



(11)

EP 1 925 459 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.05.2008 Patentblatt 2008/22

(51) Int Cl.:
B41M 5/337^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07121262.5**

(22) Anmeldetag: **22.11.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(30) Priorität: **24.11.2006 DE 102006056003**

(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg
GmbH
24941 Flensburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Neukirch, Matthias
24943, Flensburg (DE)**
• **Marx, Matthias
24589, Nortorf (DE)**

(74) Vertreter: **Hiller, Volker
Mitsubishi HiTec Paper Flensburg GmbH
Husumer Strasse 12
24941 Flensburg (DE)**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Authentifikationsmerkmal**

(57) Vorgeschlagen wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Substrat sowie eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial als Au-

thentifikationsmerkmal eine zusätzliche Schicht mit nicht farbigen, in Wasser und/oder in Alkohol löslichen Feststoffpartikeln aufweist, wobei die Feststoffpartikel in einer wässrigen Lösung stark alkalisch reaktiv sind.

EP 1 925 459 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Authentifikationsmerkmal, umfassend ein Substrat, optional eine auf das Substrat aufgebrachte pigmentierte Zwischenschicht sowie eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht.

[0002] Aufzeichnungsmaterialien der genannten Art bestimmen das tägliche Leben in der Gesellschaft und innerhalb des Berufslebens. Für den Einsatz von Aufzeichnungsmaterialien, deren berechnete Verwendung allgemein durch eine spezifische Markierung des für diesen Zweck zugelassenen Materials nachzuweisen ist, wurden in der Vergangenheit bereits verschiedene Lösungen authentizitätsnachweisender Sicherheitsmerkmale vorgeschlagen.

[0003] Authentizitätsnachweise für Dokumente in Form passiver Untersuchungen werden beispielsweise ermöglicht durch sich größter Beliebtheit erfreuender Wasserzeichen, das sind Zeichnungen im Papier, die in der Regel durch unterschiedliche Papierdicke hervorgerufen wird. Es wird unterschieden zwischen

- echten Wasserzeichen, die durch Verdrängung (so genannte Licht-Wasserzeichen) oder durch Anreicherung (so genannte Schatten-Wasserzeichen) der Fasermasse beispielsweise unter Verwendung eines Egoutteurs in der Siebpartie einer Papiermaschine hergestellt werden,
- halbechten, so genannten Moletten-Wasserzeichen, die durch die Prägung des noch nassen Papiers in der Presspartie einer Papiermaschine erzeugt werden, wobei die Ausbildung solcher wie auch echter Wasserzeichen in den Substraten wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien unter anderem in der EP 0 611 664 B1 beschrieben wird,
- und schließlich unechten Wasserzeichen, wobei letztere gewöhnlich außerhalb der Papiermaschine entweder durch das Prägen oder durch das Bedrucken des fertig gestellten Papiers mit einem farblosen, gerne auch unter UV-Licht fluoreszierenden Lack erstellt werden, wie es unter anderem in der EP-A-0 844 097 beschrieben wird. Im zuletzt beschriebenen Beispiel für ein unechtes Wasserzeichen wird selbstverständlich keine unterschiedliche Papierdicke mehr durch die Zeichnung im Papier hervorgerufen.

[0004] Ausgehend von den bekannten unechten Wasserzeichen wurde es als ein Nachteil für bestimmte Anwendungen erkannt, dass dieses authentizitätsnachweisende Sicherheitsmerkmal jederzeit erkennbar ist. Der vorliegenden Erfindung lag dann die Aufgabe zugrunde, ein Authentifikationsmerkmal für ein Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das nicht jederzeit und unmittelbar, sondern nur ab einem gewünschten Zeitpunkt, in dem die Echtheit des das Merkmal tragenden Aufzeichnungsmaterials nachgewiesen werden soll, sichtbar sein soll.

