

(19)



(11)

EP 2 419 564 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.2014 Patentblatt 2014/33

(51) Int Cl.:
D21H 21/40 ^(2006.01) **D21H 21/42** ^(2006.01)
D21H 21/44 ^(2006.01) **B41M 5/26** ^(2006.01)
B41M 5/28 ^(2006.01) **B41M 5/30** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10713952.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/054938

(22) Anmeldetag: **15.04.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/119089 (21.10.2010 Gazette 2010/42)

(54) **WÄRMEEMPFLINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL MIT SICHERHEITSMERKMAL**

HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL WITH SECURITY FEATURE

MATERIAU D'ENREGISTREMENT THERMOSENSIBLE AVEC UNE CARACTÉRISTIQUE DE SÉCURITÉ

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

• **MEYR, Marcus**
86830 Schwabmünchen (DE)

(30) Priorität: **15.04.2009 DE 102009017444**

(74) Vertreter: **Reitstötter Kinzebach**
Patentanwälte
Sternwartstrasse 4
81679 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.2012 Patentblatt 2012/08

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 174 278 EP-A2- 0 945 281
EP-A2- 1 321 307 DE-A1- 19 842 866
DE-A1- 19 842 867 DE-A1-102007 006 059
US-A1- 2007 072 774 US-B1- 6 265 128
US-B1- 6 632 773

(73) Patentinhaber: **Sension Biologische Detektions- und Schnelltestsysteme GmbH**
86167 Augsburg (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHNEIDER, Peter**
86391 Stadtbergen (DE)

EP 2 419 564 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Sicherheitsmerkmal.

[0002] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien (Thermopapiere) umfassen ein Trägerpapier mit einer auf einer Seite angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, in die ein Farbbildner zusammen mit einem geeigneten Farbakzeptor eingebettet ist. Durch den Einfluss von Wärme, beispielsweise durch einen Thermodruckkopf, reagiert der Farbakzeptor mit dem (gegebenenfalls verkapselten) Farbbildner und es kommt zu einer Farbreaktion, welche die Informationen des Produkts oder Dokuments (Schrift oder Symbole) offenbart.

[0003] Die derzeit gebräuchlichen Dokumente auf der Basis üblicher Thermopapiere sind gegen betrügerische Veränderungen ungeschützt. Durch Manipulation mit geeigneten Lösungsmittelzubereitungen kann der bei bestimmungsgemäßer Anwendung entstandene sichtbare Farbstoff wieder in ein ungefärbtes Derivat verwandelt werden. Das nunmehr augenscheinlich unbedruckte Produkt oder Dokument kann in Folge durch das Aufbringen anderweitiger Informationen manipuliert werden. So ist es z.B. möglich, den Aufdruck von Thermopapieren wie z.B. Fahrscheinen, Kontoauszügen, Kassenbons oder Garantiebelegen auf beschriebene Art und Weise zu manipulieren. Es wurden von Betrügern bereits häufig beispielsweise der Aufdruck gebrauchter Fahrscheine gelöscht und diese erneut und missbräuchlich benutzt.

[0004] Zur Herstellung eines fälschungssicheren Papiers, bei dem Manipulationsversuche mit organischen Lösungsmitteln oder Oxidationsmitteln leicht erkennbar sind, schlägt die JP 2004149680 eine Tintenzubereitung vor, die einen Leukofarbstoff, einen Farentwickler, das Salz einer 2-Aminobenzothiazolverbindung und eine Mineralsäure enthält.

[0005] Die europäische Patentanmeldung EP 0 243 285 beschreibt ein Sicherheitspapier, das als zusätzliches Sicherheitsmerkmal in der Papiermasse einen wasserunlöslichen, aber öllöslichen Farbstoff enthält, um die auf dem Papier enthaltene Information vor Fälschungsversuchen mittels organischen Lösungsmitteln zu schützen.

