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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2021/197663 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

 B42D 25/387 (2014.01)
 D21H 21/36 (2006.01)

 B42D 25/36 (2014.01)
 A01N 35/00 (2006.01)

 B42D 25/29 (2014.01)
 A61L 2/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/000030

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. März 2021 (25.03.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102020002163.8 03. April 2020 (03.04.2020) DE

(71) Anmelder: GIESECKE+DEVRIENT CURRENCY TECHNOLOGY GMBH [DE/DE]; Prinzregentenstr. 159, 81677 München (DE).

- (72) Erfinder: MENGEL, Christoph; Haidstraße 7a, 83607 Holzkirchen (DE). MURVAI, Geza; Dessauer Straße 41, 04129 Leipzig (DE). WIEDNER, Bernhard; Wallbergstraße 3, 83714 Miesbach (DE). RENNER, Patrick; Margeritenweg 23, 83677 Reichersbeuern (DE). SCHIFF-MANN, Peter; Fehwiesenstr. 57, 81673 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ.

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

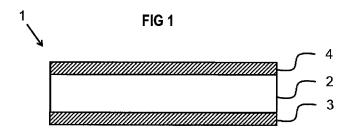
 hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

 mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



(54) Bezeichnung: WERTDOKUMENTSUBSTRAT UND VERFAHREN ZUM DESINFIZIEREN



- (57) **Abstract:** The invention relates to a value document substrate having two opposing main surfaces, at least one of the two main surfaces having a photosensitizer for generating singlet oxygen.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Wertdokumentsubstrat mit zwei gegenüber liegenden Hauptflächen, wobei zumindest eine der beiden Hauptflächen einen Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweist.



Wertdokumentsubstrat und Verfahren zum Desinfizieren

Die Erfindung betrifft ein Wertdokumentsubstrat, insbesondere ein umlauffähiges Wertdokument wie etwa eine Banknote, oder ein noch nicht umlauffähiges, insbesondere unbedrucktes, Sicherheitspapier zur Erzeugung eines Wertdokuments wie etwa eine Banknote. Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zum Desinfizieren des Wertdokumentsubstrats.

Bei der Herstellung von Wertdokumenten, z.B. Banknoten, erfolgt der

10 Druckvorgang zumeist in mehreren Druckschritten, wobei vielfältige aufeinanderfolgende Druck- und Veredelungsverfahren zum Einsatz kommen können. Einer der ersten Schritte ist hierbei in der Regel ein einfarbiger oder mehrfarbiger Untergrunddruck im Offset- und/oder Letterset-Verfahren.

Die hierfür verwendete Druckausstattung kann stark variieren und ist von den folgenden Parametern abhängig:

- die verwendeten Sicherheitsfarben bzw. Sicherheitspigmente;
- die Art des verwendeten (Papier-)Substrats (z.B. Substrate auf Basis von Baumwollfasern; auf Mischfasern beruhende Substrate, wobei Mischfasern insbesondere Baumwolle, Flachs, Leinen, Zellstoffe und Kunstfasern sind;
- 20 Substrate auf Basis von Kunststofffolien; imprägnierte und vorbeschichtete Substrate);
 - die Bereitstellung von zu bedruckenden Substraten, die einen inhomogenen Aufbau aufweisen (z.B. Papiersubstrate, die mit einem Folienelement versehen sind; teilweise vorbedruckte Substrate; Substrate mit auf Siebdruckbasis partiell aufgebrachten, flächigen Elementen);
 - die Bereitstellung von zu bedruckenden Substraten, die an verschiedenen
 Stellen einen unterschiedlichen pH-Wert und/oder eine unterschiedliche
 Papierfeuchte aufweisen, wobei hierbei auch unterschiedlich raue und poröse Oberflächen einen Einfluss haben.

25

5

- 2 -

Während Produktionsfehler, die zu einer sichtbaren Verschlechterung des Druckergebnisses führen, bereits an der Druckmaschine entdeckt und ausgeglichen werden können (z.B. die Farbführung), besteht bei sich auf die Substrattrocknung und/oder die Substratabmessungen auswirkenden Produktionsfehlern die Gefahr, dass diese den weiteren Produktionsprozess stark verzögern und zudem die Makulaturmenge erhöhen. Die für die Bedruckung notwendigen unterschiedlichen Druckausstattungen haben zudem einen starken Einfluss auf das Verhalten der Druckbögen in den weiteren Druckschritten. Druckschritte, die Wärme zuführen, führen zu Substratschrumpfungen. Bei Druckschritten, die unter hohem mechanischem Druck erfolgen, zeigen sich Dimensionsveränderungen (insbesondere Dimensionsvergrößerungen) am Substrat. Vor allem der im Wertpapier- und Sicherheitsdruck weitverbreitete Stichtiefdruck belastet Substrat und Farbschichten in besonderer Weise, sodass eine ausreichende Trocknung essentiell ist.

5

10

15

20

25

Wenn die Dimensionsveränderungen am Substrat bestimmte Toleranzgrenzen überschreiten, bleibt oft nur der Neudruck mit einer veränderten Druckausstattung. Alternativ kann die Druckausstattung der nachfolgenden Druckschritte angepasst werden, was mit hohem Aufwand und hohen Kosten verbunden ist.

Die mangelnde Trocknung eines bedruckten Substrats infolge einer problematischen Farbrezeptur oder infolge eines nicht wegschlagenden Substrats lässt sich zum Teil durch die Zufuhr von Wärme beschleunigen. Allerdings führt die Erwärmung von Druckerzeugnissen häufig zu einer schlecht kontrollierbaren Veränderung der Abmessungen des bedruckten Substrats. Dies ist insbesondere bei Zellulose-, Baumwoll- und weiteren Papiersubstraten der Fall, bei denen der Wärmeeintrag zu Feuchtigkeitsverlust führt. Als Fol-

ge kann der Passer bei den nachfolgenden Druckschritten oft nicht eingehalten werden. Auch bei der Verwendung von Kunststoffsubstraten oder hybriden Substraten (z.B. mehrlagige Folie/Papier/Folie-Substrate, wie sie aus WO 2004/028825 A2 bekannt sind) tritt der Effekt auf. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass sich das Ablegen von Druckfarbe innerhalb eines Stapels von Wertdokumenten auf diese Weise nicht wesentlich verbessern lässt. Das Ablegen von Druckfarbe bezeichnet hierin die Erscheinung, dass sich die noch nasse Druckfarbe am nächsten Druckbogen abbildet und dort das Druckergebnis stört.

10

5

Die Trocknung eines bedruckten Substrats lässt sich des Weiteren durch den Zusatz von metallhaltigen Trockenstoffen beschleunigen. Oxidativ trocknende Druckfarben (d.h. Druckfarben, die nicht zu den UV-Farben oder UV-Lacken gehören) enthalten üblicherweise einen Trockenstoff bzw. Sikkativ. 15 Trockenstoffe sind insbesondere organische Salze bestimmter Metalle wie Cobalt (z.B. Cobaltoctoat, Cobaltnaphthenat), Mangan, Calcium (z.B. Calciumoctoat), Zirkonium oder Cer. Metallhaltige Trockenstoffe entfalten lediglich in der Anwesenheit von Sauerstoff ihre Wirkung. Unter der Voraussetzung, dass Lagerung und Transport weitgehend unter Luftabschluss erfol-20 gen, kann ein Trockenstoff bereits ab Werk in die Farbe eingearbeitet werden. Der Nachteil an diesen Trockenstoffen ist allerdings, dass die Verwendung von (Schwer-)Metallverbindungen aus Gründen der arbeitsbedingten Sicherheits- und Gesundheitsgefährdungen problematisch sind. Eine geringe Einsatzkonzentration wäre daher wünschenswert, was aber zu langen 25 Trocknungszeiten führt.