[0005] Die vorgegebene Aufgabe wird gelöst durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Authentifikationsmerkmal, umfassend ein Substrat sowie eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei Farbbildner und Farbakzeptoren unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren. Das vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial weist als Authentifikationsmerkmal eine zusätzliche Schicht mit nicht farbigen, in Wasser und/oder in Alkohol löslichen Feststoffpartikeln auf, wobei die Feststoffpartikel in einer wässrigen Lösung stark alkalisch reaktiv sind.

[0006] Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet nicht farbig im Zusammenhang mit den Feststoffpartikeln, dass diese im trockenen Zustand weiß bzw. weißlich erscheinen, während eine Wasser- bzw. Alkohollösung mit diesen Feststoffpartikeln transparent ist.

[0007] In einer wässrigen Lösung sind die Feststoffpartikel stark alkalisch reaktiv, was bedeutet, dass eine solche wässrige Lösung einen pH-Wert über 9,0, bevorzugt über 10,0 und noch besser über 11,0 aufweist.

[0008] Die zusätzliche Schicht wird bevorzugt in Form

- eines Musters,
- von Logos bzw. von fortlaufenden Nummerierungen
- eines diagonalen Streifengittermusters

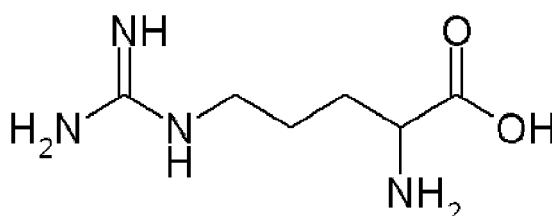
und/oder in Formen, wie sie aus zyklisch wiederkehrenden Wasserzeichen bekannt sind, aufgebracht. Es ist möglich, die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit der zusätzlichen Schicht zu unterlegen, so dass sie zwischen Substrat und Aufzeichnungsschicht bzw., sofern im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform gegeben, zwischen pigmentierter Zwischenschicht und Aufzeichnungsschicht gelegen ist. Als besonders bevorzugt gilt eine Ausführungsvariante, bei der die zusätzliche Schicht mit den nicht farbigen, in Wasser und/oder in Alkohol löslichen Feststoffpartikeln direkt auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgebracht ist.

[0009] Als mögliche Methoden zur Aufbringung der zusätzlichen Schicht auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht haben sich Stempeln sowie generell alle analogen Druckverfahren wie insbesondere Offset-Drucken bewährt, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein. Auch ist die Aufbringung der zusätzlichen Schicht mittels Tintenstrahldruck geeignet. Jedoch gelten wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht gestempelter bzw. gedruckter zusätzlicher Schicht als besonders bevorzugt.

[0010] Ein gut geeignetes Beispiel für die Feststoffpartikel der zusätzlichen Schicht ist Guanidincarbonat. Eine 15%-tige wässrige Guanidincarbonat-Lösung mit einem pH-Wert von 11,5, in einer bevorzugten Ausführungsform mit einem Zusatz von, bezogen auf die wässrige Guanidincarbonat-Lösung, 5 % Ethanol versehen, lässt sich als Authentifikationsmerkmal hervorragend auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufbringen, wobei eine derart ausgebildete Schicht zudem schnell einzieht und trocknet.

[0011] Guanidincarbonat ist hervorragend in der Lage, die farbbildende Reaktion von Farbbildner und Farbakzeptoren bei Wärmezufuhr durch die Ausbildung einer stark alkalischen Umgebung zu blockieren, wobei diese Blockierung erfindungswesentlich scharf begrenzt und in Form des beabsichtigten Musters erfolgt. Nachteilig an Guanidincarbonat ist dessen geringe Stabilität, was sich durch eine graue bis gelbliche Verfärbung zeigt. Wird das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial hingegen nur für einen vergleichsweise kurzen Zeitraum von wenigen Stunden bis hin zu wenigen Tagen genutzt, ist Guanidincarbonat aufgrund niedriger Beschaffungspreise sehr gut zu nutzen.

