



(11) **EP 1 778 499 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
18.06.2008 Patentblatt 2008/25

(51) Int Cl.:
B42D 15/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05759525.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/006746

(22) Anmeldetag: **22.06.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/136188 (28.12.2006 Gazette 2006/52)

(54) **SICHERHEITSMERKMAL FÜR AUFZEICHNUNGSMATERIALIEN**

SECURITY FEATURE FOR RECORDING MATERIALS

CARACTERISTIQUE DE SECURITE POUR MATERIAUX DE REPRODUCTION

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.2007 Patentblatt 2007/18

(73) Patentinhaber: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg
GmbH
24941 Flensburg (DE)**

(72) Erfinder: **MASUDA, Takao
676-0038 Takasago (JP)**

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

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 854 451 EP-A- 1 016 548
WO-A-99/38703**

EP 1 778 499 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 Erfindung betrifft ein Sicherheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Markierung zur Einbindung in ein Aufzeichnungsmaterial sowie ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, in das ein Sicherheitsmerkmal der vorgeschlagenen Art eingebunden ist.

[0002] Aufzeichnungsmaterialien 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 Wasserzeichen. Dabei versteht man unter einem Wasserzeichen im ursprünglichen Sinne eine Zeichnung im Papier, die 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 Pressenpartie einer Papiermaschine erzeugt werden, 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. Im zuletzt beschriebenen Beispiel für ein unechtes Wasserzeichen wird selbstverständlich keine unterschiedliche Papierdicke mehr durch die Zeichnung im Papier hervorgerufen.

[0004] Aus dem hier zu diskutierendem Stand der Technik ist beispielsweise der DE 690 01 677 T2 der Vorschlag für einen synthetischen Druckträger mit Pseudowasserzeichen zu entnehmen, welcher ein Substrat aus Kunststoff, mindestens ein, bevorzugt mittels Tiefdruck aufgebracht, die Opazität des Druckträgers veränderndes Authentifikations- bzw. Sicherheitszeichen und mindestens eine das Zeichen abdeckende bedruckbare Pigmentbeschichtung umfasst. Das mono- oder polychrom ausgeführte Zeichen soll im reflektierten Licht kaum, im Durchlicht dagegen gut sichtbar sein. Nachteilig an dem bekannten Druckträger ist, dass das aufgedruckte Pseudowasserzeichen relativ leicht gefälscht werden kann, was auch durch darauf aufzubringende einfache Pigmentbeschichtungen nicht zu verhindern ist.

[0005] Grundsätzlich sind auch wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit authentizitätsnachweisenden Sicherheitsmerkmalen in Form unechter und fluoreszierender Wasserzeichen bekannt. So offenbart

die EP 0 844 097 A1 für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial als ein erstes Sicherheitsmerkmal ein auf der Rückseite des Aufzeichnungsmaterials aufgedrucktes latentes Bild, das mittels einer ein fluoreszierendes Reagenz enthaltenden Sicherheitstinte hergestellt wird. Zur Ausbildung eines zweiten Sicherheitsmerkmals in Form eines wasserdichten Bildes auf der Rückseite des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials enthält die Sicherheitstinte ein wasserabweisendes Mittel. Die derart aufgebaute Sicherheitstinte mit der fluoreszierenden Reagenz in Form von Pigment oder Farbstoff und mit dem wasserabweisenden Mittel ist in einem wässrigen Träger enthalten bzw. dispergiert, der außer diesen Komponenten noch ein Bindemittel enthalten kann. Nachteilig bei diesem Vorschlag ist zunächst, dass der wasserabweisende Charakter der Sicherheitstinte die vielfach übliche Anordnung von bildhaften Vorbedruckungen oder Beschriftungen mittels der üblichen Druckverfahren erschwert.

EP-A-854451 ist ein anderes Beispiel des Stands des Technik.

[0006] Ein weiterer Nachteil grundsätzlicher Art der aus dem Stand der Technik üblicherweise bekannten unechten Wasserzeichen, wie er auch gilt für die oben diskutierte Schrift, liegt in deren nachträglichem Aufbringen auf das fertig gestellte Papier durch Prägung oder einschichtigem Aufdruck, weshalb ihre Fälschung relativ problemlos zu realisieren ist.