Die Trocknung eines bedruckten Substrats lässt sich darüber hinaus durch den Zusatz von peroxidhaltigen Stoffen, wie etwa anorganische oder organische Peroxide, beschleunigen. Diese setzen beim Zerfallen radikalischen Sau-

-4-

erstoff frei und beschleunigen so die oxidative Trocknung der Farbschicht. Dies funktioniert auch an Stellen, an denen Luft- bzw. Sauerstoffmangel herrscht, folglich auch bei nicht wegschlagenden Substraten und in hohen bzw. großflächigen Wertdokument-Stapeln. Von Nachteil ist allerdings, dass peroxidhaltige Stoffe der Farbe erst verhältnismäßig kurz vor dem Druck hinzugefügt werden dürfen, weil die Farbe durch die mit dem Hinzufügen des Peroxids einsetzende chemische Reaktion nicht über einen längeren Zeitraum gelagert werden kann.

5

- Die Trocknung eines bedruckten Substrats lässt sich darüber hinaus durch den Einsatz von UV-trocknenden Untergrundfarben oder hybriden UV-Systemen anstelle von oxidativ trocknenden Systemen beschleunigen. Solche Farben sind allerdings deutlich teurer, besitzen häufig sensibilisierende Eigenschaften und weisen unter Umständen eine schlechte Überdruckbarkeit auf. Zudem besitzen sie als Fertigfarbe nur eine begrenzte Haltbarkeit. Ähnliches gilt auch für neuartige hybride Farbformulierungen, die sowohl konventionelle, oxidativ trocknende Farbbestandteile, als auch UV-härtende Farbbestandteile enthalten.
- Gemäß dem Stand der Technik WO 2013/178325 A2 wurde interessanterweise nachgewiesen, dass auch die Farbtrocknung von konventionellen Untergrundfarben mit UV-Strahlung beschleunigt wird.
- Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Wertdoku25 mentsubstrat wie etwa ein Sicherheitspapier oder ein Wertdokument bereitzustellen, das verglichen mit den im Stand der Technik bekannten Wertdokumentsubstraten bezüglich seiner Herstellung sowie im nachfolgenden
 Umlauf verbesserte Eigenschaften aufweist. Der vorliegenden Erfindung
 liegt insbesondere die Aufgabe zugrunde, ein Wertdokumentsubstrat wie

etwa ein Sicherheitspapier oder ein Wertdokument bereitzustellen, das eine vorteilhafte Trocknungsfähigkeit beim Bedrucken aufweist.

Die obige Aufgabe werden durch die im Hauptanspruch und im nebengeordneten Hauptanspruch definierte Merkmalskombination gelöst. Die abhängigen Ansprüche stellen bevorzugte Ausführungsformen dar.

Zusammenfassung der Erfindung

10

- 1. (Erster Aspekt der Erfindung) Wertdokumentsubstrat mit zwei gegenüber liegenden Hauptflächen, wobei zumindest eine der beiden Hauptflächen einen Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweist.
- 2. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach Klausel 1, wobei beide Hauptflächen des Wertdokumentsubstrats jeweils einen Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweisen.
- 3. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach Klausel 1 oder 2,
 wobei die Hauptfläche des Wertdokumentsubstrats bzw. beide Hauptflächen des Wertdokumentsubstrats jeweils vollflächig mit dem Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff versehen ist.
- 4. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 3, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff in einer Beschichtung, vorzugsweise einem Lack, eingebracht ist.

- 5. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 4, wobei das Wertdokumentsubstrat ein Sicherheitspapier zur Herstellung von Wertdokumenten, insbesondere Banknoten, ist.
- 6. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 3, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff Bestandteil einer (insbesondere konventionell bzw. physikalisch trocknenden) Untergrundfarbe ist, mit der das Wertdokumentsubstrat auf einer seiner beiden Hauptflächen oder auf beiden Hauptflächen in Form eines Untergrunddrucks bedruckt ist.
- 7. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 3, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff Bestandteil einer (insbesondere konventionell bzw. physikalisch trocknenden) Stichtiefdruckfarbe ist, mit der das Wertdokumentsubstrat auf einer seiner beiden Hauptflächen oder auf beiden Hauptflächen in Form eines Stichtiefdrucks bedruckt ist.
- 8. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1, 2, 3, 6 oder 7, wobei das Wertdokumentsubstrat ein Wertdokument, insbesondere eine Banknote oder ein Ausweisdokument, ist.
- 9. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 8, wobei das Wertdokumentsubstrat daran angepasst ist, dass die
 25 Farbtrocknung nach dem Bedrucken bei Bestrahlung mit UV-Strahlung infolge des Photosensibilisators zur Erzeugung von Singulettsauerstoff beschleunigt wird.

-7-

- 10. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 9, wobei das Wertdokumentsubstrat daran angepasst ist, dass der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff bei Bestrahlung mit UV-Strahlung eine antimikrobielle, insbesondere antibakterielle
- und/oder antivirale und/oder antimykotische Wirkung entfaltet, wobei der Photosensibilisator vorzugsweise in die Substratoberfläche eingebracht ist, insbesondere bevorzugt in eine Imprägnierung, in eine Vorbeschichtung, in eine Farbannahmeschicht oder in einen Schutzlack eingebracht ist.
- 10 11. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 10, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff ein 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat ist, wie z.B. beschrieben in der WO 2017/032892 A1.
- 12. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 10, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff ein 10H-Benzo[g]pteridin-2,4-dion-Derivat (siehe z.B. die WO 2012/175730 A1, die WO 2012/175706A1 und die WO 2012/175729 A1), ein 1H-Phenalen-1-on-Derivat (siehe z.B. die WO 2012/113860 A2), ein Perinaphthenon-Farbstoff (siehe z.B. die WO 2012/113860A2) oder ein Phenalen-1-on-Derivat (siehe z.B. die WO 2018/167264A1) ist.
 - 13. (Bevorzugte Ausgestaltung) Wertdokumentsubstrat nach einer der Klauseln 1 bis 12, wobei das Substrat ein Papiersubstrat, ein Polymersubstrat oder ein Hybridsubstrat ist, wobei im Falle des Hybridsubstrats insbesondere ein Folienverbundsubstrat mit einem Kern auf der Basis von Papier und Außenschichten auf der Basis von Polymeren bzw. Folien (insbesondere in Verbindung mit einer auf dem jeweiligen Polymer bzw. der jeweiligen Folie vor-

25

handenen Farbannahmeschicht) oder ein Verbundsubstrat mit einem Kern aus einem Kunststoffmaterial und Außenschichten auf Papierbasis vorliegt.