[0006] Das deutsche Gebrauchsmuster DE 296 17 106 U1 offenbart ein Papier, welches in Bezug auf die Flächenmasse 0,05 % Farbstoff auf Anthrachinonbasis enthält, der bei Oberflächenbehandlung des Papiers mit Aceton oder einem ähnlichen Lösungsmittel ausblutet und eine auffällige Farbreaktion zeigt.

[0007] Aus der WO 00/16986 geht ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial hervor, bei dem als ein Sicherheitsmerkmal ein mit bloßem Auge unsichtbarer wasserunlöslicher Azinfarbstoff in das Trägerpapier eingearbeitet ist, der bei Oberflächenbenetzung mit einem organischen Lösungsmittel oder einer Säure eine auffäl-

lige Färbung bewirkt.

[0008] Die bekannten Vorschläge, wasserunlösliche organische Farbstoffe in die Papiermasse einzuarbeiten, haben sich in der Praxis nicht durchgesetzt. Ursache hierfür sind vermutlich die befürchtete Kontamination der Papiermaschine mit dem Farbstoff oder ungeklärte Probleme bei der Entsorgung des Farbstoff-belasteten Abwassers. Außerdem ist es technisch nicht einfach, den Farbstoff in geringer Konzentration gleichmäßig im Faserbrei zu dispergieren und ein Absetzen zu verhindern.

[0009] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, bei dessen Herstellung die geschilderten Nachteile nicht oder nur abgemildert auftreten.

[0010] Die Aufgabe wird gelöst durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das ein Trägerpapier mit einer auf einer Seite angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht umfasst und dadurch gekennzeichnet ist, dass

in das Trägerpapier Planchetten eingearbeitet sind, in denen ein partikulärer, wasserunlöslicher Azofarbstoff dispergiert ist.

[0011] Es wurde überraschend gefunden, dass partikuläre, wasserunlösliche Azofarbstoffe gut in der Papiermasse dispergiert werden können und in der Papiermasse lange in der Schwebe bleiben ohne abzusetzen oder aufzuschwimmen.

[0012] Das Einarbeiten von Planchetten als Sicherheitsmerkmal in die Papiermasse ist an sich bekannt. Die großen Papierhersteller sind mit der Handhabung und Verarbeitung von Planchetten vertraut. Der wasserunlösliche Azofarbstoff ist während des Papierherstellungsprozesses in den Planchetten fixiert und eine Kontamination der Papiermaschine mit dem Farbstoff ist nicht zu befürchten.

[0013] In den Planchetten sind die Partikel des Azofarbstoffs durch eine scharfe Phasengrenze von ihrer lokalen Umgebung abgegrenzt; die lokale Umgebung der Partikel ist frei von Azofarbstoff. Somit sind die dispergierten Farbstoff-Partikel für das menschliche Auge weitgehend unsichtbar. Die Planchetten erscheinen daher farblos oder allenfalls schwach gefärbt.

[0014] Wird das Papiererzeugnis im Zuge eines Manipulationsversuches mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Flüssigkeiten wie Haarspray oder Bremsflüssigkeit, behandelt, so werden die Farbstoffpartikel gelöst; die Farbstofflösung diffundiert in den Planchetten und kann auch in das die Planchetten umgebende Papiermaterial ausbluten. Das Aufzeichnungsmaterial wird intensiv verfärbt und der Manipulationsversuch irreversibel angezeigt.

[0015] Unter Planchetten werden kleine Blättchen eines Substrates verstanden. Die Planchetten können eine beliebige Form aufweisen, z. B. rund, oval, vieleckig, halbmondförmig und dergleichen, sind aber vorzugsweise rund. Der Durchmesser der Planchetten beträgt typischerweise 0,2 bis 3 mm. Die Planchetten können aus einem beliebigen Substrat bestehen, in dem der partiku-

läre, wasserunlösliche Azofarbstoff dispergiert werden und aus dem der Azofarbstoff mittels eines organischen Lösungsmittels eluiert werden kann und das bei der Herstellung des Trägerpapiers in die Papiermasse eingearbeitet werden kann. Es eignen sich poröse und/oder aus Fasern aufgebaute Flächengebilde. Insbesondere bestehen die Planchetten aus Papier.