[0007] Ausgehend von dem vorstehend wiedergegebenen Stand der Technik besteht die Aufgabe darin, ein möglichst universell einsetzbares Sicherheitsmerkmal zur Einbindung in ein Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das nur möglichst schwer zu fälschen ist. Eine weitere Aufgabe besteht darin, insbesondere ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem neuen Sicherheitsmerkmal zur Verfügung zu stellen, das möglichst universell einsetzbar und möglichst schwer zu fälschen ist.

[0008] Der Erfinder erkannte zunächst im Allgemeinen, dass grundsätzlich der vorstehend wiedergegebene Stand der Technik derart zusammengefasst werden kann, dass je näher die Schaffung eines Sicherheitsmerkmals in der Herstellungs- und Verarbeitungskette zum ursprünglichen Erzeugungspunkt gerückt wird, desto schwieriger wird die Nachahmung des Sicherheitsmerkmals in Fälschungsabsicht. Vor diesem Hintergrund erfüllt ein mit einer, idealerweise noch nachbehandelten, oder weiteren Beschichtungen überzogenes Sicherheitsmerkmal in einem ganz besonderen Maße das an das Sicherheitsmerkmal gestellte Anforderungsprofil einer möglichst nicht zu realisierenden Fälschung oder Imitation in Fälschungsabsicht.

[0009] Im Speziellen erkannte der Erfinder, dass die Aufgabe mit einem Sicherheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Markierung zur Einbindung in ein Aufzeichnungsmaterial gelöst werden kann, wobei das Sicherheitsmerkmal eine Strahlungsschicht mit lumineszierenden Bestandteilen und eine die Strahlungsschicht

zumindest teilweise abdeckende Maskierungsschicht mit Hohlraumpigmenten aufweist, und wobei die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form einer Markierung verschmolzen sind bzw. verschmolzen werden können und an den wärmebehandelten Stellen die Maskierungsschicht transparent werden kann.

[0010] Als lumineszierende Bestandteile im Sinne der Erfindung in allen vorgeschlagenen Ausführungsformen und Varianten gelten beispielsweise der Strahlungsschicht zugegebene Pigmente, Farben - wie beispielsweise optische Aufheller - und mit solchen Pigmenten oder Farben behandelte Partikel, wie zum Beispiel Fasern, die durch Energieabsorption zur Lichtemission angeregt werden können. In einem besonderen Maße sollen unter den lumineszierenden Bestandteilen solche verstanden werden, die durch Anregung mit UV-Licht zur Emission von sichtbarem Licht über einen Zeitraum von Sekundenbruchteilen bis hin zu mehr als einer halben Stunde anregbar sind. Solche Bestandteile werden als fluoreszierend im Sinne dieser Erfindung bezeichnet und gelten als in einem besonderen Maße als bevorzugt.

[0011] Die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht weisen eine unter starker Wärmezufuhr schmelzende Wandung aus Kunststoff, idealerweise aus thermoplastischem Harz auf. Dieser thermoplastische Harz bzw. die Hohlraumpigment-Außenwandung selbst weist bevorzugt (Meth)Acrylnitril-Copolymer, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystyrol, Styrolacrylat, Styrol-(meth)Acrylat-Copolymer, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester oder auch die Mischung aus mindestens zwei der genannten Komponenten auf. Genauso sind auch Pigmentmischungen aus unterschiedlichen Hohlraumpigmenten für die Maskierungsschicht vorstellbar. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten auch so genannte "Cup-shaped"-Pigmente als Hohlraumpigmente. Im Gegensatz zu den klassischen Hohlraumpigmenten, bei denen ein innerer Kern aus Gas, gewöhnlich aus Luft, vollständig umschlossen wird von einer Hülle aus organischen, gewöhnlich thermoplastischen Bestandteilen, weisen die "Cup-shaped"-Pigmente keine geschlossene Hülle auf und umgeben den inneren Kern nur in Form einer - möglichst weit geschlossenen - Schale bzw. Tasse (= "cup").

