ist weiterhin vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass das Bacteriorhodopsin in der Kapsel in einem Puffersystem vorliegt, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Phosphatpuffer, TRIS/HCl, Ammoniakpuffer,



Kohlensäure/Hydrogencarbonat System, Diglycin, Bicin, HEPPS, HEPES, HEPBS, TAPS, AMPD oder eine Kombination solcher Systeme, vorzugsweise in einer Konzentration von weniger als 0.03M, insbesondere bevorzugt in einer Konzentration von weniger als 0.02M.

- 5 Weiterhin kann gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform die Mikrokapsel dadurch gekennzeichnet sein, dass das Bacteriorhodopsin in der Kapsel in Anwesenheit eines Feuchthaltemittels vorliegt, wobei es sich dabei vorzugsweise um eine Mischung aus Kalium-Salz, bevorzugt Pottasche, mit einem Zucker oder Zuckeralkohol-basierten Feuchthaltemittel handelt, insbesondere vorzugsweise um eine Mischung aus Pottasche mit
- 10 Xylit und/oder Sorbit, ganz besonders bevorzugt im Verhältnis 1:2-2:1.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Mikrokapsel weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass das Bacteriorhodopsin in Form von Bacteriorhodopsin/Purpurchromophoren-Patches im Wasser zurückhaltenden Polymer in einem Anteil von wenigstens 20 Gewichtsprozent vorliegt, wobei es sich vorzugsweise beim

15 wasserzurückhaltenden Polymer um ein System ausgewählt aus folgender Gruppe handelt: Gelatine, Polyethylenglykol, Acrylsäure-Natriumacrylat-Copolymer, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polysacchariden, Gummiarabicum, derivatisierte Zellulose, Glycogen, Stärke, Zuckeralkoholen, derivatisiertes Chitin, Xanthan, Pektine, Guar, Johannisbrotkernmehl, Carrageen, Superabsorber, Zeolithe sowie Kombinationen

20 respektive Mischungen von solchen wasserzurückhaltenden Polymeren. Das Polymer der Ummantelung kann dabei ausgewählt sein aus folgender Gruppe: Polystyrol, Polyacrylat, Styrol-Acrylat-Copolymer, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, modifizierte Stärke, modifizierte Zellulose, respektive Copolymere, Mischungen und/oder quer vernetzte respektive vernetzbare Formen davon.

- 25 Die Mikrokapsel kann eine oder mehrere umhüllende Schichten umfassen. Die Dicke von mehrlagigen Hüllen um das Pulverkorn sollte im Bereich von 0.5-3%, bevorzugt im Bereich von 1% des mittleren Korndurchmessers liegen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorgeschlagenen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke im Bereich von 0.03-300 Mikrometer

30 aufweist, wobei bevorzugtermassen das gesamte Pulverkorn (die Mikrokapsel) dabei nicht größer sein sollte als 10 µm.

Es können mehrere Schichten auf dem Substrat aufgetragen werden, wobei der Gesamtaufbau aus mehreren Schichten bevorzugtermassen eine gesamte Schichtdicke im

Bereich von 0.06-500 Mikrometer aufweist

Bevorzugtermassen erfolgt innerhalb des Schrittes a) der Auftrag in einem Hochdruckverfahren (insbesondere einem Flexodruck-Verfahren), einem Flachdruckverfahren, einem Tiefdruckverfahren oder in einem Siebdruckverfahren, oder in  
5 einem Verfahren unter Verwendung von InkJet-, Dispencer-, Toner-, oder transferbasierter Technologie, wobei es sich vorzugsweise beim Substrat um ein Zellstoff- und/oder Kunststoff-basiertes Substrat handelt, insbesondere um ein Papiersubstrat, Kartonsubstrat oder ein Foliensubstrat oder einen kunststoffbasierten Träger, bevorzugtermassen auf Basis von Polycarbonat, PVC, PET, ABS, PE, sowie Mischformen aus diesen Substraten  
10 respektive Trägern.

Entsprechend der Erfindung ist bevorzugtermassen die Beschichtung nach dem Schritt b) nicht mehr klebrig, d.h. sie hat im wesentlichen keinen sogenannten Tack. Unter Tack versteht man die Eigenschaft, unter leichtem Anpreßdruck und nach kurzer Kontaktzeit eine Verbindung von meßbarer Festigkeit mit einem Substrat zu bilden.

15 Methoden zur Tackmessung: Als eine Meßgröße für den Begriff Tack kann die auf die Einheit der Grenzfläche bezogene Energie dienen, die zur Trennung des Verbundes nötig ist, wobei die Verbundherstellung mit geringem Anpreßdruck und innerhalb kurzer Kontaktzeit (z.B. 1 s) erfolgt. Diese Trennenergie kann unter definierter Variation der wichtigsten Einflußgrößen wie Anpreßkraft, Kontaktzeit, Trenngeschwindigkeit und  
20 Temperatur gemessen werden.

Die zu untersuchende Schicht wird in definierter Dicke auf eine Trägerplatte aufgebracht und mittels eines elektronisch geregelten Motors mit einem zylindrischen Prüfstempel aus Metall oder einem anderen Material in Kontakt gebracht, wobei die Anpreßkraft und die Kontaktzeit einstellbar sind. Am Ende der Kontaktphase wird der Motor umgesteuert und  
25 der Verbund zwischen Prüfstempel und Probe mit einer ebenfalls einstellbaren Abzugsgeschwindigkeit getrennt. Mit Hilfe eines z.B. piezoelektrischen Kraftaufnehmers, der starr mit dem Stempel verbunden ist, kann der zeitliche Verlauf der Kraft während des gesamten Meßvorgangs erfaßt werden. Prüfstempel und Probe können in einer Temperierkammer untergebracht werden, die Messungen in einem größeren  
30 Temperaturbereich ermöglicht. Durch eine Integration der Kraft-Zeit-Kurve wird die adhäsive Trennenergie als Maß für den Tack berechnet.

Konkret bedeutet dies, dass die Beschichtung bevorzugtermassen eine Klebrigkeit respektive einen Tack Wert (Trennenergie), gemessen bei Raumtemperatur mit einem

genormten Edelstahlstempel (Messgerät TA XT plus von stable micro systems) von < 10 J/m aufweist, insbesondere von weniger als 5 J/m.

Vorzugsweise ist zudem die Beschichtung nach dem Schritt b) noch weich und verdichtbar. Konkret bedeutet dies, dass die Beschichtung bevorzugtermassen eine  
5 Prägbarkeit, bestimmt als Mikroeindringhärte (entsprechend der DIN EN ISO 14577 gemessen mit Hilfe des Fischerscope Messgerätes der Firma Fischer mit einer maximalen Kraft von 25,6 mN), von weniger als 50 N/mm<sup>2</sup>, vorzugsweise von weniger als 25 N/mm<sup>2</sup> aufweist.