14. (Zweiter Aspekt) Verfahren zum Desinfizieren eines Wertdokumentsubstrats strats, umfassend den Schritt des Bereitstellens eines Wertdokumentsubstrats nach einer der Klauseln 1 bis 13 und den Schritt des Beaufschlagens des Wertdokumentsubstrats mit UV-Strahlung, sodass der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff bei der Bestrahlung mit UV-Strahlung eine antimikrobielle, insbesondere antibakterielle und/oder antivirale und/oder antimykotische, Wirkung entfaltet.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

5

10

15 Sauerstoff besitzt zwei unterschiedliche angeregte Zustände, die beide eine deutlich größere Energie als der Grundzustand besitzen. Bei beiden Zuständen sind die Spins der Elektronen entgegen der Hundschen Regel antiparallel ausgerichtet. Der stabilere angeregte Sauerstoff wird nach der quantenmechanischen Bezeichnung für diesen Zustand auch Singulett-Sauerstoff 20 (1O₂) genannt. Die beiden Singulett-Zustände unterscheiden sich dadurch, ob sich die beiden Elektronen in einem (Termsymbol: ${}^{1}\Delta_{g}$) oder beiden π^{*} -Orbitalen (Termsymbol: ${}^{1}\Sigma_{g}$) befinden. Der ${}^{1}\Sigma_{g}$ -Zustand ist energetisch ungünstiger und wandelt sich sehr schnell in den ${}^{1}\Delta_{g}$ -Zustand um. Der ${}^{1}\Sigma_{g}$ -Zustand ist diamagnetisch, der energetisch stabilere ${}^{1}\Delta_{g}$ -Zustand zeigt jedoch 25 aufgrund des vorhandenen Bahnmomentes (die der Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kern-Kern-Verbindungsachse entsprechende Quantenzahl – symbolisiert durch Σ , Π , Δ etc. – hat im ${}^{1}\Delta_{g}$ -Zustand den Wert ±2) Paramagnetismus vergleichbarer Stärke wie der von Triplett-Sauerstoff.

Die Bildung von Singulett-Sauerstoff ist auf verschiedenen Wegen möglich: sowohl photochemisch aus Triplett-Sauerstoff, als auch chemisch aus anderen Sauerstoffverbindungen. Eine direkte Gewinnung aus Triplett-Sauerstoff durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung (z.B. Licht) ist allerdings aus quantenmechanischen Gründen, in Form der Auswahlregeln für 5 die Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung, ausgeschlossen. Eine Möglichkeit, dieses Verbot zu umgehen, ist die gleichzeitige Bestrahlung mit Photonen und Kollision zweier Moleküle. Durch diesen unwahrscheinlichen Vorgang, der in der flüssigen Phase wahrscheinlicher ist, entsteht die blaue Farbe des flüssigen Sauerstoffs (Absorption im roten 10 Spektralbereich). Auch mit Hilfe geeigneter Farbstoffe, wie Methylenblau oder Eosin, lässt sich auf photochemischem Weg Singulett-Sauerstoff darstellen. Chemisch wird er aus Peroxiden gewonnen. Bei der Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Natriumhypochlorit entsteht zunächst die instabile Peroxohypochlorige Säure, die schnell in Chlorwasserstoff bzw. Chlorid und 15 Singulett-Sauerstoff zerfällt. Experimentell kann man auch Chlor in eine alkalische Wasserstoffperoxidlösung einleiten, wobei dann zunächst Hypochlorit entsteht, das dann weiter reagiert. Der Singulett-Sauerstoff reagiert schnell mit Emissionen im roten Bereich bei 633,4 nm und 703,2 nm zu Triplett-Sauerstoff.

Diese Form von Sauerstoff ist ein starkes und selektives Oxidationsmittel und wird in der organischen Chemie häufig verwendet. So reagiert er im Gegensatz zu normalen Sauerstoff mit 1,3-Dienen in einer [4+2]-

Cycloaddition zu Peroxiden. Mit Alkenen und Alkinen reagiert Singulett-25 Sauerstoff in einer [2+2]-Cycloaddition.

20

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass Singulettsauerstoff in der Lage ist, ungesättigte Doppelbindungen, wie sie in konventionel-

len Bindemitteln für Untergrundfarben oder Stichtiefdruckfaben eingesetzt werden, über eine alpha-H-Abstraktion zu vernetzen. Wird eine für das Bedrucken eines (Papier-)Substrats geeignete Druckfarbe mit Photosensibilisator versetzt und unmittelbar nach dem Druck einer UV-Strahlung ausgesetzt, wird die Farbtrocknung beschleunigt.

5

10

20

25

Setzt man eine bestimmte Verbindung, die als Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff geeignet ist, einer konventionellen Druckfarbe zu, lassen sich überraschenderweise sogar zwei vorteilhafte Eigenschaften implementieren:

Erstens die beschleunigte Trocknung der konventionellen Farben, insbesondere eine Untergrundfarbe und/oder eine Stichtiefdruckfarbe.

Zweitens eine antimikrobielle, insbesondere antibakterielle und/oder antivirale und/oder antimykotische Ausstattung eines Wertdokuments wie etwa eine Banknote.

Antimikrobielle, z.B. antimykotische, Beschichtungen von Oberflächen sind im Stand der Technik bekannt. Erfindungsgemäß wird eine antimikrobielle, z.B. antimykotische und/oder antivirale und/oder antibakterielle, Beschichtung eines Wertdokumentsubstrats auf Grundlage einer photoinduzierten Generierung von Singulettsauerstoff durch einen Photosensibilisator bereitgestellt. Bei Exposition mit (UV)-Licht wird Singulettsauerstoff frei, der aufgrund seiner Reaktivität in der Lage ist, Bakterien, Viren und/oder Pilze im näheren Umfeld abzutöten. Aufgrund der hohen Diffusionsfähigkeit des Sauerstoffs ist es nicht erforderlich, dass der Photosensibilisator in unmittelbarer Nähe zu den Bakterien, Viren und/oder Pilzen aufgebracht ist, sondern der Photosensibilisator wirkt auch im Abstand von ca. 5 mm.

Setzt man den Photosensibilisator z.B. als Bestandteil einer Untergrundfarbe oder einer Stichtiefdruckfarbe ein, so lässt sich ein großer Bereich eines Wertdokuments wie etwa eine Banknote antimikrobiell, insbesondere antibakteriell und/oder antiviral und/oder antimikotisch, ausstatten. Ferner kann wahlweise ein darauffolgendes Überlackieren erfolgen, weil Singulettsauerstoff auch durch eine wenige Mikrometer dicke Lackschicht diffundieren kann.

5

- Das erfindungsgemäße Wertdokumentsubstrat, z.B. ein Sicherheitspapier oder eine Banknote, weist ein flächiges Substrat auf, das zumindest teilweise mit einer den Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff enthaltenden, antimikrobiellen Beschichtung versehen ist. Durch die antimikrobiell wirksame Beschichtung wird die Lebensdauer von Wertdokumenten, die mit dem erfindungsgemäßen Sicherheitspapier hergestellt sind, verlängert und die Gefahr einer Erkrankung von Personen durch eine Übertragung pathogener Mikroorganismen bei Kontakt mit derartigen Wertdokumenten verringert.
- "Antimikrobiell" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass eine Wirksamkeit gegen Mikroorganismen besteht, wobei die Wirkung idealerweise in einem Abtöten der Mikroorganismen besteht, aber auch in einer Hemmung von Wachstum und Vermehrung der Mikroorganismen bestehen kann. Der Begriff "antimikrobiell" bedeutet insbesondere "antiviral"
 und/oder "antibakteriell" und/oder "antimykotisch".

"Mikroorganismen (Mikroben)" im Sinne der Erfindung sind insbesondere Bakterien, Pilze, wie Schimmelpilze und Hefepilze, sowie Viren, wobei im WO 2021/197663

PCT/EP2021/000030

- 12 -

Fokus der vorliegenden Erfindung die potentiell pathogenen Mikroorganismen sind.

Mittel zur Bekämpfung der Mikroorganismen, d.h. "antimikrobielle Mittel", im Sinne der Erfindung umfassen daher insbesondere antibakterielle, antifungale und antivirale Mittel, wobei deren Wirkung sowohl biozid (beispielsweise bakerizid) als auch biostatisch (beispielsweise bakteriostatisch) sein kann.