[0012] Eine Glasübergangstemperatur für den thermoplastischen Harz der Hohlraumpigment-Außenwandung in einem Bereich von 35 °C bis kleiner oder gleich 200 °C und bevorzugt in einem Bereich von 75 °C bis kleiner oder gleich 120 °C wurde als vorteilhaft erkannt, weil unterhalb von Temperaturen von 35 °C die Wandung der Hohlraumpigmente bei Raumtemperatur nicht mehr ausreichend stabil ist. Oberhalb von Temperaturen von 200 °C gibt es Handhabungsprobleme hinsichtlich einer zu starken Aufheizung der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials. Der bevorzugte Temperaturbereich zwischen 75 °C bis kleiner oder gleich 120 °C liefert die einfachsten Bedingungen hinsichtlich Verarbeitungsqualität und -geschwindigkeit bei der Fertigstellung des

vorgeschlagenen Sicherheitsmerkmals durch Verschmelzung der Hohlraumpigmente in Form eines Musters.

[0013] Zur Ausbildung des erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmals wird dessen Strahlungsschicht mit den lumineszierenden bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteilen zunächst undurchsichtig bedeckt durch die Maskierungsschicht mit den Hohlraumpigmenten. Wegen der durch die Hohlraumpigmente verursachten Opazität der Maskierungsschicht lässt sich somit keinerlei Lumineszenz bzw. Fluoreszenz der Strahlungsschicht feststellen. Durch lokal, bevorzugt scharf begrenzte, Wärmezufuhr in Form eines beliebigen Musters werden die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht beispielsweise mittels des Druckkopfes eines Thermodruckers verschmolzen. In der Maskierungsschicht liegen dann an den wärmebehandelten Stellen die Hohlraumpigmente nicht mehr in Form einzelner Partikel vor, die jeweils aus einer thermoplastischen Hülle und in ihrem Inneren aus einem von der Hülle umschlossenen Kern mit Luft bestehen, sondern in Form einer einheitlich, milchig durchscheinenden Schmelzschicht, die damit ihre Opazität verloren hat. Der Opazitätsverlust wird mit den unterschiedlichen Lichtbrechungskoeffizienten der Kunststoffwandung der Hohlraumpigmente und der Luft im Inneren der nicht verschmolzenen Hohlraumpigmente erklärt. Sofern die Maskierungsschicht nicht durch mindestens eine weitere, weiße oder andersfarbige Schicht abgedeckt wird, sollten die Strahlungsschicht und die Maskierungsschicht des vorgeschlagenen Sicherheitsmerkmals die gleiche Farbe aufweisen, da an den wärmebehandelten Stellen die Maskierungsschicht transparent wird und den Blick auf die unter ihr angeordnete Strahlungsschicht freigibt. Als Farbe für die Strahlungsschicht und für die Maskierungsschicht des vorgeschlagenen Sicherheitsmerkmals bietet sich insbesondere weiß an, da die Maskierungsschicht wegen der im nicht verschmolzenen Zustand weißen Hohlraumpigmente ohne Zugabe weiterer Pigmente oder Farben ohnehin weiß ist. Das vorgeschlagene Sicherheitsmerkmal ist jedoch ohne Einschränkung auch mit einer hellen Einfärbung von Strahlungsschicht und Maskierungsschicht einsetzbar und gilt infolgedessen als eine mögliche Form des vorgeschlagenen Sicherheitsmerkmals.

[0014] Ein wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmals ist seine Fertigstellung in Form eines individuellen Musters unter Benutzung beispielsweise eines Thermodruckers erst nach abgeschlossener Produktion eines die beiden Schichten des vorgeschlagenen Sicherheitsmerkmals aufweisenden Aufzeichnungsmaterials. Damit kann einerseits ein Aufzeichnungsmaterial mit Authentizitätsnachweisendem Sicherheitsmerkmal der Öffentlichkeit vorgeschlagen werden, das ohne Notwendigkeit individueller Werkzeuge ausgesprochen wirtschaftlich produziert werden kann, andererseits kann das Sicherheitsmerkmal so gut wie nicht mehr gefälscht werden, weil nunmehr selbst auf ein einzelnes Exemplar bezogene Sicherheitsmerkmale bei-

spielsweise mit fortlaufender Nummer geschaffen werden können.