Vorzugsweise erfolgt die Trocknung unter Zuhilfenahme von bewegter Warmluft-, UV-,  
10 IR-, Elektronenstrahl-Einwirkung, insbesondere vorzugsweise bei radikalisch härtenden UV-Beschichtungen unter Ausschluss von Sauerstoff.

Vor der Durchführung von Schritt a), zwischen den Schritten c) und d), oder nach dem Schritt d) können weitere Funktionsschichten ohne Bacteriorhodopsin-Farbwechselfarbstoff aufgebracht werden, wobei es sich dabei vorzugsweise um  
15 Schutzschichten, optisch absorbierende Schichten, optisch reflektierende Schichten, deckende Schichten, rückstrahlende Schichten oder mit anderen Farbstoffen eingefärbte Schichten handelt.

Grundsätzlich kann es sich beim Motiv um Symbole, Buchstaben, Muster, Rasterungen oder Kombinationen solche Elemente handeln.

20 Die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen weisen bevorzugtermassen wenigstens auf der der Beschichtung zugewandten Seite für die Erzeugung einer glatten Oberfläche der Beschichtung eine polierte Oberfläche auf oder für die Erzeugung einer strukturierten Oberfläche der Beschichtung eine texturierte Oberfläche, oder eine Kombination von  
25 polierten Oberflächenabschnitten mit texturierten Oberflächenabschnitten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorgeschlagenen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen eine harte Oberfläche aufweisen, eine weiche Oberfläche aufweisen, oder auf der einen Substratsseite eine harte Oberfläche  
30 und auf der anderen Substratsseite eine weiche Oberfläche aufweisen, wobei es sich vorzugsweise im Falle einer harten Walze um eine Stahl-, Chrom-oder eine Quarz-Walze handelt, und im Falle einer weichen Walze vorzugsweise um eine kunststoffbeschichtete Walze, eine papierbeschichtete Walze oder eine Gummituch-Walze, eine Neopren-Walze

oder eine Elastomer-beschichtete Walze handelt.

Typischerweise werden dabei die Kalandrierparameter wie folgt gewählt: hart (Chrom- oder Quarz-Zylinder) oder weich (Kalandrierwalze entsprechend einer Gummituch-Walze mit Silikon oder Neopren oder entsprechendem elastischen Material bezogen). Zum Erzielen einer hochglatten Oberfläche ist eine harte Walze bevorzugt, zum Erzielen von erhöhter Zwischenschichthaftung eine eher weiche. Walzenspalt und Liniendruck des Kalanders ergeben sich aus dem gewählten Bindemittel-System der jeweiligen PM-Zubereitung. Bindemittel mit geringem Schrumpf (wie z.B. kationisch oder radikalisch initiiert härtende Epoxyacrylate) bedürfen eines eher großen Nips und geringeren Liniendruckes, stärker schrumpfende Bindemittel (z.B. wasserverdünnbare, acrylische Bindemittel oder radikalisch initiierte Reinacrylate) verlängern ein eher enges Nip bei hohem Liniendruck

Vor dem Schritt d) kann das beschichtete Substrat einem Schritt unterzogen werden, in welchem die Farbwechsel-Pigmente ausgerichtet und/oder texturiert werden.

Bevorzugtermassen handelt es sich bei der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung um eine Formulierung auf Basis eines wasserverdünnbaren, acrylischen Bindemittel-Systems, und/oder auf Basis eines UV-härtbaren Bindemittels, insbesondere auf Basis eines kationisch-UV-härtbaren Bindemittels.

Generell hat die Formulierung vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 0,05 bis 100 Pa s. Die angegebenen Viskositätswerte beziehen sich auf eine Temperatur von 20 °C. Bevorzugtermassen wird die Viskosität für das jeweilige verwendete Druckverfahren eingestellt, bevorzugtermassen für Flexo-Druck im Bereich von 0,05 - 0,5 Pa s, für Offset (Flachdruck) im Bereich von 40 - 100 Pa s, für Tiefdruck im Bereich von 0,05 - 0,2 Pa s, und für Siebdruck im Bereich von 0.5-2, bevorzugt im Bereich von 1 Pa s.

Bevorzugtermassen hat die Formulierung zudem eine Oberflächenspannung von weniger als 40 mN/m.

Generell liegt vorzugsweise das Farbwechselfigment in einem Gewichtsanteil im Bereich von 1-67 Gewicht-%, insbesondere vorzugsweise im Bereich von 15-32 Gewicht-% in der Formulierung vor.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Substrat mit einer Beschichtung oder mehreren Beschichtungen in Form eines Motivs hergestellt nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben ist.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines solchen Substrats

oder einer Beschichtung hergestellt nach einem der Verfahren wie oben beschrieben als papier- und/oder folienbasierte dekorative und/oder sicherheitsrelevante Elemente in Produkten wie insbesondere Pässe/Ausweise, ID-Karten, holographisch basierte/anhängige Produkte, Produkte aus dem Bereich der „Dünnschichten“, etikettenbasierte Produkte wie  
5 insbesondere bevorzugt Visa-Sticker, Produkt- und Markenschutz-Etiketten, Laminier- und Transferfolien/-filme, Verpackungsfolien/-filme, Wertdrucke wie Steuermarken/-banderolen, Aktien, Tickets, Briefmarken, Siegel, Karten, Formulare und Vordrucke sowie Kombinationen von derartigen Elementen.

Solche Substrate respektive Beschichtungen können als optische, nicht-optische oder  
10 elektronische Datenspeicher wie insbesondere bevorzugtermaßen CDs, DVDs, polymerbasierte oder Molekularspeicher und Displays eingesetzt werden.

Weitere Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Es wird also generell eine druck- oder transferierbare PM-Zubereitung mit Farbwechsel-Funktionalität (wie z.B. in der Schweizer Anmeldung CH 00684/09, veröffentlicht als CH  
15 701 000 A1, respektive der PCT/EP 2010/053673, veröffentlicht als WO 2010/124908 A1, beschrieben) in einem rasch oberflächentrocken aushärtenden Bindemittel, bevorzugt einem UV-härtbaren Bindemittel, besonders bevorzugt einem kationisch initiiertem UV-härtenden Bindemittel oder unter Sauerstoff-Ausschluss radikalisch initiiertem UV-härtendem Bindemittel bereitgestellt.