Die den Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff enthaltende antimikrobielle Beschichtung kann einschichtig oder mehrschichtig sein. Die antimikrobielle Beschichtung kann z.B. zweischichtig ausgebildet sein, wobei es in erster Linie die obere Schicht, d.h. die Außenschicht ist, die den Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff enthält, während die untere Schicht, d.h. die Schicht zwischen dem Substrat und der oberen Schicht, in erster Linie den Kontakt zu dem Substrat herstellt. Der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff kann des Weiteren ein Bestandteil einer (Vor-)Beschichtung oder einer Farbannahmeschicht des Wertdokumentsubstrats sein.

20

25

5

10

15

Die den Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff enthaltende Beschichtung bzw. Primerschicht kann insbesondere durch eine physikalisch trocknende Lackschicht gebildet werden. "Physikalisch trocknend" bedeutet, dass die Trocknung durch Verdunsten und/oder Wegschlagen der Lösungsmittel bzw. Dispersionsmittel in das Substrat erfolgt. Die Herstellung geeigneter Beschichtungen ist dem Fachmann bekannt, siehe z.B. die EP 2 634 309 A1 und die WO 2004/072378 A1. Besonders bevorzugt sind Dispersionslacke auf Wasserbasis. Beispiele für geeignete Primer-Zusammensetzungen sind Zusammensetzungen auf der Basis von Acrylaten,

WO 2021/197663

15

Polyesteracrylaten, Urethanacrylaten, Polyesterpolyurethanen und Acryl-Styrol-Polyurethanen. Wasserbasierte Dispersionen, insbesondere wasserbasierte Dispersionen aliphatischer Komponenten, sind besonders bevorzugt.

- Es versteht sich, dass sämtliche Beschichtungszusammensetzungen die üblichen Hilfsstoffe enthalten können. Übliche Hilfsstoffe sind beispielsweise Koaleszenzmittel, Verlaufmittel, Netzmittel, Entschäumungsmittel, Viskositäts-Modifizierungsmittel, Dispergier-Hilfsmittel und Verdünnungsmittel. Auch bevorzugt visuell nicht erkennbare Merkmalsstoffe, wie beispielsweise Lumineszenzstoffe, können in den Zusammensetzungen enthalten sein.
 - Der in der jeweiligen Beschichtung oder Farbschicht (z.B. eines Untergrunddrucks oder eines Stichtiefdrucks) enthaltene Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff ist bereits in geringen Mengen wirksam, was das Beschleunigen der Farbtrocknung sowie die antimikrobielle Wirkung angeht. Der Photosensibilisator kann z.B. in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 0,20 Gew.-% der die jeweilige Schicht bildenden Zusammensetzung (nass) eingesetzt werden.
- Wenn man den Photosensibilisator mittels eines UV-LED-Strahlers anstelle einer Quecksilberdampflampe anregt, erreicht man die vorteilhaften Effekte mit einem geringen Energieeinsatz.
- Als Photosensibilisator wird ein 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat 25 bevorzugt. Geeignete 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivate sowie deren Herstellung sind in der WO 2017/032892 A1 beschrieben.
 - Bevorzugte Strukturen geeigneter Photosensibilisatoren sind nachfolgend beschrieben, siehe auch die Schrift WO 2017/032892 A1:

1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat der Formel (100):

5

und/oder wenigstens ein 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat der Formel (101):

10

oder jeweils ein Salz und/oder Ester und/oder Komplex davon, wobei Q³, Q³a, Q⁴ und Q⁴a jeweils unabhängig voneinander ein substituierter oder unsubstituierter monozyklischer oder polyzyklischer, aromatischer Rest oder ein substituierter oder unsubstituierter monozyklischer oder polyzyklischer, heteroaromatischer Rest bedeuten,

15

wobei K Wasserstoff oder ein Kation bedeutet, und wobei M^{z+} ein Kation eines Metalls bedeutet, wobei z die formale Oxidationszahl des Metalls M ist und z eine ganze Zahl von 1 bis 7, vorzugsweise von 2 bis 5, bedeutet, und wobei

- 15 -

WO 2021/197663 PCT/EP2021/000030

(a1) wenigstens einer der Reste Q³, Q³a, Q⁴ und Q⁴a jeweils unabhängig voneinander ein unsubstituierter monozyklischer oder polyzyklischer, heteroaromatischer Rest ist, der wenigstens fünf Ringatome aufweist, wobei die Ringatome mindestens ein Kohlenstoffatom und wenigstens ein, vorzugsweise protonierbares, Stickstoffatom enthalten, oder
(a2) wenigstens einer der Reste Q³, Q³a, Q⁴ und Q⁴a, vorzugsweise jeder der Reste Q³ und Q⁴, vorzugsweise jeder der Reste Q³ und Q³a, vorzugsweise jeder der Reste Q³, Q³a und Q⁴, vorzugsweise jeder der Reste Q³, Q³a, Q⁴ und Q⁴a, jeweils unabhängig voneinander mit mindestens einem, vorzugsweise 1
bis 9, weiter bevorzugt 1 bis 7, weiter bevorzugt 1 bis 5, weiter bevorzugt 1 bis 4, weiter bevorzugt 2 bis 3, organischen Rest(en) W1, der die allgemeine Formel (4), (5), (6), (7), (8), oder (9), vorzugsweise (5), (7), oder (9), aufweist:

$$-(C(D)(E))_h-X, (4)$$

15
$$-A-(C(D)(E))_h-X$$
, (5)

$$-(C(D)(E))_k-Aryl-(C(D)(E))_l-X, (6)$$

$$-A-(C(D)(E))_k-Aryl-(C(D)(E))_l-X, \qquad (7)$$

$$-((C(D)(E))_m-A)_p-(C(D)(E))_n-X,$$
 (8)

$$-A-((C(D)(E))_m-A)_p-(C(D)(E))_n-X,$$
 (9),

20 substituiert ist,

25

wobei h eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 8, bedeutet, wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, bedeutet, wobei l eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, bedeutet, und wobei m, n und p jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4, bedeuten, und

wobei A jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff, bedeutet,

wobei D und E jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, G-R(I), oder G-C(=G)-R(II), bedeuten, wobei G jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff, bedeutet, und wobei die Reste R(1) und R(11) jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl,

- 5 Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, wobei Phenyl und Benzyl unsubstituiert oder substituiert sein können, wobei Aryl einen substituierten oder unsubstituierten Aromaten oder einen substituierten oder unsubstituierten Heteroaromaten, der kein Stickstoffatom enthält, bedeutet,
- 10 wobei X jeweils unabhängig voneinander ein organischer Rest ist, der (i) wenigstens ein neutrales, protonierbares Stickstoffatom, oder (ii) wenigstens ein positiv geladenes, vorzugsweise quartäres, Stickstoffatom oder (iii) wenigstens ein positiv geladenes, vorzugsweise quartäres, Phosphoratom enthält, und
- 15 wobei die Reste R1, R2, R3, R4 und R5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Cycloalkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkylaryl mit 1 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 5 bis 20 C-Atomen, Ether mit 2 bis 12 C-Atomen oder Glykol mit 2 bis 12 C- Atomen bedeuten, oder wobei
- 20 (b) der Rest R3 ein organischer Rest W2 ist, der die allgemeine Formel (4), (5), (6), (7), (8), (9), oder (10), vorzugsweise (4), aufweist:

$$-(C(D)(E))_h-X,$$
 (4)

$$-A-(C(D)(E))_h-X,$$
 (5)