[0015] Figur 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmals mit einer Strahlungsschicht (1) und einer die Strahlungsschicht (1) abdeckenden Maskierungsschicht (2). In der Figur sind die Bereiche (2-1) der Maskierungsschicht (2), bei denen die Hohlraumpigmente durch Wärmebehandlung verschmolzen sind und weshalb die Maskierungsschicht (2) an diesen Bereichen (2-1) milchig durchscheinend ist, schraffiert dargestellt, während die Bereiche (2-2) der Maskierungsschicht (2) mit nicht verschmolzenen Hohlraumpigmenten einheitlich geschwärzt - eine undurchsichtige Bedeckung kennzeichnend - dargestellt sind. In den folgenden Figuren wird auf eine unterschiedliche Darstellung von milchig durchscheinenden und undurchsichtigen Bereichen der Maskierungsschicht (2) verzichtet.

[0016] In einer ersten, sehr einfachen Ausführungsform der Erfindung umfasst ein das neue Sicherheitsmerkmal aufweisendes Aufzeichnungsmaterial ein mit lumineszierenden Bestandteilen versehenes, weißes Substrat als Strahlungsschicht. Auf das Substrat ist die Maskierungsschicht aufgetragen, für die grundsätzlich ein Bereich hinsichtlich der flächenbezogenen Masse zwischen 1 und 6 g/m² als bevorzugt gilt, als ganz besonders bevorzugt ist ein Bereich zwischen 2 und 3 g/m² zu betrachten. In verschiedenen Untersuchungsreihen wurde erkannt, dass bei einer flächenbezogenen Masse der Maskierungsschicht von unter 1 g/m² die Abdeckung der Strahlungsschicht oft nicht mehr ausreichend zu gewährleisten ist, während eine Ausbildung der Maskierungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von weit mehr als 6 g/m² aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll ist. Die Maskierungsschicht weist in der Regel neben den Hohlraumpigmenten mit einem auf das Gesamtgewicht (atro) der Maskierungsschicht bezogenen prozentualen Gewichtsanteil in einem bevorzugten Bereich von 50 bis 95 Gew.-% nur noch Bindemittel in der notwendigen Menge auf. Die Hohlraumpigmente sind in Form eines Musters teilweise verschmolzen. Für den bevorzugten Fall, dass die lumineszierenden Bestandteile unter UV-Licht fluoreszierend sind, erscheint das Aufzeichnungsmaterial unter Tageslicht weiß, es gibt keinerlei Anzeichen eines eingearbeiteten Sicherheitsmerkmals. Wird hingegen das Aufzeichnungsmaterial unter UV-Licht betrachtet, werden die fluoreszierenden Bestandteile des Substrates an den Stellen durch die Maskierungsschicht hindurch sichtbar, wo die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht durch Wärmebehandlung verschmolzen sind.

[0017] Zur Verbesserung des äußeren Erscheinungsbilds eines Aufzeichnungsmaterials mit dem vorgeschlagenen Sicherheitsmerkmal kann auf die Maskierungsschicht eine Schutzschicht oder eine die Bedruckbarkeit - bei Bedarf auch im Inkjet-Verfahren - verbessernde Pigmentbeschichtung aufgetragen sein. Eine solche Schicht schwächt zwar die Erkennung des eingearbeiteten Si-

cherheitsmerkmals, jedoch bleibt bei einer weißen bzw. nicht zu dunkel eingefärbten Pigmentbeschichtung und erst recht bei einer bevorzugt farblos ausgestalteten Schutzschicht die an den verschmolzenen Stellen durch die Maskierungsschicht hindurch scheinende Fluoreszenz aus der Strahlungsschicht im ausreichenden Maße sichtbar.

[0018] Figur 2 zeigt ein Aufzeichnungsmaterial mit dem erfindungsgemäßen Sicherheitsmerkmal, wobei das Aufzeichnungsmaterial in einer seiner einfachsten Ausführungsformen gestaltet ist. Auf ein als Strahlungsschicht ausgebildetes Substrat (11) hier beispielsweise mit unter UV-Licht fluoreszierenden Fasern ist die Maskierungsschicht (2) aufgetragen, deren Hohlraumpigmente mittels Druckkopf eines Thermodruckers in Form eines Musters verschmolzen sind. Die Maskierungsschicht (2) deckt das unter ihr gelegene Substrat (11) vollständig ab. Die Maskierungsschicht (2) ist wiederum bedeckt durch eine Schutzschicht (40).