20 Die Bindemittel-Systeme sind in der üblichen, dem Fachmann bekannten Weise aufgebaut. Die folgende Aufstellung kann nur exemplarisch Beispiel geben, da in realen Anwendungsfällen häufig Feinanpassungen (Rheologie, Oberflächenspannung, ...) notwendig werden, um die Verarbeitungseigenschaften den Erfordernissen der jeweiligen realen Maschinen und Substrate anzupassen.

25 **Beispiele für wasserverdünnbare, acrylische Bindemittel-Systeme:**

Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einem Dispergiermittel/Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem eigentlichen Pigment.

**Filmbildner:** rasch trocknende Acrylat-Dispersion, z.B. Acronal LR 8820 (BASF) oder Joncryl 354 (Johnson Polymer) oder verwandte Typen

30 **Dispergiermittel / Tenside:** Auswahl je nach Einsatzzweck und Druckverfahren, z.B. Dynwet 800 (Byk), Disperbyk 168 (Byk), Disperbyk 182 (Byk), Zonyl FSN (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), Dispers 650 (Tego) oder Dispers 755W (Tego)

**Rheologie-Additive:** Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

**Farbkörper:**  $\mu$ -Pulver, wie in Anmeldung CH 00684/09 respektive der PCT/EP 2010/053673 beschrieben, weitere neutrale Pigmente zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

**Beispiele für UV-härtbare Bindemittel:**

- 5 Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einem Reaktivverdünner, einem Radikalstarter, einem Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem Farbkörper-Pigment.

**Filmbildner:** Aus dem sehr großen denkbaren Angebot von UV-vernetzbaaren Filmbildnern (acrylierte Polyester, Urethane und Epoxyharze) beispielhaft ausgewählt:

- 10 HEMA-TMDI, diverse Hersteller oder andere Bisphenol A-Derivate

**Reaktiv-Verdünner:** Beispielhaft und nicht abschließend: HDDA, DPGDA, TPGDA

**Radikal-Starter:** Bewährt hat sich eine Kombination von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (z.B. Darocur 1173 (Ciba)) mit Benzophenon (div. Hersteller) und Acylphosphinoxid-Photoinitiatoren (z.B. Lucirin TPO (BASF))

- 15 **Tenside:** Dynwet-Typen (Byk), Zonyl-Typen (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), SurfynolTypen (AirProducts)

**Rheologie-Additive:** Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

- 20 **Farbkörper:**  $\mu$ -Pulver, wie Anmeldung CH 00684/09 respektive der PCT/EP 2010/053673 beschrieben, weitere neutrale Pigmente zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

**Beispiele für ein kationisch-UV-härtbares Bindemittel:**

Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einer Starter-Kombination, einem Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem Farbkörper-Pigment.

- 25 **Filmbildner:** Bis-Vinylethermonomere oder cycloaliphatische Epoxide in Kombination mit reaktiven Acrylaten wie HEMA-TMDI oder anderen Bisphenol A-Derivaten

- Starter-Kombinationen:** dem Fachmann bekannt ist die Kombination eines kationischen Starters mit radikalisch wirkenden Startern. Die Auswahl kationischen Starter ist recht begrenzt und vom Einzelfall abhängig (Substrat, Maschine, verwendete Strahler). Kationische Starter fallen unter eine der drei folgenden Stoffklassen: Diaryliodonium-Salze, Triarylsulfonium-Salze oder Ferrocenium-Salze, wobei in der hier vorliegenden Anwendung Ferrocenium-Salze weniger bevorzugt sind.
- 30

**Tenside:** Dynwet-Typen (Byk), Zonyl-Typen (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), SurfynolTypen (AirProducts)

**Rheologie-Additive:** Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

**Farbkörper:**  $\mu$ -Pulver, wie in Anmeldung CH 00684/09 respektive der PCT/EP 2010/053673 beschrieben, weitere neutrale Pigmente zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

5 Die fertige PM-Zubereitung liegt bei RT und einer Scherrate von 30 1/s in einem Viskositätsbereich von etwa 1 Pa s (eingestellt für Siebdruck). Die Oberflächenspannung der fertigen PM-Zubereitung ist kleiner 40 mN/m, bevorzugt kleiner 35 mN/m.

Die druck- oder transferierbare PM-Zubereitung beinhaltet PM in unterschiedlichen Konzentrationen – anwendungsspezifisch – zwischen 1% und 67%, bevorzugt zwischen  
10 15% und 32%.

Die Opazität der Schichten wird durch geeignete Additive, wie sie dem Fachmann bekannt und in der graphischen Chemie üblich sind, zwischen halbdurchlässig und vollständig undurchlässig eingestellt.

Die PM-Zubereitung wird in einem Druckprozess, bevorzugt in einem Druckprozess mit  
15 Schichtdicken in der Größenordnung von mehr als 10  $\mu$ m, wie Hochdruck (bevorzugt Flexodruck), aber auch Flach-, Tief-, Siebdruck-basierte Druckverfahren sowie weitere Aufbringungstechniken wie InkJet-, Dispencer-, Toner-, transferbasierte Technologie wie auch HotMelt-Verfahren mit beliebigen Motiv auf Folien- oder Papiersubstrat aufgebracht. Sodann wird die gedruckte PM-Zubereitung in einem ersten Schritt einer Teiltrocknung  
20 oder Teilhärtung unterzogen, so dass die Oberfläche nicht mehr klebrig ist.

Dies kann bei einer klassischen lösemittel- oder wasserbasierten PM-Zubereitung durch bewegte Warmluft oder eine hinreichend kurze IR-Trocknung geschehen. Bei einer kationisch initiierten UV-härtbaren PM-Zubereitung gelingt die Teilhärtung durch Bestahlen mit hinreichend geringer UV-Dosisleistungen, die noch nicht zu einem  
25 vollständigen Durchhärten der Schicht führt (der Prozess sollte bei kationischer Härtung nicht unterbrochen werden, da die Dunkelhärtung nach einiger Zeit zu vollständiger Durchhärtung führt, Stillstandszeiten können entsprechend kritisch sein). Bei einer radikalisch initiierten UV-härtbaren PM-Zubereitung gelingt die oberflächentrockene Teilaushärtung durch Bestahlen mit hinreichend geringer UV-Dosisleistungen unter  
30 Sauerstoffausschluß. Weiterhin ist auch Elektronenstrahl-Härtung möglich. Bei der Elektronenstrahl-Härtung wird analog erst mit einer Dosisleistung, die nur zu einer Aushärtung der Oberfläche, nicht aber zu einer vollständigen Durchhärtung führt, angehärtet. Radikalisch initiierte UV-Härtung unter Sauerstoffabschluß oder kationisch

initiierte UV-Härtung sowie Elektronenstrahl-Härtung sind dem Fachmann bekannt.

Zur Unterdrückung der Oberflächenklebrigkeit kann es auch sinnvoll oder notwendig sein, das beschichtete Substrat zu kühlen.