25
$$-(C(D)(E))_k$$
-Aryl- $(C(D)(E))_l$ -X, (6)

$$-A-(C(D)(E))_k-Aryl-(C(D)(E))_l-X,$$
 (7)

$$-[(C(D)(E))_{m}-A]_{p}-(C(D)(E))_{n}-X, (8)$$

$$-A-[(C(D)(E))_m-A]_{p}-(C(D)(E))_n-X,$$
 (9),

$$-(-C(D)=C(E)-)_r-X,$$
 (10)

und

20

25

wobei, optional, wenigstens einer der Reste Q3, Q3a, Q4 und Q4a, vorzugsweise jeder der Reste Q³ und Q⁴, vorzugsweise jeder der Reste Q³ und Q³a, vorzugsweise jeder der Reste Q³, Q^{3a} und Q⁴, vorzugsweise jeder der Reste Q³,

- 5 Q^{3a}, Q⁴ und Q^{4a}, jeweils unabhängig voneinander mit mindestens einem, vorzugsweise 1 bis 9, weiter bevorzugt 1 bis 7, weiter bevorzugt 1 bis 5, weiter bevorzugt 1 bis 4, weiter bevorzugt 2 bis 3, organischen Rest(en) W1, der die allgemeine Formel (4), (5), (6), (7), (8), oder (9), vorzugsweise (5), (7), oder (9), aufweist, substituiert ist,
- 10 wobei h eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 2 bis 8, bedeutet, wobei k eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, bedeutet, wobei l eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 8, vorzugsweise von 2 bis 6, bedeutet, und wobei m, n, p, und r jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 15 von 2 bis 4, bedeuten, und
 - wobei A jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff, bedeutet,
 - wobei D und E jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, G-R(1), oder G-C(=G)-R(II), bedeuten, wobei G jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff, bedeutet, und wobei die Reste $R^{(l)}$ und $R^{(ll)}$ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, wobei Phenyl und Benzyl unsubstituiert oder substituiert sein können,
 - wobei Aryl einen substituierten oder unsubstituierten Aromaten oder einen substituierten oder unsubstituierten Heteroaromaten, der kein Stickstoffatom enthält, bedeutet,
 - wobei X jeweils unabhängig voneinander ein organischer Rest ist, der (i) wenigstens ein neutrales, protonierbares Stickstoffatom, (ii) wenigstens ein positiv geladenes, vorzugsweise quartäres, Stickstoffatom oder (iii) wenigstens

ein positiv geladenes, vorzugsweise quartäres, Phosphoratom enthält, und wobei die Reste R1, R2, R4 und R5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Alkylaryl mit 1 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 5 bis 20 C-Atomen, Ether mit 2 bis 12 C-Atomen oder Glykol mit 2 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff kann gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen ein 10H-Benzo[g]pteridin-2,4-dion-Derivat (siehe insbesondere die WO 2012/175730 A1, die WO 2012/175706 A1 und die WO 2012/175729 A1), ein 1H-Phenalen-1-on-Derivat (siehe insbesondere die WO 2012/113860 A2), ein Perinaphthenon-Farbstoff (siehe insbesondere die WO2012/113860 A2) oder ein Phenalen-1-on-Derivat (siehe insbesondere die WO 2018/167264 A1) sein.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Photosensibilisator Bestandteil einer (insbesondere konventionell bzw. physikalisch trocknenden)
Untergrundfarbe. Das Bedrucken eines (Papier-)Substrats mit einer solchen
Untergrundfarbe, gefolgt von einem Bestrahlen mit UV-Strahlung, resultiert
in einer vorteilhaften, beschleunigten Trocknung des bedruckten Substrats.

20

5

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Photosensibilisator Bestandteil einer (insbesondere konventionell bzw. physikalisch trocknenden) Stichtiefdruckfarbe. Das Bedrucken eines (Papier-)Substrats mit einer solchen Stichtiefdruckfarbe, gefolgt von einem Bestrahlen mit UV-

25 Strahlung, resultiert in einer vorteilhaften, beschleunigten Trocknung des bedruckten Substrats.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt eine Aktivierung der antimikrobiellen, insbesondere antibakteriellen und/oder antivira-

len und/oder antimykotischen Wirkung durch eine UV-Bestrahlung im Wertdokument-Umlauf, insbesondere im Umlauf der Banknote.

5

10

15

20

25

Um die oxidative Trocknung dickerer Farbschichten, z.B. Stichdruckfarben, insbesondere mit einer Schichtdicke >3 µm, und Druckfarben mit UV-Strahlung-absorbierenden Bestandteilen, z.B. Ruß oder Titandioxid, zu verbessern wird optional vorgeschlagen, dass das jeweilige bedruckte Substrat nicht nur auf der mit frischer Druckfarbe applizierten Substratseite, sondern zusätzlich auch auf der gegenüberliegenden Substratseite durch das Substrat hindurch mit UV-Strahlung beaufschlagt wird. Demzufolge findet das Beaufschlagen mit UV-Strahlung vorzugsweise auf beiden Substratseiten statt.

Geeignete Substrate sind insbesondere Papiersubstrate, Polymersubstrate und sogenannte Hybridsubstrate, worunter Folienverbundsubstrate zu verstehen sind, die entweder einen Kern auf der Basis von Papier und Außenschichten auf der Basis von Polymeren oder aber einen Kern aus einem Kunststoffmaterial und Außenschichten auf Papierbasis aufweisen. Es wird bevorzugt, Substrate auf Basis von Baumwollfasern zu verwenden, wobei gegebenenfalls Mischfasern und/oder Synthesefasern enthalten sein können. Darüber hinaus kann Papier, besser gesagt ein Papier-ähnliches Substrat, in einem speziellen Fall auch ausschließlich aus Synthesefasern vorliegen.

Das Substrat kann bestimmte Beschichtungen, Imprägnierungen oder auch Aufdrucke und/oder Sicherheitselemente bzw. Folienelemente aufweisen. Im Falle eines Polymersubstrats oder eines Verbundsubstrats mit einem Kern aus Papier und Außenschichten auf der Basis von Polymeren ist es zweckmäßig, auf das polymere Material eine oder mehrere Beschichtungen aufzubringen, die die Haftung des auf das jeweilige Substrat aufzubringenden Aufdrucks sicherstellen. Diese auf das polymere Material aufgebrachte

Schicht wird üblicherweise als Farbannahmeschicht bezeichnet. Im Falle eines Papiersubstrats sind Farbannahmeschichten in der Regel entbehrlich, allerdings kann das Papiersubstrat ganz oder teilweise beschichtet werden, um es mit bestimmten Eigenschaften, z.B. lumineszierenden Eigenschaften aufgrund aufgebrachter Lumineszenzstoffe, auszustatten. Farbannahmeschichten basieren üblicherweise auf in einem geeigneten Bindemittel eingebrachten Füllstoffen, z.B. Titandioxid-, Aluminiumoxid- oder Siliciumdioxid-Pigmente.

5

- Der Schritt des Behandelns des bedruckten Wertdokumentsubstrats mit UVStrahlung erfolgt zweckmäßigerweise durch Anwendung von UVTrocknungssystemen, die insbesondere auf Quecksilber-UVMitteldruckstrahlern oder Eisen- oder Gallium-dotierten Quecksilber-UVMitteldruckstrahlern basieren können. Die Strahlerleistung pro Lampe liegt
 im Bereich von 120 W/cm bis 250 W/cm, bevorzugt bei 180 W/cm. Ein geeignetes Strahlersystem sind zum Beispiel die von der Firma IST METZ
 GmbH angebotenen Aggregate BLK-5 oder BLK-2.
- Im Falle einer mit einem UV-Trocknungssystem ausgerüsteten (Simultan20)Druckmaschine erfolgt das Verfahren zweckmäßigerweise bei einer Druckgeschwindigkeit von 8000 bis 12000 Bögen/h, insbesondere 10000 Bögen/h,
 und einer Einstellung einer Einzelstrahlerdosisleistung innerhalb eines Bereichs von 4 mJ/cm² bis 100 mJ/cm². Mit Bezug auf die Vermeidung der
 Schrumpfung des Druckbogens wird bevorzugt, die Strahlerleistung innerhalb eines Bereichs von 4 mJ/cm² bis 60 mJ/cm² einzustellen, wobei der Bereich von 10 mJ/cm² bis 40 mJ/cm² insbesondere bevorzugt wird.