[0019] Sollen in das Substrat gewöhnlich aus produktionstechnischen Überlegungen keine lumineszierenden bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteile eingearbeitet sein, bietet es sich an, unterhalb der Maskierungsschicht eine separate erste Beschichtung als Strahlungsschicht mit den lumineszierenden / fluoreszierenden Bestandteilen auszubilden. Dabei gilt eine flächenbezogene Masse für die Strahlungsschicht in einem Bereich von 5 g/m² bis 20 g/m² als bevorzugt. Gleichzeitig liegt der auf das Gesamtgewicht (atro) der Strahlungsschicht bezogene prozentuale Gewichtsanteil an lumineszierenden / fluoreszierenden Bestandteilen in der Strahlungsschicht bevorzugt in einem Bereich von 0,2 bis 5 Gew.-% (atro). Weitere insbesondere egalisierende Beschichtungen, die zwischen Substrat und der Strahlungsschicht aufgebracht sein können, vermögen den notwendigen Bedarf an einzuarbeitenden lumineszierenden / fluoreszierenden Bestandteilen wegen der so nur noch mit sehr geringer flächenbezogener Masse aufzubringenden Strahlungsschicht gegebenenfalls in einem Bereich zwischen 1 g/m² und 5 g/m² zu reduzieren, wobei dann der Anteil an lumineszierenden / fluoreszierenden Bestandteilen in der Strahlungsschicht durchaus in einem Bereich von 1 bis 10 Gew.-% (atro) liegen kann. Davon unabhängig kann zusätzlich oberhalb der Maskierungsschicht eine Schutzschicht oder eine die Bedruckbarkeit - bei Bedarf auch im Inkjet-Verfahren - verbessernde Pigmentbeschichtung aufgetragen sein.

[0020] Wegen der Fertigstellung des musterbeinhaltenen Sicherheitsmerkmals bevorzugt unter Verwendung des Druckkopfes einer Thermodruckers ist das vorgeschlagene Sicherheitsmerkmal in einem besonderen Maße geeignet zur Einbindung in ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

[0021] Erfindungsgemäß umfasst ein solches wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial eine Strahlungsschicht mit lumineszierenden, in einer bevorzugten Ausführung unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteilen

und eine die Strahlungsschicht zumindest teilweise abdeckende Maskierungsschicht mit Hohlraumpigmenten, wobei die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form einer Markierung verschmolzen sind bzw. verschmolzen werden können. Die Strahlungsschicht mit den lumineszierenden, bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteilen und die Maskierungsschicht mit den Hohlraumpigmenten des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sollen bevorzugt die gleiche Farbe aufweisen.

[0022] In einer ersten, einfachen Ausführung sind in das Substrat als Strahlungsschicht des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials lumineszierende bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierende Bestandteile eingearbeitet. Auf das Substrat ist eine Maskierungsschicht mit Hohlraumpigmenten aufgetragen, die durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form einer Markierung verschmolzen sind. Auf die Maskierungsschicht ist eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen, die mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen Farbakzeptor aufweist, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Hitze farbbildend miteinander reagieren. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht kann die unter ihr angeordnete Maskierungsschicht in einer ersten Variante vollständig und vollflächig abdecken. In einer weiteren Variante ist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nur in Form kleiner beispielsweise rechteckiger oder kreisrunder Flächenbereiche - so genannter "Spots" - von wenigen Zentimetern Ausdehnung auf die Maskierungsschicht aufgetragen, das bedeutet hier bevorzugt aufgedruckt. Dann liegen Bereiche, die durch die Maskierungsschicht bedeckt werden neben Bereichen vor, die von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit darunter liegender Maskierungsschicht abgedeckt sind. Während die Bereiche mit der spotartig aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zur Ausbildung von Individualfeldern, zum Beispiel mit Sitzplatznummern auf Eintrittskarten, besonders geeignet sind, können die verbleibenden Bereiche, die nicht mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, sondern nur mit der Maskierungsschicht bedeckt sind, insbesondere Rahmeninformationen, zum Beispiel Ereigniskennzeichnung und Werbung auf Eintrittskarten, wiedergeben, indem sie entsprechend beispielsweise im Flexodruckverfahren bedruckt werden.