Zur Prozessüberwachung empfiehlt es sich, Abrisswinkel oder Tack an dieser Stelle des  
5 Prozesses zu überwachen. Da die Prozessfähigkeit der teilgehärteten / teilgetrockneten  
Oberfläche von der Art der verwendeten Maschine, insbesondere von der Art der Antihaft-  
Beschichtung der schichtberührenden Umlenkwalzen abhängt, kann hier kein absoluter  
Wert angegeben werden. Zur ersten Abschätzung genügt eine Fingerdruck-Probe: beim  
Berühren und wieder Ablösen der Oberfläche darf sich diese nicht mehr merklich klebrig  
10 anfühlen. Bezogen auf die oben angegebenen Bestimmungsprotokolle für die Klebrigkeit  
wird bevorzugtermassen diese eingestellt in einem Bereich von  $< 10 \text{ J/m}$ , insbesondere von  
weniger als  $5 \text{ J/m}$ , und in Bezug auf die oben angegebene Prägbarkeit wird diese  
eingestellt vorzugsweise auf weniger als  $50 \text{ N/mm}^2$ , vorzugsweise auf weniger als  $25$   
 $\text{N/mm}^2$ .

15 Die PM-Zubereitungen trocknen – im Falle eines wasserverdünnbaren, acrylischen  
Bindemittels – ggf. unterstützt durch bewegte Warmluft – bevorzugt innerhalb weniger  
Sekunden oberflächlich ab. Im Falle der radikalisch UV-härtbaren Zubereitung ist die  
Härtung in jedem praktischen Falle rasch genug, solange Maßnahmen zum Ausschluss des  
Luftsauerstoffes in einer geeigneten, dem Fachmann bekannten Art und Weise, getroffen  
20 werden. Im Falle der kationisch UV-härtbaren Zubereitung ist die Aushärtung der  
Oberfläche in jedem Falle so rasch, dass der Prozess rasch fortgeführt werden kann.  
Bei mehrschichtigem Aufbau können ein oder mehrere Zwischenhärtungsschritte  
notwendig werden.

Das Motiv auf Basis einer PM-Zubereitung wird in mindestens einer Schicht, abhängig  
25 ihrer Protonenverfügbarkeit und/oder pH-Wert anwendungsabhängig in bis zu 24  
Schichten auf das Substrat aufgetragen. Die einzelnen Schichtdicken variieren hierbei  
abhängig vom jeweiligen Druckverfahren zwischen  $0,03$  und  $256$  Mikrometern.

Zwischen den PM-Zubereitung enthaltenden Schichtlagen können weitere nicht-PM-  
basierte Trennlagen oder Funktionsschichten (mit gleicher oder anderer Farbbasis) flächig  
30 oder auch nur teilflächig sowie strukturiert eingebunden werden, weiterhin können diese  
auch darunter oder darüber liegen und schützenden, blockierenden, absorbierenden,  
reflektiven oder rückstrahlenden oder auch deckenden Charakter haben.

In einigen Anwendungen sind über oder unter der PM-Zubereitung enthaltenden Schicht



transparente, semi-transparente und / oder farbgebende Eigenschaften gefordert, die in ihrer Opazität variieren können. In Abhängigkeit der Anwendung und des Produktes können die Schichten anderweitig pigmentiert oder dotiert sein.

Ebenfalls ist es möglich und ggf. bevorzugt, vor dem anfolgend beschriebenen Kalandrierschritt oder aber auch, bei Auftragung mehrerer Schichten vor dem Kalandrieren, vor oder nach einem oder mehreren Teiltrocknungsschritten, einen Texturierungsschritt und/oder Orientierungsschritt für die in der aufgetragenen Formulierung enthaltenen PM Pigmente durchzuführen. Ein solcher Texturierungsschritt resp. Orientierungsschritt kann z.B. darin bestehen, die bedruckte und teiltrocknete Bahn oder Bogen serpentinenartig um Walzen zu führen, was dazu führt, dass sich die PM Fragmente, die ansonsten zufällig in der Schicht orientiert sind, im wesentlichen parallel zur Substratoberfläche auszurichten, was sich u.a. auf die optischen Eigenschaften positiv auswirkt. Beispielsweise ist es möglich, die horizontal zugeführte Bahn um eine Walze nach oben zu führen, dann um eine Umlenkwalze vertikal nach unten, um eine weitere Umlenkwalze wieder vertikal nach oben und so fort, und dann, nach z.B. 2-4 Auf- und 2-4 Abführungen, wieder in die horizontale umzulenken.

Als normalerweise vorletzter Verfahrensschritt wird das bedruckte und mit teilausgehärteter PM-Zubereitung ein- oder mehrlagig dekorierte aber noch weiche Substrat kalandriert, d.h. durch eine glatte oder mit geeignet gewählter Oberfläche versehener Walze einem hohen Pressdruck ausgesetzt, so dass die gedruckte Schicht der PM-Zubereitung verdichtet wird und die Oberfläche der Motive die Struktur (glatt oder gerillt) der Oberfläche der Kalandrierwalze annimmt.

Die Walze des Kalenders kann je nach gewünschter Anwendung hart sein (Chrom- oder Quarz-Zylinder) oder weich (Kalandrierwalze entsprechend einer Gummituch-Walze mit Silikon oder Neopren oder entsprechendem elastischen Material bezogen). Zum Erzielen einer hochglatten Oberfläche ist eine harte Walze bevorzugt, zum Erzielen von erhöhter Zwischenschichthaftung eine eher weiche.

Walzenspalt und Liniendruck des Kalenders ergeben sich aus dem gewählten Bindemittelsystem der jeweiligen PM-Zubereitung. Bindemittel mit geringem Schrumpfung (wie z.B. kationisch oder radikalisch Epoxyacrylate) bedürfen eines eher großen Nips und geringeren Liniendruckes, stärker schrumpfende Bindemittel (z.B. wasserverdünnbare, acrylische Bindemittel oder radikalisch initiierte Reinacrylate) verlangen ein eher enges Nip bei hohem Liniendruck. Bevorzugt sind Liniendrucke im Bereich von 30 – 300 N/mm,

insbesondere von 100-180 oder 120 – 150 N/mm.

Abschließend folgt typischerweise unmittelbar an die Strukturierung der Oberfläche durch Kalandern ein vollständiges Durchtrocknen im Falle von lösemittelbasierten oder wässrigen PM-Zubereitungen bzw. ein vollständiges Durchhärten im Falle von UV-härtbaren oder Elektronenstrahl-härtbaren Zubereitungen.