[0012] Ein weiteres Beispiel für die Feststoffpartikel der zusätzlichen Schicht ist Arginin, das der folgenden Formel (1) genügt:



[0013] Arginin weist nicht die Nachteile einer geringen Stabilität auf und ist gleichzeitig in der Lage, sehr scharfkantige Blockierungen der farbbildenden Reaktion von Farbbildner und Farbakzeptoren bei Wärmezufuhr zu gewährleisten. Dazu wird bevorzugt eine 3 bis 5%tige wässrige Argininlösung zur Aufbringung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht benutzt. In diese Lösung kann zusätzlich ein Netzmittel, insbesondere Olfen, und, bezogen auf die Argininlösung, zu 1 bis 3,5 % eine beispielsweise 12%tige Polyvinylalkohollösung und zu 4 bis 8 % Ethanol zugegeben werden.

[0014] Ein weiteres Beispiel für die Feststoffpartikel der zusätzlichen Schicht ist Lysin.

[0015] Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kann als Farbbildner mindestens eine Substanz enthalten, ausgewählt aus der Gruppe der aus dem Stand der Technik bekannten Phthalid-, Xanthen-, Fluoran-, Triarylmethan-, Diphenylmethan-, Fluoren-, Oxazin-, Thiazin- oder Spiropyran-Verbindungen, wobei Xanthen-Verbindungen als bevorzugt gelten.

[0016] Typische Verbindungen dieser Art sind beispielsweise:

[0017] Xanthen-Verbindungen:

[0018] Rhodamine-B-anilinolactam, Rhodamine-B-p-chloroanilinolactam, 3-Diethylamino-7-dibenzylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-octylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-phenylfluoran, 3-Diethylamino-7-chlorofluoran, 3-Diethylamino-6-chloro-7-methylfluoran, 3-Diethylamino-7-(3,4-dichloroanilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloroanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl, N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl, N-tolyl)amino-6-methyl-7-phenylethylfluoran, 3-Diethylamino-7-(4-nitroanilino)fluoran, 3-(N-Methyl, N-propyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl, N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl, N-tetra-hydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, etc.

[0019] Triarylmethan-Verbindungen:

[0020] 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (Kristall Violett Lacton), 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(1,2-dimethylindol-3-yl)phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindol-3-yl)phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(2-phenylindol-3-yl)phthalid, 3,3-Bis(1,2-dimethylindol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis(1,2-dimethylindol-3-yl)-6-dimethylamino-phthalid, 3,3-Bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis(2-phenyl-indol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3-p-Dimethylaminophenyl-3(1-methylpyrrol-2-yl)-6-dimethylaminophthalid, etc.

[0021] Diphenylmethan-Verbindungen:

[0022] 4,4'-Bis-dimethylaminophenyl-benzhydrylbenzylether, N-Halophenylleucoauramine, N-2,4,5-Trichlorophenyl-leucoauramin, und dergleichen.

[0023] Thiazine-Verbindungen:

[0024] Benzoylleucomethylenblau, p-Nitrobenzoylleucomethylenblau, etc.

[0025] Spiropyran-Verbindungen:

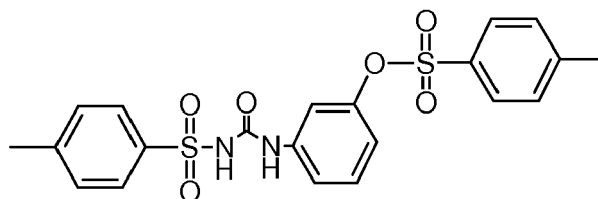
[0026] 3-methylspiro-dinaphthopyran, 3-ethylspiro-dinaphthopyran, 3,3-dichlorospiro-dinaphthopyran, 3-benzylspiro-dinaphthopyran, 3-methyl-naphtho-(3-methoxy-benzo)spiropyran, 3-propyl-spiro-benzopyran, etc.

[0027] Weiterhin kann die Aufzeichnungsschicht beispielsweise auch eine oder mehrere der folgenden, im nahen Infrarot-Bereich absorbierenden Verbindungen enthalten:

[0028] 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(diethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylamino-phthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(diethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3,3-Bis[2-(4-dimethylamino-phenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid, etc.