[0023] Alternativ zu dem oben dargestellten Aufbau kann auf das Substrat auch zunächst die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen sein, die wiederum durch die anschließend aufgetragene Maskierungsschicht mit den Hohlraumpigmenten zumindest teilweise abgedeckt wird. Bei dieser Variante kann entweder das Substrat als Strahlungsschicht mit den lumineszierenden bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteilen fungieren, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht möglichst transparent auszubilden ist, um die Lumineszenz- bzw. Fluoreszenz-

strahlung des Substrates möglichst ungehindert durchscheinen zu lassen, oder die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht beinhaltet die lumineszierenden bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteile und fungiert als Strahlungsschicht. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass sowohl Substrat wie auch wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht die lumineszierenden bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteile aufweisen, genauso wie es generell für alle vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten der vorliegenden Erfindung möglich ist, dass auch zwei übereinander angeordnete Schichten als Strahlungsschichten ausgebildet sind. Dabei ist es auch möglich, dass die dann zwei Strahlungsschichten unterschiedliche lumineszierende bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierende Bestandteile, die beispielsweise Licht unterschiedlicher Farben emittieren, aufweisen, so wie unterschiedliche lumineszierende bzw. bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierende Bestandteile auch in nur einer Strahlungsschicht gemäß aller Ausführungsformen und -varianten der vorgeschlagenen Erfindung möglich sind.

[0024] Aus produktionstechnischen Überlegungen verbietet sich mitunter die Einbringung lumineszierender Bestandteile sowohl in das Substrat wie auch in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht. Deswegen umfasst in einer bevorzugten Ausführungsform das vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit Substrat, wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Maskierungsschicht mindestens eine zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht gelegene Zwischenschicht, die als Strahlungsschicht fungiert. 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 6 und 10 g/m² bewährt. Der auf das Gesamtgewicht (atro) der Zwischenschicht bezogene prozentuale Gewichtsanteil an lumineszierenden / fluoreszierenden Bestandteilen liegt dabei bevorzugt in einem Bereich von 0,2 bis 5 % (atro).

[0025] Werden in die unterhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gelegene Zwischenschicht anorganische ölabsorbierende Pigmente eingebunden, können diese Pigmente die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen damit eine noch sichere und schnellere Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung, was wegen einer möglichen energieabsorbierenden, auf die Aufzeichnungsschicht aufgetragenen Maskierungsschicht lt. einer be-

anspruchten Ausführungsform von besonderer Bedeutung ist. Genauso ist ein Schichtenaufbau möglich, bei dem oberhalb der pigmentierten und als Strahlungsschicht ausgebildeten Zwischenschicht zunächst die Maskierungsschicht und dann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen ist.

[0026] Als anorganische Pigmente der Zwischenschicht haben sich bevorzugt solche bewährt, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziertes Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0027] Die als D_{50} -Wert bestimmte Teilchengröße der in der Zwischenschicht vorliegenden anorganischen Pigmente liegen bevorzugt in einem Bereich von kleiner 2 μm . Als vorteilhaft haben sich Pigmente erwiesen, bei denen eine Teilchengrößenverteilung von 34 bis 40 Gew.-% kleiner 1 μm und 57 bis 63 Gew.-% kleiner 2 μm vorliegt.

[0028] Neben den anorganischen Pigmenten enthält die pigmentierte Zwischenschicht mindestens einen Binder bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Binders unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Im Rahmen von Versuchen wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der pigmentierten Zwischenschicht zwischen 1:10 und 1:20 eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

[0029] Zur Verbesserung der Umweltresistenz, worunter hier insbesondere die Beständigkeit gegenüber Weichmachern, Ölen, Fetten und Feuchtigkeit im Allgemeinen und aufgespritztem Wasser im Speziellen zu verstehen ist, verfügt das vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial gemäß aller vorgeschlagener Ausführungsformen und -varianten bevorzugt über eine Schutzschicht, die das Aufzeichnungsmaterial auf der Seite mit der Aufzeichnungsschicht vollständig abdeckt. Je nach Ausführungsform mit einer auf der Maskierungsschicht - gegebenenfalls nur als "Spot"-Auftrag - aufgetragenen Aufzeichnungsschicht oder alternativ mit einer auf der Aufzeichnungsschicht aufgetragenen Maskierungsschicht kann die Schutzschicht sowohl auf die Aufzeichnungsschicht wie auch auf die Maskierungsschicht aufgetragen sein.