5 Nach dem oben beschriebenen Verfahren lassen sich durch etablierte Druckverfahren Folien- oder Papiersubstrate mit beliebigen Motiven mit PM-Zubereitung mit Farbwechsel-Funktionalität dekorieren und die Oberfläche der gedruckten farbwechselnden Motive im nachfolgenden Kalanders-Schritt entweder glätten oder mit  
10 einer glanzunterdrückenden, diffraktiven Schicht versehen.

Die durch den Kalanders-Schritt verdichtete PM-Zubereitung bietet in stärkerem Maße einen Schutz vor schädigenden Umwelt-Einflüssen.

Anwendungsbereiche des Verfahrens sind papier- und/oder folienbasierte dekorative und sicherheitsrelevante Elemente in Produkten wie Pässe/Ausweise, ID-Karten, holographisch  
15 basierte/anhängige Produkte, Produkte aus dem Bereich der „Dünnschichten“, etikettenbasierte Produkte (wie Visa-Sticker, Produkt- und Markenschutz-Etiketten), Laminier- und Transferfolien/-filme, Verpackungsfolien/-filme, Wertdrucke wie Steuermarken/-banderolen, Aktien, Tickets, Briefmarken, Siegel, Karten, Formulare und Vordrucke, etc.

Anwendungen auf kunststoffbasierten Trägern wie Polycarbonat, PVC, PET, ABS, PE,  
20 usw. sowie Mischformen aus diesen.

Weiterhin Anwendungsbereiche im Bereich optischer, nicht-optischer oder elektronischer Datenspeichern wie CDs, DVDs, polymerbasierte oder Molekularspeicher und Displays.

Anwendungen in Bereichen Security, Medizin, Pharmazie, Biologie, Chemie, Luxus- und Konsumgüter, Bildver-/ und -bearbeitung, Elektronik, Optik, usw.

25 Zusammenfassend wird hier also ein neues Verfahren vorgeschlagen, mit welchem gedruckte Schichten einer PM-Zubereitung aufgebracht und qualitativ verbessert werden.

Dies hat zum Ziel, mit PM-Zubereitung bedruckte Bereiche derart zu optimieren, dass diese für diverse Arten und Anwendungen im Bereich optischer Datenspeicher und/oder ergänzender Sicherheitselemente angewendet werden können.

30 Basis der Aufbringung von Schichten aus PM-Zubereitung sind hierbei Druckverfahren wie Hochdruck (bevorzugt Flexodruck), aber auch Flach-, Tief-, Siebdruck-basierte Druckverfahren sowie weitere Aufbringungstechniken wie InkJet-, Dispenser-, Toner-, transferbasierte Technologie wie auch HotMelt-Verfahren.

Die Aufbringung ist idealerweise flächig, kann aber auch teilflächig in Form von bildgebenden Motiven und variierenden Designs und/oder Textbereichen erfolgen.

Das Bindemittel ist entweder „klassisch“, d.h. lösemittel- oder wasserbasiert oder aber UV- bzw. Elektronenstrahl-härtbar.

- 5 Wenn die Schicht aus PM-Zubereitung radikalisch gehärtet wird, sollte die Härtung bevorzugt in einer Sauerstoff-minimierten Umgebung, beispielsweise unter Stickstoff-, Argon- und/oder CO<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgen.

Die PM-Zubereitung enthaltenden Schichtlagen werden zeitnah (d.h. „inline“, ohne Prozess-Unterbrechung) nach der Aufbringung einer Härtung / Trocknung unterzogen,

- 10 hierbei kann es sich auch um eine vorläufige Teiltrocknung bzw. Teilhärtung handeln (abhängig Trocknung bzw. Härtung je nach Bindemittel). Das Ausmaß der Härtung / Trocknung kann von Schichtlage zu Schichtlage variieren.

Wesentlicher Aspekt des Verfahrens ist die sich nach der ersten Härtung / Trocknung anschließende ein- oder mehrmalige Verdichtung der einzelnen oder einiger oder aller

- 15 Schichtlagen mittels harter oder weicher Rolle(n), Walze(n) oder Zylinder (Kalanderschnitt). Hierbei können sowohl die PM-Zubereitung enthaltenden Schichten und/oder die Funktions- oder Trennlagen mit einer Glättung und/oder mit Strukturen (Nano- oder Mikro-Strukturen), z.B. für eine verbesserte gegenseitige Haftung oder auch zur Glanzunterdrückung oder zu anderen, dekorativen Effekten, versehen werden. Diese sind
- 20 flächig oder teilflächig gerichtet, ungerichtet und/oder verfügen über Variationen in der horizontalen oder vertikalen Winkelung.

Die Aus- oder Durchhärtung der jeweiligen Schichtlagen erfolgt anwendungsbedingt entweder nach jeder Lage oder im Gesamten mittels einer oder mehrerer Härtungs- / Trocknungsschritte. Die Trocknung erfolgt gemäß des Bindemittels (siehe oben) und kann

- 25 ggf. auch abgeschirmt/getrennt voneinander in Kombination angewandt werden sowie in mehreren von einander getrennten Applikationsschritten.

In vielen Anwendungen sind neben den o.a. Trocknungsmethoden auch Kühlungssysteme zur Qualitätsstabilisierung/-optimierung sinnvoll oder notwendig.

Die Umsetzung der Applikation der PM-Zubereitung kann sowohl auf Stand-Alone-

30 Maschinen, Sondermaschinen und/oder auch in existierenden Anlagen (wie Applikations- und/oder Druckmaschinen) sowie als Einschub erfolgen.

### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die einzige Figur zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens gemäss einem bevorzugten Ausführungsbeispiel.

### 5                   BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden im Folgenden beschrieben, sie dienen lediglich zur Erläuterung und sind nicht einschränkend auszulegen sind.

#### **Beispiel 1: Aufbringung mit Siebdruck**

10    Beispielhaft sei hier eine radikalisch unter Sauerstoff-Ausschluss UV-härtbare PM-Zubereitung aufgeführt (GWT: Gewichtsteile):

	Filmbildner:	HEMA-TMDI	77,20 GWT
	Reaktiv-Verdünner:	TPGDA	8,90 GWT
	Radikal-Starter:	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	1,75 GWT
15	Benzophenon		0,45 GWT
	Acylphosphinoxid-Photoinitiator		0,10 GWT
	Tensid:	ethoxyliertes nichtionisches Fluortensid	0,05 GWT
	Rheologie-Additive:	pyrogene Kieselsäure	0,10 GWT
	Farbkörper:	Solvent Red 118	0,05 GWT
20	µ-Pulver	nach CH 00684/09 resp. PCT/EP 2010/053673	11,40 GWT

Unter Verwendung dieser Formulierung wurde in einem Siebdruckverfahren ein Motiv auf ein Papiersubstrat in einer Dicke von 6-12 Mikrometer aufgetragen.