[0029] Als ganz besonders bevorzugte Farbbildner in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Substanzen, ausgesucht aus der Liste, umfassend: 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.

[0030] Die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann grundsätzlich alle zu den genannten und insbesondere zu den bevorzugt aufgeführten Farbbildner im einzelnen passenden Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Bevorzugt weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der Formel (2)



auf.

[0031] Die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit bevorzugt auch Sensibilisatoren mit einem Schmelzpunkt idealerweise von 60°C bis 180°C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt von 80°C bis 140°C, enthalten. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise: Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, Stearamid, N-Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzylloxalat, Benzyl-naphthylether, Diphenylsulfon, etc., wobei Benzyl-naphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Di(phenoxy)-ethan als bevorzugt gelten.

[0032] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, etc., die allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere, etc. bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol allein und/oder in Verbindung mit Acrylat-Copolymere und/oder in Verbindung mit Methylcellulose als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht (atro) der Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich von 12 bis 25 Gew.-% (atro), bevorzugt in einem Bereich von 18 bis 22 Gew.-% (atro) in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0033] Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Me-

tallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat, usw.; Wachse, zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide, Kastorwachs, usw. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

[0034] Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform ist die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte Beschichtungsmasse wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m² und noch besser zwischen 2,3 und 5,8 g/m².

[0035] Zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ist zweckmäßigerweise eine pigmentierte Zwischenschicht angeordnet. Ist die Zwischenschicht in einer bevorzugten Ausführungsform mit egalisierenden Beschichtungsvorrichtungen aufgetragen, wie sie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Raketstreichwerke darstellen, kann die Zwischenschicht ferner einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Beschichtungsmasse für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Für die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 11 g/m² bewährt.

[0036] Werden in die zwischen der Aufzeichnungsschicht und Substrat gelegene Zwischenschicht anorganische öl-absorbierende Pigmente eingebunden, können diese Pigmente die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Druckbildausbildung aufnehmen und begünstigen damit eine noch sichere und schnellere Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung, weshalb eine solche Ausführungsform als bevorzugt gilt.

[0037] Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Pigmente der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g und noch besser von 100 cm³/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweisen. Kalziniertes Kaolin hat sich aufgrund seines großen Absorptionsreservoirs in den Hohlräumen besonders bewährt. Jedoch auch folgende anorganische Pigmente sind als Bestandteile der Zwischenschicht sehr gut geeignet: Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0038] In Versuchen zeigte sich, dass auch die Einbindung von organischen Pigmenten in die pigmentierte Zwischenschicht sehr vorteilhaft sein kann, was damit begründet wird, dass solche organischen Pigmente in einem besonderen Maße einem hohen Wärmereflexionsvermögen der Zwischenschicht zuträglich sind. Die in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials angeordneten organischen, so genannten Hohlkörperpigmente weisen in ihrem Inneren Luft auf, die einen guten Wärmeisolator darstellt. Die so als Wärmereflexionsschicht optimierte Zwischenschicht erhöht das Ansprechverhalten der Aufzeichnungsschicht gegenüber Wärme, was das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials deutlich erhöht und ferner die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker nach oben zu setzen vermag.

[0039] Das Mengenverhältnis zwischen organischem und anorganischem Pigment ist ein Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 5 bis 30 Gew.-% bzw. besser zu 8 bis 20 Gew.-% aus organischem und zu 95 bis 70 Gew.-% bzw. besser zu 92 bis 80 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0040] Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die pigmentierte Zwischenschicht mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Im Rahmen von Versuchen mit anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der pigmentierten Zwischenschicht zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-%, eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

[0041] Insbesondere, wenn die zusätzliche Schicht mit den nicht farbigen, in Wasser und/oder in Alkohol löslichen Feststoffpartikeln auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgestempelt bzw. aufgedruckt ist, weist das vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial bevorzugt eine Schutzschicht auf, auch um jeglichen Hinweis auf ein mögliches Authentifikationsmerkmal oder dessen Form zu verhindern.