[0030] Die ein- oder mehrlagig ausgeführte Schutzschicht kann in einer ersten Ausführungsform eine klassisch in einer Streichmaschine mittels Vorhang- oder Sprühbeschichter, Luftbürste, Streichmesser- oder (Roll-) Raketstreichwerk aufgetragene Beschichtung sein, wobei sich hier einer flächenbezogene Masse in einem Bereich von 1,5 bis 6 g/m^2 und besonders zwischen 1,8 und 4 g/m^2 bewährt hat.

[0031] Zur Steigerung der Bedruckung beinhaltet die Schutzschicht dabei zunächst ein oder mehrere anorga-

nische Pigmente, wobei insbesondere die Einbindung eines hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit vorteilhaft ist. Weitere Pigmente sind insbesondere natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, Titanoxid und ganz besonders Aluminiumhydroxid und Kieselsäuren. Neben den Pigmenten enthält die Schutzschicht ein oder mehrere Bindemittel, beispielsweise ausgesucht aus der Liste umfassend wasserunlösliche, selbstvernetzende Acrylpolymer, Polyvinylalkohol und Polyvinylalkoholderivate wie insbesondere silanisierter Polyvinylalkohol, sowie gegebenenfalls und in Abhängigkeit von den gewählten Bindemitteln auch Vernetzungsmittel. Als Vernetzungsmittel bieten sich hier insbesondere zyklischer Harnstoff, Methyloolharnstoff, Polyamidepichlorhydrinharz, Amoniumzirkoniumkarbonat und Glyoxal an.

[0032] Alternativ zu der oben beschriebenen, eher konservativen Schutzschicht kann das vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial auch bevorzugt eine unter dem Einfluss von UV-Strahlung vernetzbare Schutzschicht aufweisen, die wahlweise klassisch mittels Vorhang- oder Sprühbeschichter, Luftbürste, Streichmesser- oder (Roll-) Raketstreichwerk aufgetragen oder aber in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform aufgedruckt ist. Nach der Auftragung/Aufdruckung der Schutzschicht erfolgt deren Härtung mittels UV-Bestrahlung.

[0033] In Kombination mit den oben beschriebenen Ausführungsformen und -varianten bietet es sich unter anderem und in einem besonderen Maße an, auf ein Substrat mindestens eine als Strahlungsschicht ausgebildete pigmentierte Zwischenschicht mit bevorzugt unter UV-Licht fluoreszierenden Bestandteilen aufzutragen, auf die ihrerseits eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgebracht ist. Zwischen der Aufzeichnungsschicht und der abschließenden Schutzschicht ist die Maskierungsschicht mit in Form eines Musters verschmolzenen Hohlraumpigmenten gelegen. Mit Blick auf ein ganz besonders konturenscharfes Thermo-Druckbild, das sich durch die Bestrahlung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit dem Druckkopf eines Thermodruckers ausbildet, kann es auch vorteilhaft sein, wenn auf die als Strahlungsschicht fungierende mindestens eine Zwischenschicht zunächst die Maskierungsschicht, und darauf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit der abschließenden Schutzschicht aufgetragen ist. Beide Ausführungsformen sind in einem ganz besonderen Maße geeignet, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit großer Umweltresistenz und individuell erstellbarem, schwer zu fälschendem Sicherheitsmerkmal der Öffentlichkeit zur Verfügung zu stellen, weshalb sie auch in einem ganz besonderen Maße als bevorzugt gelten. Als Variante der zuletzt beschriebenen Ausführungsform mit auf die Strahlungsschicht aufgetragener Markierungsschicht ist auf diese Maskierungsschicht die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nur in Form kleiner Flächenbereiche - so genannter "Spots" - aufgetragen, das bedeutet hier bevorzugt aufgedruckt. Dann liegen Bereiche, die durch die

Maskierungsschicht bedeckt werden neben Bereichen vor, die von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit darunter liegender Maskierungsschicht abgedeckt sind.