[0016] Die Planchetten können aus Papier ausgestanzt werden, bei dessen Herstellung ein partikulärer, wasserunlöslicher Azofarbstoff im Faserbrei dispergiert wird. Die Papierfläche, aus der die Planchetten gestanzt werden, ist wesentlich geringer als die Fläche des Trägerpapiers. Das Papier, aus dem die Planchetten gestanzt werden, kann daher auf einer deutlich kleineren Papiermaschine oder Pilotanlage mit geringerem Abwasseranfall hergestellt werden.

[0017] In der Erfindung werden wasserunlösliche Azofarbstoffe verwendet. Unter einem wasserunlöslichen Azofarbstoff wird ein Azofarbstoff verstanden, dessen Wasserlöslichkeit bei 25 °C nicht größer als 0,1 g/100 ml ist. Der Farbstoff ist in der Regel frei von Sulfonsäure- bzw. Carboxylgruppen, d.h. nichtionisch. So ist gewährleistet, dass die Farbstoffe im Herstellungsprozess in die Planchetten und diese in das Papier eingearbeitet werden können, ohne dass der Azofarbstoff seine feinkörnige disperse Form verliert. Durch Verwendung eines wasserunlöslichen Azofarbstoffs ist außerdem sichergestellt, dass die Farbreaktion nicht durch Feuchtigkeit wie z.B. Wasser oder Handfeuchte ausgelöst wird.

[0018] Andererseits muss der Azofarbstoff öllöslich sein, damit er durch organische Lösungsmittel gelöst werden und so die Verteilungsfläche durch Diffusion vergrößern kann. Öllösliche Farbstoffe weisen eine Löslichkeit in Toluol bei 25 °C von wenigstens 1 g/100 ml auf.

[0019] Geeignete Azofarbstoffe sind z. B. unter Oil Red O [CAS 1320-06-5], Disperse Orange 13 [CAS 6253-10-7], Oil Red EGN [CAS 4477-79-6], Lipid Crimson [CAS 125455-63-2], Sudan Black B [CAS 4197-25-5] oder Gemischen davon ausgewählt.

[0020] Der wasserunlösliche Azofarbstoff wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägerpapiers bzw. der Planchetten (atro) eingesetzt.

[0021] Die Planchetten werden bei der Herstellung des Trägerpapiers in die Papiermasse eingearbeitet, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 200 Planchetten, vorzugsweise 20 bis 100, insbesondere etwa 50, bezogen auf 100 cm² Fläche des Trägerpapiers.

[0022] Die Papierherstellung in einer Papierfabrik erfolgt üblicherweise derart, dass in einer Stoffaufbereitungsanlage aus Frisch- oder Altpapierfasern oder einer Mischung der genannten Fasern ein geeigneter Papierrohstoff hergestellt wird. Der Stoffauflauf der Papiermaschine verteilt die Faserstoff-Wasser-Suspension gleichmäßig über die Breite eines Siebs der Siebpartie der Papiermaschine. Das Sieb ist beispielsweise als feines Endlossieb ausgebildet. Der aus dem Stoffauflauf aus-