[0042] Zur Ausbildung einer solchen Schutzschicht eignen sich beispielsweise Streichfarben, wie sie zum einen in der EP-B-0 909 242 und zum anderen in der EP-B-1 333 991 vorgeschlagen werden. In beiden Fällen verbindet die

Schutzschicht hohe Umweltresistenz mit Entwertbarkeit sowie mit guter Bedruckbarkeit im Naßoffsetverfahren. Die genannten Schutzschichten sind beide relativ preisgünstig herzustellen und einlagig aufzutragen.

[0043] Als anorganische Pigmente sind für die Schutzschicht natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin oder Titanoxid möglich. Als Vernetzungsmittel für die Schutzschicht bieten sich insbesondere zyklischer Harnstoff, Methylolharnstoff, Polyamidepichlorhydrinharz, Amoniumzirkoniumkarbonat an.

[0044] Es ist bevorzugt, die Schutzschicht mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,5 bis 6 g/m² und besonders zwischen 1,8 und 4 g/m² aufzutragen, wobei sich insbesondere Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Rakelstreichwerke, aber auch Curtain Coater und Luftbürsten-Auftragswerke als Streichaggregate zur Aufbringung der Schutzschicht anbieten.

[0045] In einem besonderen Maße gilt die drucktechnische Aufbringung einer Schutzschicht als bevorzugt. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die mittels aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter dem Begriff "aktinische Strahlung" sind UV- oder ionisierende Strahlungen, wie beispielsweise Elektronenstrahlen, zu verstehen.

[0046] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier und hier speziell ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier bevorzugt in einem Bereich für die flächenbezogene Masse zwischen 45 und 130 g/m² das Substrat, das sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und das im Sinne der Erfindung bevorzugt ist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird dabei insbesondere ein nicht oberflächenbehandeltes, in der Masse geleimtes Streichrohpapier mit einem anorganischem Pigment, insbesondere Kalziumkarbonat, in der Masse als geeignet angesehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

[0047] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile.

[0048] Die Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels weiter verdeutlicht werden:

[0049] Als Substrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe von, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, 0,6 Gew.-% (atro) Harzleim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 53 g/m² hergestellt. Frontseitig wird eine kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel und neben weiteren Hilfsmitteln Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m² unter Nutzung eines Streichmessers aufgebracht.

[0050] Auf diese pigmentierte Zwischenschicht wird mittels Rollrakel-Streicheinrichtung eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m² aufgetragen. Die dazu verwendete wässrige Streichmasse enthält die folgenden Komponenten nach der in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezeptur:

Tabelle 1:

Angaben in Gew.-% (atro), bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht		
Farbbildner	3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran (ODB-2)	9
Farbakzeptor	N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl)-Oxyphenyl-harnstoff gemäß Formel (2), das ist Pergafast® 201 (CIBA)	22
Sensibilisator	Benzyl-naphthylether (BNE)	22
Bindemittel	Polyvinylalkohol (PVA)	7
Cobinder	Acrylat-Copolymere	12
	Methylcellulose	2
Pigment	Kalziumkarbonat	16
		90

[0051] Weitere nicht prozentual und bezogen auf das Gesamtgewicht in Gew.-% (atro) angegebene Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind unter anderem Dispergiermittel, Entschäumer, optische Aufheller, Verdicker, Wachse und Vernetzer.

[0052] Nach Trocknung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und Glättung des Aufzeichnungsmaterials, wobei hier ein Wert von 150 Bekk Sek gemessen wird, erfolgt unter Zuhilfenahme eines Stempels die Aufbringung einer wässrigen Lösung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei für die Lösung die folgenden Komponenten

nach der in Tabelle 2 wiedergegebenen Rezeptur eingesetzt werden:

Tabelle 2:

Angaben in Gew.-% (atro), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Argininlösung		
Feststoffpartikel	Arginin gemäß Formel (1)	4
Netzmittel	Olfin	0,5
Bindemittel	Polyvinylalkohol	1

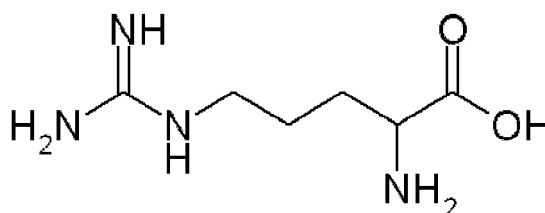
[0053] Bezogen auf 100 Teile der fertig gestellten Argininlösung werden schließlich noch 7 Teile Ethanol zugegeben.