Der Schritt des Trocknens des mit UV-Strahlung behandelten, bedruckten Wertdokumentsubstrats erfolgt bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Tem-

peratur. Unter Raumtemperatur wird hierin eine Temperatur von 20°C verstanden. Die Trocknung bei erhöhter Temperatur kann insbesondere bei einer Temperatur in einem Bereich von 35°C bis 40°C erfolgen.

- 5 Um die Schrumpfung des Wertdokumentsubstrats zu vermeiden, wird bevorzugt, den Schritt des Trocknens der Wertdokumente in Form eines Wertdokument-Stapels durchzuführen. Der Wertdokument-Stapel kann insbesondere 200 bis 10 000 Druckbögen, bevorzugt 5000 bis 7000 Druckbögen, aufweisen. Ein Wertdokument-Stapel mit ca. 6000 Druckbögen wird für das Trocknen insbesondere bevorzugt. Des Weiteren wird bevorzugt, dass die Stapelkerntemperatur eine Temperatur von 40°C nicht überschreitet. Das Trocknen der Wertdokumente in Form eines Wertdokument-Stapels erfolgt bevorzugt bei Raumtemperatur.
- Der zugleich erzielte technische Effekt der Aktivierbarkeit der antimikrobiellen, insbesondere antibakteriellen und/oder antiviralen und/oder antimykotischen, Wirkung mittels UV-Bestrahlung im Wertdokument-Umlauf, insbesondere im Umlauf der Banknote, ist äußerst vorteilhaft.
- Gemäß einer speziellen Variante wird vorgeschlagen, dass die Beschichtung, insbesondere die Druckfarbe oder der Lack, wellenlängensensitive Photosensibilisatoren enthält, die lediglich auf die Wellenlänge des UV-Strahlers in der Druckmaschine ansprechen, um die oxidative Trocknung der oxidativ trocknenden Beschichtung, insbesondere Druckfarben oder Lacke (sogenannte Öldrucklacke), zu beschleunigen. Des Weiteren können vorzugsweise wellenlängensensitive Photosensibilisatoren enthalten sein, die lediglich auf die Wellenlänge und/oder Energie des UV-Strahlers zur Desinfektion der Wertdokumente, insbesondere Banknoten, abgestimmt sind.

Weitere Ausführungsbeispiele sowie Vorteile der Erfindung werden nachfolgend in Verbindung mit den Figuren erläutert.

Es zeigen:

5

- Fig. 1 ein erfindungsgemäßes Wertdokumentsubstrat, im vorliegenden Fall ein für die Herstellung einer Banknote geeignetes Sicherheitspapier, gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel;
- 10 Fig. 2 ein erfindungsgemäßes Wertdokumentsubstrat, im vorliegenden Fall eine Banknote, gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel; und
 - Fig. 3 ein erfindungsgemäßes Wertdokumentsubstrat, im vorliegenden Fall eine Banknote, gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel.

15

20

25

Die Figur 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Wertdokumentsubstrat 1, im vorliegenden Fall ein für die Herstellung einer Banknote geeignetes Sicherheitspapier, gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel in Querschnittansicht. Das Wertdokumentsubstrat 1 basiert auf einem Papiersubstrat 2, das sowohl an seiner oberen als auch an seiner unteren Hauptfläche eine Beschichtung 3 bzw. 4, nämlich einen Lack, aufweist, der einen besonderen Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweist. Als Photosensibilisator wurde ein 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat eingesetzt, das in der WO 2017/032892 A1 beschrieben ist (siehe insbesondere die Strukturen (40) bis (63), (68), (69a), (69b) und (70) im Anspruch 14 der WO 2017/032892 A1).

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sicherheitspapiers wird ein vollflächiges Papiersubstrat 2 bereitgestellt und darauf die antimikrobielle Be-

schichtung aufgebracht, indem zunächst in einem ersten Schritt als untere Beschichtungsschicht eine physikalisch trocknende Schicht auf das Substrat aufgebracht wird, um einen Kontakt zu dem darunterliegenden Substrat herzustellen und dessen Poren zu schließen, und dann in einem zweiten Schritt als obere Beschichtungsschicht eine den Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweisende Lackschicht aufgebracht wird.

Die Auftragung kann durch übliche Druckverfahren erfolgen, beispielsweise durch Flexodruck. Die untere Beschichtungsschicht ist lediglich optional, d.h. zur Ausführung der Erfindung nicht zwingend erforderlich.

10

15

20

25

Das erhaltene Sicherheitspapier zeigte im Zuge des Beaufschlagens mit UV-Strahlung beim nachfolgenden Bedrucken mit konventioneller Untergrundfarbe und mit konventioneller Stichtiefdruckfarbe infolge der Präsenz des Photosensibilisators zur Erzeugung von Singulettsauerstoff eine stark beschleunigte Farbtrocknung. Im Beispiel wurde eine für den Druck mit konventionell trocknenden Druckfarben geeignete Simultandruckmaschine mit nachgerüstetem UV-Trocknungssystem der Firma IST Metz ("BLK-5", zwei Strahler pro Seite mit einer Strahlerleistung von jeweils 180 W/cm) verwendet.

Darüber hinaus wurden verschmutzte Sicherheitspapier-Muster auf ihre desinfizierende und damit antibakterielle Wirksamkeit geprüft. Es zeigte sich eine hohe desinfizierende und damit antibakterielle Wirksamkeit, die im Zuge des Beaufschlagens mit UV-Strahlung infolge der Erzeugung von Singulettsauerstoff zustande kommt.

Die Figur 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Wertdokumentsubstrat 5, im vorliegenden Fall eine Banknote, gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel in

- 24 -

Querschnittansicht. Die Banknote 5 basiert auf einem Papiersubstrat 6, das sowohl an seiner oberen als auch an seiner unteren Hauptfläche mit einem drucktechnisch erzeugten, partiellen Untergrunddruck 7 in Form eines Musters versehen ist. Die Untergrundfarbe basiert auf einer konventionellen, physikalisch trocknenden Untergrundfarbe, die als weiteren Bestandteil einen besonderen Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweist. Als Photosensibilisator wurde ein 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat eingesetzt, das in der WO 2017/032892 A1 beschrieben ist (siehe insbesondere die Strukturen (40) bis (63), (68), (69a), (69b) und (70) im Anspruch 14 der WO 2017/032892 A1).

5

10

25

Die erhaltene Banknote 5 zeigte im Zuge des Beaufschlagens mit UVStrahlung beim Trocknen der Untergrundfarbe und beim nachfolgenden Bedrucken mit konventioneller Stichtiefdruckfarbe, um auf diese Weise ein
Muster 8 im Stichtiefdruck zu erzeugen, infolge der Präsenz des Photosensibilisators zur Erzeugung von Singulettsauerstoff in der UntergrunddruckSchicht 7 eine stark beschleunigte Farbtrocknung. Im Beispiel wurde eine für den Druck mit konventionell trocknenden Druckfarben geeignete Simultandruckmaschine mit nachgerüstetem UV-Trocknungssystem der Firma IST

Metz ("BLK-5", zwei Strahler pro Seite mit einer Strahlerleistung von jeweils 180 W/cm) verwendet.