tretende Faserbrei kann bis zu 99% Wasser oder mehr aufweisen. In der Siebpartie verfilzen sich die Fasern zu einer einheitlichen Papierbahn. Überschüssiges Wasser läuft durch das Sieb ab. Am Ende der Siebpartie kann der Wassergehalt der Papierbahn typischerweise bei etwa 80% liegen. Die Papierbahn ist dann bereits fest genug, um sie vom Sieb abzunehmen und mit Hilfe von Filzbändern in die anschließende Pressenpartie zu leiten. In der Pressenpartie wird die Papierbahn weiter entwässert. In der Pressenpartie wird die Papierbahn vorzugsweise mittels eines saugfähigen endlosen Filztuches zwischen Walzen aus Stahl und/oder Hartgummi hindurchgeführt und dadurch entwässert. Der Pressvorgang verdichtet das Papiergefüge, die Festigkeit erhöht sich und die Oberflächengüte wird entscheidend beeinflusst. In der auf die Pressenpartie folgenden Trockenpartie wird Wasser aus der Papierbahn verdampft. In der Trockenpartie durchläuft die Papierbahn mehrere vorzugsweise dampfbeheizte Trockenzyklinder. In der Trockenpartie kann das Rohpapier gleichmäßig trocknen und hat am Ende der Trockenpartie in der Regel eine Restfeuchte von wenigen Prozenten. Die Papierbahn wird in der Regel am Ende der Papiermaschine auf einen Tambour aufgewickelt. Eine Papiermaschine kann ein Glättwerk aufweisen, welches in der Regel der Trockenpartie nachgeordnet und dem Tambour vorgeordnet ist. Ein Glättwerk besteht in der Regel aus mehreren übereinander angeordneten Walzen, die der Papierbahn eine glatte Oberfläche und eine gleichmäßige Blattdicke geben.

[0023] Die Planchetten werden vorzugsweise in einer wässrigen Suspension aufgeschlämmt und bei der Papierherstellung durch ein Rohr auf das Sieb nahe der Stelle aufgebracht, an der die Blattbildung auf dem Sieb gerade beginnt. Durch einen innerhalb des Siebs erzeugten Unterdruck wird die Schicht der so aufgetragenen Fasern dabei unmittelbar entwässert, wodurch die anliegenden Planchetten in der Papierbahn fixiert werden.

[0024] Auf den so hergestellten Papierträger wird in an sich bekannter Weise eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgebracht, z. B. mit einer Streichmaschine.

[0025] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ist in üblicher Weise ausgestaltet. Sie enthält wenigstens einen Farbbildner und wenigstens einen Farbakzeptor. Als Farbbildner sind insbesondere Fluoranverbindungen bevorzugt, wie insbesondere 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran.

[0026] Als Farbakzeptor werden verschiedene Verbindungen verwendet, die in Kombination mit dem basischen Farbstoff eingesetzt werden. Beispiele sind anorganische saure Substanzen, wie aktivierter Ton, saurer

Ton, Attapulgit, Bentonit, kolloidales Siliciumdioxid und Aluminiumsilikat; organische saure Substanzen, wie Phenolverbindungen, z. B. Bisphenol A, aromatische Carbonsäuren, z. B. p-tert- Butylbenzoesäure, Trichlorbenzoesäure, oder organische Phosphorsäuren wie Octadecylphosphorsäure.

[0027] Üblicherweise wird ein Bindemittel in einer Menge von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Zusammensetzung, in die Beschichtungszusammensetzung einverleibt. Beispiele für nützliche Bindemittel sind Stärken, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Kasein, Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Carboxyl-modifizierter Polyvinylalkohol, Sulfo-modifizierter Polyvinylalkohol, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymersalze, Ethylen-Acrylsäure-Copolymersalze, Styrol-Acrylsäure-Copolymersalze und Styrol-Butadien-Copolymeremulsionen.

[0028] Der Beschichtungszusammensetzung können weitere Hilfsstoffe zugegeben werden, wie Dispergiermittel, beispielsweise Natriumdioctylsulfosuccinat und Metallsalze von Fettsäuren, UV-Absorptionsmittel, Entschäumungsmittel, fluoreszierende Farbstoffen und färbende Farbstoffen. Um ein Verkleben des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials am Druckkopf zu verhindern, kann man der Zusammensetzung eine Wachsdispersion zusetzen.

[0029] Um die Haftung von Rückständen am Druckkopf zu vermindern, ist es auch möglich, der Zusammensetzung ein anorganisches Pigment wie beispielsweise Kaolin, Tonerde, Talkum, Calciumcarbonat, Titanoxid, Kieselgur, Siliciumdioxid oder ein organisches Pigment wie beispielsweise Styrol-Mikrokügelchen, Nylonpulver, Polyethylenpulver, Harnstoff-Formaldehydharz-Füllstoff oder Stärketeilchen zusetzen.