25    Anschließend wurde diese Beschichtung während einer Zeitdauer von wenigen zehntel Sekunden einer UV-Einstrahlung ausgesetzt und dann wurde das Substrat zwischen zwei polierten Stahlrollen bei einem Liniendruck von 100 Nm bei Raumtemperatur kalandriert.

Anschließend wurde die kalandrierte Beschichtung wiederum einer UV-Einstrahlung während 0.5 bis wenige Sekunden unterzogen und getrocknet respektive ausgehärtet.

30    Die resultierende Motiv-Beschichtung war äußerst widerstandsfähig gegenüber mechanischen Belastungen und haftete gut auf dem Substrat. Sie zeigte zuverlässig licht-induziertes Farbwechsel-Verhalten und verfügte über einen homogenen Farbeindruck und homogenen Glanz.

Nach dem gleichen Verfahren wurde in einem zweiten Experiment eine

Mehrschichtstruktur aufgebracht, wobei nach jedem Druckverfahren eine Zwischentrocknung unter Verwendung von UV-Einstrahlung durchgeführt wurde. In unterschiedlichen Schichten wurden unterschiedliche Arten von Farbwechsel-Pigmentpulver eingesetzt um einen von der schicht abhängigen Farbeffekt zu erzielen.

5

### Beispiel 2: Aufbringung mit Flexo-Druck

Für den Flexo-Druck wurde die folgende PM-Zubereitung eingesetzt:

	Filmbildner:	HEMA-TMDI	77,20 GWT
	Reaktiv-Verdünner:	TPGDA	8,90 GWT
10	Radikal-Starter:	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	1,75 GWT
	Benzophenon		0,45 GWT
	Acylphosphinoxid-Photoinitiator		0,10 GWT
	Tensid:	ethoxyliertes nichtionisches Fluortensid	0,10 GWT
	Rheologie-Additive:	pyrogene Kieselsäure	0,05 GWT
15	Farbkörper:	Solvent Red 118	0,05 GWT
	$\mu$ -Pulver	nach CH 00684/09 resp. PCT/EP 2010/053673	11,40 GWT

Daraus resultierte eine dünnflüssigere Farbe als für den Siebdruck gemäss Beispiel 1.

Unter Verwendung dieser Formulierung wurde in einem Flexo-Druckverfahren ein Motiv auf ein Papiersubstrat mit einem Flächenauftragsgewicht von ca. 2 g/m<sup>2</sup> aufgetragen.

Anschließend wurde diese Beschichtung während einer Zeitdauer von wenigen zehntel Sekunden einer UV-Einstrahlung ausgesetzt und dann wurde das Substrat zwischen zwei polierten Stahlrollen bei einem Liniendruck von 100 Nm bei Raumtemperatur kalandriert.

Anschließend wurde die kalandrierte Beschichtung wiederum einer UV-Einstrahlung während 0.5 bis wenige Sekunden unterzogen und getrocknet respektive ausgehärtet.

Die resultierende Motiv-Beschichtung war wiederum äußerst widerstandsfähig gegenüber mechanischen Belastungen, haftete gut auf dem Substrat, zeigte zuverlässig licht-induziertes Farbwechsel-Verhalten und verfügte über einen homogenen Farbeindruck und homogenen Glanz. Die erzielte Qualität war insgesamt höher als im Beispiel 1.

30

Sowohl im Beispiel 1 als auch im Beispiel 2 können optional geringe Mengen, z.B. 0,20-0,50 GWT eines anorganischen Lösemittels beigefügt werden, um den Dampfdruck zu erhöhen und dadurch Sauerstoff zu verdrängen. Geeignete Lösungsmittel sind

insbesondere Terpene. Insbesondere falls die BR-Zubereitung wie in den vorliegenden Beispielen gekapselt vorliegt, kann auch Aceton eingesetzt werden.

### **Beispiel 3: Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens**

5 In der Fig. 1 ist in sehr schematischer Form eine mögliche Vorrichtung zur Durchführung eine erfindungsgemässen Verfahrens dargestellt. Eine Substratbahn 1 aus Papier durchläuft die Vorrichtung in Richtung A. Dabei durchläuft sie zunächst eine Antistatikeinheit 10 zur Verminderung elektrostatischer Aufladungen. In einer Auftrageinheit 20 für den Flexodruck (hier beispielhaft mit Farbbad 21, Tauchwalze 22, Rasterwalze 23, Rakel 24,  
10 Druckformzylinder 25 und Gegendruckzylinder 26) werden Motive aus einer PM-Zubereitung auf die Substratbahn 1 aufgetragen. In einem Ausrichtetunnel 30 mit mehreren Rollen 31 wird die Substratbahn 1 mehrfach umgelenkt und dabei leicht gestreckt, wodurch die Farbwechselfigmente in den Motiven ausgerichtet werden. Das Substrat mit den Motiven wird nun in einem UV-Zwischentrockner 40 teilgetrocknet, so dass es  
15 anschliessend noch klebrig ist. Anschliessend wird das Substrat zwischen Kalandrierzylindern 51, 52 kalandriert. Dabei erfolgt nicht nur eine Pressung, sondern auch eine definierte Glättung, Härtung und Trocknung, wobei der eingestellte Liniendruck, die Härte und Sorte des Zylindermaterials und die Temperatur der Zylinder eine Rolle spielen. Der Kalandrierer kann auch mehrere Zylinder und Gegendruckzylinder aufweisen, deren  
20 Materialien unterschiedlich sein können. Schliesslich wird das Substrat in einem UV-Endtrockner 60 getrocknet und in einem Kühler 70 gekühlt. Das bedruckte Substrat ist nun absolut trocken und nicht mehr klebrig.

Statt einer Auftrageinrichtung für das Flexodruckverfahren können auch andere  
25 Auftragsvorrichtungen für andere Druckverfahren eingesetzt werden. Vor der Kalandrierung kann optional noch ein zusätzlicher Prägeschritt vorgesehen sein, um die Pigmente zusätzlich zu texturieren. Statt nur einer einzigen Auftrageinheit 20 und einem einzigen Zwischentrockner 40 können auch mehrere Auftrageinheiten und Zwischentrockner nacheinander angeordnet sein, um weitere Schichten auf das Substrat  
30 aufzubringen, bevor das bedruckte Substrat kalandriert wird. Dabei erfolgt jeweils nur eine Teiltrocknung. Die Endtrocknung kann auch teilweise oder vollständig im Kalandrierer erfolgen, indem als Kalandrierzylinder auf der Seite des Substrats, auf der die Druckschichten aufgetragen sind, z.B. eine Quarzwalze mit UV-Quelle eingesetzt wird.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Erzeugung einer bereichsweisen Beschichtung auf Basis einer Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung in Form eines Farbwechsel-aktiven Motivs auf einem Substrat, umfassend die folgenden Schritte:
  - a) bedrucken des Substrats mit der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung in Form eines Motivs;
  - b) teiltrocknen des bedruckten Substrats;
  - c) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte a) und/oder b);
  - d) kalandrieren des bedruckten und teilgetrockneten Substrats;
  - e) vollständiges trocknen der Beschichtung.
  