Darüber hinaus wurden verschmutzte Banknoten auf ihre desinfizierende und damit antibakterielle Wirksamkeit geprüft. Es zeigte sich eine hohe desinfizierende und damit antibakterielle Wirksamkeit, die im Zuge des Beaufschlagens mit UV-Strahlung infolge der Erzeugung von Singulettsauerstoff zustande kommt.

- 25 -

Die Figur 3 zeigt ein erfindungsgemäßes Wertdokumentsubstrat 9, im vorliegenden Fall eine Banknote, gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel in Querschnittansicht. Die Banknote 9 basiert auf einem Papiersubstrat 10, das sowohl an seiner oberen als auch an seiner unteren Hauptfläche mit einem drucktechnisch erzeugten, partiellen Untergrunddruck 11 in Form eines Musters versehen ist. Die Untergrundfarbe basiert auf einer konventionellen, physikalisch trocknenden Untergrundfarbe. In einem darauffolgenden Schritt wurde die Banknote 9 mittels Stichtiefdruck mit einer Stichtiefdruckschicht 12 versehen. Die Stichtiefdruckfarbe basiert auf einer konventionellen, physikalisch trocknenden Stichtiefdruckfarbe, die als weiteren Bestandteil einen besonderen Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweist. Als Photosensibilisator wurde ein 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat eingesetzt, das in der WO 2017/032892 A1 beschrieben ist (siehe insbesondere die Strukturen (40) bis (63), (68), (69a), (69b) und (70) im Anspruch 14 der WO 2017/032892 A1).

Die erhaltene Banknote 9 zeigte im Zuge des Beaufschlagens mit UV-Strahlung beim Trocknen der Stichtiefdruck-Schicht 12 infolge der Präsenz des Photosensibilisators zur Erzeugung von Singulettsauerstoff eine stark beschleunigte Farbtrocknung. Im Beispiel wurde eine für den Druck mit konventionell trocknenden Druckfarben geeignete Simultandruckmaschine mit nachgerüstetem UV-Trocknungssystem der Firma IST Metz ("BLK-5", zwei Strahler pro Seite mit einer Strahlerleistung von jeweils 180 W/cm) verwendet.

25

5

10

15

20

Darüber hinaus wurden verschmutzte Banknoten auf ihre desinfizierende und damit antibakterielle Wirksamkeit geprüft. Es zeigte sich eine hohe desinfizierende und damit antibakterielle Wirksamkeit, die im Zuge des Beauf-

- 26 -

schlagens mit UV-Strahlung infolge der Erzeugung von Singulettsauerstoff zustande kommt.

- 27 -

Patentansprüche

- Wertdokumentsubstrat mit zwei gegenüber liegenden Hauptflächen, wo bei zumindest eine der beiden Hauptflächen einen Photosensibilisator zur
 Erzeugung von Singulettsauerstoff aufweist.
- Wertdokumentsubstrat nach Anspruch 1, wobei beide Hauptflächen des Wertdokumentsubstrats jeweils einen Photosensibilisator zur Erzeugung von
 Singulettsauerstoff aufweisen.
 - 3. Wertdokumentsubstrat nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Hauptfläche des Wertdokumentsubstrats bzw. beide Hauptflächen des Wertdokumentsubstrats jeweils vollflächig mit dem Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff versehen ist.
 - 4. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff in einer Beschichtung, vorzugsweise einem Lack, eingebracht ist.

20

15

- 5. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Wertdokumentsubstrat ein Sicherheitspapier zur Herstellung von Wertdokumenten, insbesondere Banknoten, ist.
- 6. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff Bestandteil einer Untergrundfarbe ist, mit der das Wertdokumentsubstrat auf einer seiner beiden Hauptflächen oder auf beiden Hauptflächen in Form eines Untergrunddrucks bedruckt ist.

- 28 -

7. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff Bestandteil einer Stichtiefdruckfarbe ist, mit der das Wertdokumentsubstrat auf einer seiner beiden Hauptflächen oder auf beiden Hauptflächen in Form eines Stichtiefdrucks bedruckt ist.

- 8. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 6 oder 7, wobei das Wertdokumentsubstrat ein Wertdokument, insbesondere eine Banknote oder ein Ausweisdokument, ist.
- 9. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Wertdokumentsubstrat daran angepasst ist, dass die Farbtrocknung nach dem Bedrucken bei Bestrahlung mit UV-Strahlung infolge des Photosensibilisators zur Erzeugung von Singulettsauerstoff beschleunigt wird.
- 10. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Wertdokumentsubstrat daran angepasst ist, dass der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff bei Bestrahlung mit UV-Strahlung eine antimikrobielle, insbesondere antibakterielle und/oder antivirale und/oder antimykotische Wirkung entfaltet, wobei der Photosensibilisator vorzugsweise in die Substratoberfläche eingebracht ist, insbesondere bevorzugt in eine Imprägnierung, in eine Vorbeschichtung, in eine Farbannahmeschicht oder in einen Schutzlack eingebracht ist.

25

5

10

15

20

11. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff ein 1,7-Diaryl-1,6-heptadien-3,5-dion-Derivat ist.

12. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff ein 10H-Benzo[g]pteridin-2,4-dion-Derivat, ein 1H-Phenalen-1-on-Derivat, ein Perinaphthenon-Farbstoff oder ein Phenalen-1-on-Derivat ist.

5

10

- 13. Wertdokumentsubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Substrat ein Papiersubstrat, ein Polymersubstrat oder ein Hybridsubstrat ist, wobei im Falle des Hybridsubstrats insbesondere ein Folienverbundsubstrat mit einem Kern auf der Basis von Papier und Außenschichten auf der Basis von Polymeren bzw. Folien, insbesondere in Verbindung mit einer auf dem jeweiligen Polymer bzw. der jeweiligen Folie vorhandenen Farbannahmeschicht, oder ein Verbundsubstrat mit einem Kern aus einem Kunststoffmaterial und Außenschichten auf Papierbasis vorliegt.
- 14. Verfahren zum Desinfizieren eines Wertdokumentsubstrats, umfassend den Schritt des Bereitstellens eines Wertdokumentsubstrats nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und den Schritt des Beaufschlagens des Wertdokumentsubstrats mit UV-Strahlung, sodass der Photosensibilisator zur Erzeugung von Singulettsauerstoff bei der Bestrahlung mit UV-Strahlung eine antimikrobielle, insbesondere antibakterielle und/oder antivirale und/oder

antimykotische, Wirkung entfaltet.

FIG 1

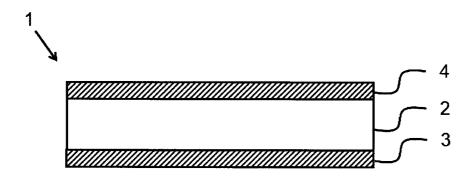


FIG 2

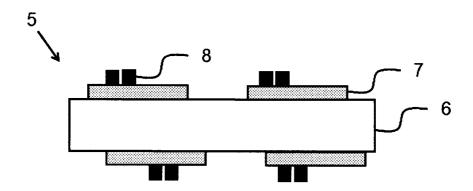
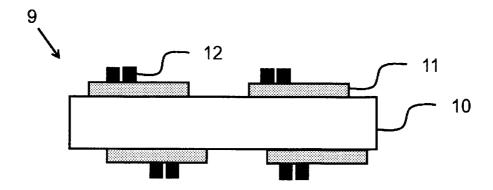


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/000030

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 $\textbf{\textit{B42D 25/387}} (2014.01) i; \textbf{\textit{B42D 25/36}} (2014.01) i; \textbf{\textit{B42D 25/29}} (2014.01) i; \textbf{\textit{D21H 21/36}} (2006.01) i; \textbf{\textit{A01N 35/00}} (2006.01) i;$ **A61L 2/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B42D; D21H; A61L

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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Further documents are listed in the continuation of Box C.