[0030] Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher veranschaulicht.

Beispiel

[0031] Man mischte 20 g Oil Red O in 500 Liter Papierbrei ein. Die so präparierte Masse wurde als Blattbildner eingesetzt. Durch die geringe Pigmentkonzentration im Papierbrei entstand eine hohe Dispersionsverteilung und das entstehende Papier ist weitgehend farblos und besitzt nur eine sehr schwache Farbtönung. Mit dem ablaufenden Wasser wird ein Großteil des Farbstoffs ausgewaschen. Im Papier verbleiben etwa 1 Gew.-% Farbstoff (atro).

[0032] Aus dem so erhaltenen Papier stanzt man Planchetten (~ 2 mm²) und brachte diese in einer Menge von etwa 50 Planchetten pro 100 cm² erneut in Papierbrei ein.

[0033] Das so hergestellte Papier kann als Papierträger für ein Thermopapier verwendet werden.

[0034] Bei Manipulationsversuchen mit Flüssigkeiten wie Haarspray oder Bremsflüssigkeit wird der dispergierte Farbstoff gelöst und färbt das umgebende Papier deutlich sichtbar ein. Manipulierte Dokumente sind so eindeutig identifizierbar.

5 Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Trägerpapier mit einer auf einer Seite angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** in das Trägerpapier Planchetten eingearbeitet sind, in denen ein partikulärer, wasserunlöslicher Azofarbstoff dispergiert ist.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Planchetten aus Papier bestehen.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Planchetten einen Durchmesser von 0,2 bis 3 mm aufweisen.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Planchetten 0,1 bis 10 Gew.-% wasserunlöslichen Azofarbstoff enthalten, bezogen auf das Gewicht der Planchetten (atro).
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägerpapier 5 bis 200 Planchetten pro 100 cm² enthält.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Azofarbstoff unter Oil Red O, Disperse Orange 13, Oil Red EGN, Lipid Crimson, Sudan Black B oder Gemischen davon ausgewählt ist.

40

Claims

1. Heat-sensitive recording material comprising a paper backing having a heat-sensitive recording layer disposed on one side, **characterized in that** the paper backing incorporates planchettes comprising a particulate water-insoluble azo dye in dispersed form.
2. Recording material according to Claim 1, **characterized in that** the planchettes consist of paper.
3. Recording material according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the planchettes are from 0.2 to 3 mm in diameter.
4. Recording material according to any preceding claim, **characterized in that** the planchettes contain

55

from 0.1 to 10 wt% of water-insoluble azo dye, based on the absolutely dry weight of the planchettes.

5. Recording material according to any preceding claim, **characterized in that** the paper backing contains from 5 to 200 planchettes per 100 cm². 5
6. Recording material according to any preceding claim, **characterized in that** the azo dye is selected from Oil Red O, Disperse Orange 13, Oil Red EGN, Lipid Crimson, Sudan Black B or mixtures thereof. 10

Revendications

1. Matériau d'enregistrement thermosensible, comprenant un papier support avec une couche d'enregistrement thermosensible disposée d'un côté, **caractérisé en ce que** des planchettes sont incorporées dans le papier support, dans lesquelles planchettes est dispersé un colorant azoïque particulière insoluble à l'eau. 15 20
2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les planchettes sont constituées de papier. 25
3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les planchettes présentent un diamètre de 0,2 à 3 mm. 30
4. Matériau d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les planchettes contiennent de 0,1 à 10 % en poids de colorant azoïque insoluble dans l'eau, par rapport au poids des planchettes (atro). 35
5. Matériau d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le papier support contient de 5 à 200 planchettes par 100 cm². 40
6. Matériau d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le colorant azoïque est sélectionné parmi Oil Red O, Disperse Orange 13, Oil Red EGN, Lipid Crimson, Sudan Black B ou des mélanges de ceux-ci. 45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 2004149680 B [0004]
- EP 0243285 A [0005]
- DE 29617106 U1 [0006]
- WO 0016986 A [0007]