[0054] Zur Kenntlichmachung des derart ausgebildeten Authentifikationsmerkmals wird das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial für 2 min in einen Trockenschrank bei 120 °C Hitze gelegt. Die Hitze bewirkt eine Schwärzung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in Folge der farbbildenden Reaktion von Farbbildner und Farbakzeptor, wobei diese Schwärzung jedoch scharfkantig an den Stellen nicht erfolgt, wo zuvor die wässrige Argininlösung aufgebracht worden war.

[0055] Der Versuch zeigt sehr anschaulich, dass es mit der vorgeschlagenen Erfindung überzeugend gelungen ist, für ein Aufzeichnungsmaterial ein Authentifikationsmerkmal zur Verfügung zu stellen, das nicht unmittelbar, sondern nur ab einem gewünschten Zeitpunkt, in dem die Echtheit des das Merkmal tragenden Aufzeichnungsmaterials nachgewiesen werden soll, sichtbar gemacht werden kann. Dieser Zeitpunkt ist im beschriebenen Fall die Ausbildung der wärmeinduzierten Schwärzung der Aufzeichnungsschicht, die selbstverständlich nicht nur flächendeckend, sondern genauso auch unter Zuhilfenahme eines Thermodruckers gemäß eines Druckbildes erfolgen kann. Genauso ist es möglich, im Rahmen eines Schnelltests eine Lösemitteltinktur auf die Aufzeichnungsschicht mit der zusätzlichen Schicht als Authentifikationsmerkmal aufzubringen, beispielsweise mit einem entsprechend präparierten Filzstiftes. In diesem Fall würde das Lösemittel eine Schwärzung der Aufzeichnungsschicht bewirken, wobei diese Schwärzung jedoch scharfkantig an den Stellen nicht erfolgt, wo zuvor die wässrige Argininlösung aufgebracht worden war.

Patentansprüche

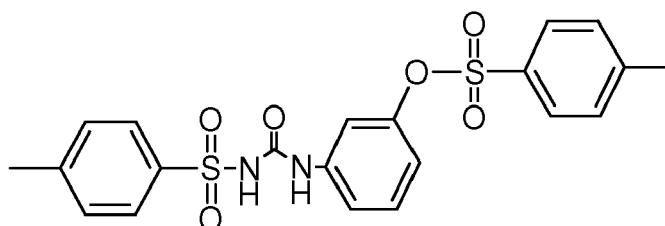
1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Authentifikationsmerkmal, umfassend ein Substrat sowie eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial als Authentifikationsmerkmal eine zusätzliche Schicht mit nicht farbigen, in Wasser und/oder in Alkohol löslichen Feststoffpartikeln aufweist, wobei die Feststoffpartikel in einer wässrigen Lösung stark alkalisch reaktiv sind.
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zusätzliche Schicht in Form eines Musters aufgebracht ist.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zusätzliche Schicht auf die Aufzeichnungsschicht gestempelt ist.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zusätzliche Schicht auf die Aufzeichnungsschicht gedruckt ist.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feststoffpartikel eine Substanz bilden, die der folgenden Formel (1) genügt:



6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine die Aufzeichnungsschicht mit aufgebracht zusätzlicher Schicht abdeckende Schutzschicht aufweist.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Farbbildner aufweist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der Formel (2)



aufweist.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine pigmentierte Zwischenschicht ausgebildet ist.

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

- EP 0611664 B1 **[0003]**
- EP 0844097 A **[0003]**
- EP 0909242 B **[0042]**
- EP 1333991 B **[0042]**