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment um ein optisch schaltbares Pigment handelt, bevorzugtermassen um ein Pigment auf Basis von optisch schaltbarem Bacteriorhodopsin enthaltenden Mikrokapseln mit einem Durchmesser von weniger als 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt weniger als 10  $\mu\text{m}$  mit einer Umhüllungsschicht, welche das Bacteriorhodopsin vor schädigenden Umwelteinflüssen unter gleichzeitigem Funktionserhalt schützt, wobei das Bacteriorhodopsin bevorzugtermassen in Form von PM/BR-Patches in einem wässrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers eingebettet ist und diese innere Kapsel mit einer für Licht im sichtbaren Bereich im wesentlichen vollständig durchlässigen Ummantelung aus einem Polymer und/oder einem langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoff und/oder einer langkettigen gesättigten Fettsäure, bevorzugt einem Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von im Bereich von 45 °C - 65 °C und/oder einem Carnaubawachs mit einem Schmelzbereich von 70 - 90 °C, versehen ist.
  
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke im Bereich von 0.03-300 Mikrometer aufweist,

vorzugsweise von mehr als 10 Mikrometer.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb des Schrittes a) der Auftrag in einem Hochdruckverfahren, einem Flachdruckverfahren, einem Tiefdruckverfahren oder in einem Siebdruckverfahren, oder in einem Verfahren unter Verwendung von InkJet-, Dispencer-, Toner-, transferbasierte Technologie aufgebracht wird, wobei es sich vorzugsweise beim Substrat um ein Zellstoff und/oder Kunststoff-basiertes Substrat handelt, insbesondere um ein Papiersubstrat, Kartonsubstrat oder ein Foliensubstrat oder einen kunststoffbasierten Träger, bevorzugtermassen auf Basis von Polycarbonat, PVC, PET, ABS, PE, sowie Mischformen aus diesen Substraten respektive Trägern.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung nach dem Schritt b) nicht mehr klebrig ist, insbesondere mit einem Tack Wert von weniger als 10 J/m, vorzugsweise von weniger als 5 J/m, und vorzugsweise noch weich und verdichtbar ist, insbesondere mit einer Prägbarkeit von weniger als 50 N/mm<sup>2</sup>, vorzugsweise von weniger als 25 N/mm<sup>2</sup>, und wobei vorzugsweise die Trocknung unter Zuhilfenahme von bewegter Warmluft-, UV-, IR-, Elektronenstrahl-Einwirkung erfolgt, insbesondere vorzugsweise unter Ausschluss von Sauerstoff.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Durchführung von Schritt a), zwischen den Schritten c) und d), oder nach dem Schritt d) weitere Funktionsschichten ohne Bacteriorhodopsin-Farbwechselfarbstoff aufgebracht werden, wobei es sich dabei vorzugsweise um Schutzschichten, optisch absorbierende Schichten, optisch reflektierende Schichten, deckende Schichten, rückstrahlende Schichten oder mit anderen Farbstoffen eingefärbte Schichten handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Motiv um Symbole, Buchstaben, Muster, Rasterungen oder Kombinationen solche Elemente handelt.



8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen wenigstens auf der der Beschichtung zugewandten Seite für die Erzeugung einer glatten Oberfläche der Beschichtung eine polierte Oberfläche aufweisen oder für die Erzeugung einer strukturierten Oberfläche der Beschichtung eine texturierte Oberfläche aufweisen, oder eine Kombination von polierten Oberflächenabschnitten mit texturierten Oberflächenabschnitten aufweisen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen eine harte Oberfläche aufweisen, eine weiche Oberfläche aufweisen, oder auf der einen Substratsseite eine harte Oberfläche und auf der anderen Substratsseite eine weiche Oberfläche aufweisen, wobei es sich vorzugsweise im Falle einer harten Walze um eine Stahl-, Chrom-oder eine Quarz-Walze handelt, und im Falle einer weichen Walze vorzugsweise um eine kunststoffbeschichtete Walze oder eine Gummituch-Walze, eine Neopren-Walze oder eine Elastomer-beschichtete Walze handelt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Schritt d) das beschichtete Substrat einem Schritt unterzogen wird, in welchem die Farbwechsel-Pigmente ausgerichtet und/oder texturiert werden.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung um eine Formulierung auf Basis eines wasserverdünnbaren, acrylischen Bindemittel-Systems handelt, und/oder auf Basis eines UV-härtbaren Bindemittels, insbesondere auf Basis eines kationisch-UV-härtbaren Bindemittel, wobei die Formulierung vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 0,05 bis 100 Pa s, insbesondere bevorzugtermassen für Flexo-Druck im Bereich von 0,05 - 0,5 Pa s, für Offset im Bereich von 40 - 100 Pa s, für Tiefdruck im Bereich von 0,05 - 0,2 Pa s, und für Siebdruck im Bereich von 1 Pa s und/oder eine

Oberflächenspannung von weniger als 40 mN/m aufweist, und wobei weiterhin vorzugsweise das Farbwechselfigment in einem Gewichtsanteil im Bereich von 1-67 Gewicht-%, insbesondere vorzugsweise im Bereich von 15-32 Gewicht-% in der Formulierung vorliegt.