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017032892 A1 (UNIVERSITÄTSKLINIKUM REGENSBURG [DE]; UNIVERSITÄT SALZBURG [AT]) 02 March 2017 (2017-03-02) cited in the application	1,5,8-11,13,14
Y	page 3, line 17 - page 185, line 29; claims 1-22; figures 1-33	2-4,6,12
Y	EP 2634309 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]) 04 September 2013 (2013-09-04) cited in the application paragraph [0010] - paragraph [0084]; claims 1-16; figures 1-4	1-4,6,12
Y	WO 2012175730 A1 (TRIOPTO TEC GMBH [DE]; BAEUMLER WOLFGANG [DE] ET AL.) 27 December 2012 (2012-12-27) cited in the application	1-4,6,12,14
	page 5, line 1 - page 103, line 11; claims 1-15; figures 1-8	
Y	WO 2014046692 A1 (SPECTRA SYSTEMS CORP [US]) 27 March 2014 (2014-03-27) page 5, line 1 - page 11, line 29; claims 1-20; figures 1-3	1,14
A	WO 2010146065 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]; SEIDLER RUDOLF [DE] ET AL.) 23 December 2010 (2010-12-23) the whole document	1-14

* "A"	Special categories of cited documents: 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 application or patent but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"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
"O"	cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"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 parton willed in the art.
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"	being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
Date	of the actual completion of the international search	Date	of mailing of the international search report
	30 June 2021		09 July 2021
Name	e and mailing address of the ISA/EP	Auth	orized officer
p	uropean Patent Office .b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk letherlands		Seiler, Reinhold
Telep	shone No. (+31-70)340-2040		
Facsi	mile No. (+31-70)340-3016	Tele	phone No.
Form	PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)		

See patent family annex.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/000030

	ent document in search report		Publication date (day/month/year)	Pat	ent family member	(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017032892	A1	02 March 2017	AU	2016313143	A 1	29 March 2018
				BR	112018003800	A2	25 September 2018
				CA	2996098	A 1	02 March 2017
				CN	108347927	Α	31 July 2018
				EP	3135110	A 1	01 March 2017
				ES	2752229	T3	03 April 2020
				JP	2018532768	A	08 November 2018
				KR	20180074669	A	03 July 2018
				PL	3135110	T3	31 January 2020
				PT	3135110	T	19 November 2019
				SG	11201801534R	Α	28 March 2018
				US	2018272013	A 1	27 September 2018
				WO	2017032892	A 1	02 March 2017
EP	2634309	A1	04 September 2013	DE	102012004127	A1	05 September 2013
				EP	2634309	A 1	04 September 2013
WO	2012175730	A1	27 December 2012	DE	102011105653	A 1	27 December 2012
				EP	2723743	A 1	30 April 2014
				EP	3586632	A 1	01 January 2020
				ES	2755026	T3	21 April 2020
				PL	2723743	T3	31 March 2020
				US	2014200220	A 1	17 July 2014
				WO	2012175730	A 1	27 December 2012
WO	2014046692	A 1	27 March 2014	BR	112015006516	A2	04 July 2017
				CA	2885685	A 1	27 March 2014
				CA	2924846	A 1	27 March 2014
				CN	104755109	A	01 July 2015
				CN	108787630	A	13 November 2018
				EP	2897649	A 1	29 July 2015
				EP	3656578	A 1	27 May 2020
				ES	2769807	T3	29 June 2020
				HK	1208828	A 1	18 March 2016
				US	2014083473	A 1	27 March 2014
				US	2016107204	A 1	21 April 2016
				WO	2014046692	A 1	27 March 2014
WO	2010146065	A 1	23 December 2010	DE	102009024987	A 1	23 December 2010
				EP	2442987	A 1	25 April 2012
				ES	2592538	T3	30 November 2016
				WO	2010146065	A 1	23 December 2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2021/000030

a. klassifizierung des anmeldungsgegenstandes INV. B42D25/387 B42D25/36

A61L2/00

B42D25/29

D21H21/36

A01N35/00

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B42D D21H A61L

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 /	ALC WECENTLICH	ANGESEHENE LINTERI	ACEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	WO 2017/032892 A1 (UNIVERSITÄTSKLINIKUM REGENSBURG [DE]; UNIVERSITÄT SALZBURG [AT]) 2. März 2017 (2017-03-02) in der Anmeldung erwähnt	1,5, 8-11,13, 14
Υ	Seite 3, Zeile 17 - Seite 185, Zeile 29; Ansprüche 1-22; Abbildungen 1-33	2-4,6,12
Υ	EP 2 634 309 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]) 4. September 2013 (2013-09-04) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0010] - Absatz [0084]; Ansprüche 1-16; Abbildungen 1-4	1-4,6,12
	-/	

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber na
- "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
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2021	09/07/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seiler, Reinhold

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/000030

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2012/175730 A1 (TRIOPTO TEC GMBH [DE]; BAEUMLER WOLFGANG [DE] ET AL.) 27. Dezember 2012 (2012-12-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 1 - Seite 103, Zeile 11; Ansprüche 1-15; Abbildungen 1-8	1-4,6, 12,14
Υ	WO 2014/046692 A1 (SPECTRA SYSTEMS CORP [US]) 27. März 2014 (2014-03-27) Seite 5, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 29; Ansprüche 1-20; Abbildungen 1-3	1,14
A	WO 2010/146065 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]; SEIDLER RUDOLF [DE] ET AL.) 23. Dezember 2010 (2010-12-23) das ganze Dokument	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/000030

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2017032892 A1	02-03-2017	AU 2016313143 A1 BR 112018003800 A2 CA 2996098 A1 CN 108347927 A EP 3135110 A1 ES 2752229 T3 JP 2018532768 A KR 20180074669 A PL 3135110 T3 PT 3135110 T SG 11201801534R A US 2018272013 A1 WO 2017032892 A1	29-03-2018 25-09-2018 02-03-2017 31-07-2018 01-03-2017 03-04-2020 08-11-2018 03-07-2018 31-01-2020 19-11-2019 28-03-2018 27-09-2018 02-03-2017
EP 2634309 A1	04-09-2013	DE 102012004127 A1 EP 2634309 A1	05-09-2013 04-09-2013
WO 2012175730 A1	27-12-2012	DE 102011105653 A1 EP 2723743 A1 EP 3586632 A1 ES 2755026 T3 PL 2723743 T3 US 2014200220 A1 WO 2012175730 A1	27-12-2012 30-04-2014 01-01-2020 21-04-2020 31-03-2020 17-07-2014 27-12-2012
WO 2014046692 A1	27-03-2014	BR 112015006516 A2 CA 2885685 A1 CA 2924846 A1 CN 104755109 A CN 108787630 A EP 2897649 A1 EP 3656578 A1 ES 2769807 T3 HK 1208828 A1 US 2014083473 A1 US 2014046692 A1	04-07-2017 27-03-2014 27-03-2014 01-07-2015 13-11-2018 29-07-2015 27-05-2020 29-06-2020 18-03-2016 27-03-2014 21-04-2016
WO 2010146065 A1	23-12-2010	DE 102009024987 A1 EP 2442987 A1 ES 2592538 T3 WO 2010146065 A1	23-12-2010 25-04-2012 30-11-2016 23-12-2010