12. Substrat mit einer Beschichtung oder mehreren Beschichtungen in Form eines Motivs hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
13. Verwendung eines Substrats nach Anspruch 12 oder einer Beschichtung hergestellt nach einem der Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11 als papier- und/oder folienbasierte dekorative und/oder sicherheitsrelevante Elemente in Produkten wie insbesondere Pässe/Ausweise, ID-Karten, holographisch basierte/anhängige Produkte, Produkte aus dem Bereich der „Dünnsfilme“, etikettenbasierte Produkte wie insbesondere bevorzugt Visa-Sticker, Produkt- und Markenschutz-Etiketten, Laminier- und Transferfolien/-filme, Verpackungsfolien/-filme, Wertdrucke wie Steuermarken/-banderolen, Aktien, Tickets, Briefmarken, Siegel, Karten, Formulare und Vordrucke sowie Kombinationen von derartigen Elementen.
14. Verwendung eines Substrats nach Anspruch 12 oder einer Beschichtung hergestellt nach einem der Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11 als optischen, nicht-optischen oder elektronischen Datenspeicher wie insbesondere bevorzugtermaßen CDs, DVDs, polymerbasierte oder Molekularspeicher und Displays.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/060163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B41M3/14 B41M7/00 B42D15/00 B42D15/10  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B41M B42D B41F  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 14 702 A1 (HAMPP NORBERT [DE]) 5 October 2000 (2000-10-05) column 8, line 33 - column 9, line 32 column 10, line 45 - column 11, line 25 -----	1-13
Y	N. HAMPP ET AL.: "Printing Inks Containing the Photochromic Protein Bacteriorhodopsin", PROC. OF SPIE, vol. 3973, 2000, pages 118-125, XP002603734, page 121, paragraph 3.1 - paragraph 3.2 page 123, paragraph 4. ----- -/--	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  29 July 2011	Date of mailing of the international search report  09/08/2011
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Pulver, Michael
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/060163

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	N. HAMPP ET AL.: "Bacteriorhodopsin-based Multi-level Optical Security Features", PROC. OF SPIE-IS&T ELECTRONIC IMAGING, vol. 6075, 2006, pages 60750M-1-60750M-9, XP002603735, pages 60750M-4, paragraph 3.3.1 pages 60750M-6, paragraph 4. -----	1-14
Y	EP 1 273 459 A1 (INDIGO NV [NL] HEWLETT PACKARD INDIGO BV [NL]) 8 January 2003 (2003-01-08) paragraphs [0003], [0007], [0008] -----	1-14
A	EP 1 577 354 A2 (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]) 21 September 2005 (2005-09-21) paragraphs [0046] - [0048]; claims 9,12 -----	1-14
A	DE 41 05 952 A1 (PLANETA DRUCKMASCHINENWERK AG [DE] KOENIG & BAUER AG [DE]) 27 August 1992 (1992-08-27) the whole document -----	1-14
A	EP 0 327 788 A2 (SICPA HOLDING SA [CH]) 16 August 1989 (1989-08-16) the whole document -----	2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/060163
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19914702	A1	05-10-2000	AT 238912 T 15-05-2003
			AU 758715 B2 27-03-2003
			AU 3817100 A 23-10-2000
			CA 2368698 A1 12-01-2001
			CN 1347371 A 01-05-2002
			DK 1171309 T3 25-08-2003
			WO 0059731 A1 12-10-2000
			EP 1171309 A1 16-01-2002
			ES 2199155 T3 16-02-2004
			HU 0200446 A2 29-06-2002
			IL 145542 A 17-05-2005
			JP 2002540988 U 03-12-2002
			PT 1171309 E 30-09-2003
			RU 2240923 C2 27-11-2004
			US 6616964 B1 09-09-2003
EP 1273459	A1	08-01-2003	EP 1273458 A1 08-01-2003
EP 1577354	A2	21-09-2005	JP 2005271590 A 06-10-2005
			US 2005206705 A1 22-09-2005
DE 4105952	A1	27-08-1992	NONE
EP 0327788	A2	16-08-1989	AT 97685 T 15-12-1993
			CA 1340078 C 13-10-1998
			DE 3885880 D1 05-01-1994
			DE 3885880 T2 14-04-1994
			ES 2046326 T3 01-02-1994
			GB 2214191 A 31-08-1989
			JP 1223181 A 06-09-1989
			JP 2972216 B2 08-11-1999
			US 5630869 A 20-05-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B41M3/14 B41M7/00 B42D15/00 B42D15/10 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B41M B42D B41F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 14 702 A1 (HAMPP NORBERT [DE]) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Spalte 8, Zeile 33 - Spalte 9, Zeile 32 Spalte 10, Zeile 45 - Spalte 11, Zeile 25 -----	1-13
Y	N. HAMPP ET AL.: "Printing Inks Containing the Photochromic Protein Bacteriorhodopsin", PROC. OF SPIE, Bd. 3973, 2000, Seiten 118-125, XP002603734, Seite 121, Absatz 3.1 - Absatz 3.2 Seite 123, Absatz 4. ----- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
29. Juli 2011	09/08/2011	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Pulver, Michael	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	N. HAMPP ET AL.: "Bacteriorhodopsin-based Multi-level Optical Security Features", PROC. OF SPIE-IS&T ELECTRONIC IMAGING, Bd. 6075, 2006, Seiten 60750M-1-60750M-9, XP002603735, Seiten 60750M-4, Absatz 3.3.1 Seiten 60750M-6, Absatz 4. -----	1-14
Y	EP 1 273 459 A1 (INDIGO NV [NL] HEWLETT PACKARD INDIGO BV [NL]) 8. Januar 2003 (2003-01-08) Absätze [0003], [0007], [0008] -----	1-14
A	EP 1 577 354 A2 (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]) 21. September 2005 (2005-09-21) Absätze [0046] - [0048]; Ansprüche 9,12 -----	1-14
A	DE 41 05 952 A1 (PLANETA DRUCKMASCHINENWERK AG [DE] KOENIG & BAUER AG [DE]) 27. August 1992 (1992-08-27) das ganze Dokument -----	1-14
A	EP 0 327 788 A2 (SICPA HOLDING SA [CH]) 16. August 1989 (1989-08-16) das ganze Dokument -----	2



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/060163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19914702	A1	05-10-2000	AT 238912 T 15-05-2003
			AU 758715 B2 27-03-2003
			AU 3817100 A 23-10-2000
			CA 2368698 A1 12-01-2001
			CN 1347371 A 01-05-2002
			DK 1171309 T3 25-08-2003
			WO 0059731 A1 12-10-2000
			EP 1171309 A1 16-01-2002
			ES 2199155 T3 16-02-2004
			HU 0200446 A2 29-06-2002
			IL 145542 A 17-05-2005
			JP 2002540988 U 03-12-2002
			PT 1171309 E 30-09-2003
			RU 2240923 C2 27-11-2004
			US 6616964 B1 09-09-2003
-----			
EP 1273459	A1	08-01-2003	EP 1273458 A1 08-01-2003
-----			
EP 1577354	A2	21-09-2005	JP 2005271590 A 06-10-2005
			US 2005206705 A1 22-09-2005
-----			
DE 4105952	A1	27-08-1992	KEINE
-----			
EP 0327788	A2	16-08-1989	AT 97685 T 15-12-1993
			CA 1340078 C 13-10-1998
			DE 3885880 D1 05-01-1994
			DE 3885880 T2 14-04-1994
			ES 2046326 T3 01-02-1994
			GB 2214191 A 31-08-1989
			JP 1223181 A 06-09-1989
			JP 2972216 B2 08-11-1999
			US 5630869 A 20-05-1997
-----			