[0034] Figur 3 zeigt eine Ausführungsform des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit Sicherheitsmerkmal, wobei das Aufzeichnungsmaterial in diesem Fall ein Polyolefin beschichtetes Papier als Substrat (10) aufweist, auf das eine als Strahlungsschicht mit hier beispielsweise unter UV-Licht fluoreszierenden Farben ausgebildete Zwischenschicht (21) aufgetragen ist. Die Zwischenschicht (21) wird vollflächig abgedeckt mit einer Maskierungsschicht (2), deren Hohlraumpigmente in Form eines Musters teilweise verschmolzen sind. Da auf die Maskierungsschicht (2) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (30) aufzutragen ist, kann die Maskierungsschicht (2) in diesem Falle neben den Hohlraumpigmenten zusätzlich noch anorganische ölabsorbierende Pigmente aufweisen, welche die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Wachbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (30) bei der Schnftbildausbildung aufnehmen können. In diesem Fall wird ein Verhältnis von Hohlraumpigmenten zu anorganischen Pigmenten in der Maskierungsschicht (2) zwischen 5 : 1 und 2 : 1 als vorteilhaft erkannt. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (30) ist hier nur in Form kleiner Flächenbereiche - so genannter "Spots" - auf die Maskierungsschicht (2) aufgetragen. Abgedeckt wird das Aufzeichnungsmaterial auf der Seite mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (30) mittels einer Schutzschicht (40), die wegen der "Spot"-artigen Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (30) teilweise auf der Maskierungsschicht (2) und teilweise auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (30) aufgebracht ist.

[0035] In Figur 4 ist eine weitere Ausführungsform des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit Sicherheitsmerkmal dargestellt. Ein Substrat (10) in diesem Fall aus einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier weist eine erste egalisierend aufgetragene Zwischenschicht (20) und eine zweite, als Strahlungsschicht mit unter UV-Licht fluoreszierenden Pigmenten ausgebildete Zwischenschicht (21) auf. Da auf die zweite Zwischenschicht (21) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (30) aufzutragen ist, weist die zweite Zwischenschicht (21) neben den unter UV-Licht fluoreszierenden Pigmenten zusätzlich noch anorganische ölabsorbierende Pigmente auf, welche die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Wachbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (30) bei der Schriftbildausbildung aufnehmen können. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (30) ist in dem in Figur 4 dargestellten Fall vollflächig auf die zweite Zwischenschicht (21) aufgebracht. Auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (30) sind zunächst eine Maskierungsschicht (2) mit in Form eines Musters teilweise verschmolzenen Hohlraum pig-

menten und anschließend eine Schutzschicht (40) aufgetragen.

[0036] Zur teilweisen Verschmelzung der Hohlraumpigmente in Form eines Musters wird dem vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial beispielsweise mittels des Druckkopfes eines Thermodruckers lokal Wärme derart zugeführt, dass zwar das musterartige Sicherheitsmerkmal in der Maskierungsschicht ausgebildet wird, möglichst jedoch nicht das Schriftbild innerhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Zu diesem Zweck ist es notwendig, dass insbesondere die Farbbildungstemperatur der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht heraufgesetzt wird auf eine Temperatur T_2 , die oberhalb der Verschmelzungstemperatur T_1 der Hohlraumpigmente in der Maskierungsschicht liegt. Wegen $T_2 > T_1$ ist auch die Ausbildung der Maskierungsschicht oberhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einer Ausführungsform ermöglicht. Soll ein solches erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Hohlraumpigmente in der zum Sicherheitsmerkmal gehörenden Maskierungsschicht in Form eines Musters verschmolzen sind, mittels Thermodrucker bedruckt werden, bewirkt bei Zuführung des Aufzeichnungsmaterials in den Thermodrucker der Druckkopf zum einen die Ausbildung des Schriftbildes in der Aufzeichnungsschicht, zum anderen werden die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht an den Stellen, wo das Schriftbild in der Aufzeichnungsschicht hervorgerufen wird, zusätzlich zum ausgebildeten Sicherheitsmuster verschmolzen und geben so den Blick auf das in der Aufzeichnungsschicht ausgebildete Schriftbild frei.

[0037] Zur Erhöhung der Farbbildungstemperatur bzw. zur Verringerung der Farbbildungsempfindlichkeit besteht eine aus dem Stand der Technik gut bekannte, industriell genutzte und hier bevorzugte Möglichkeit für alle Ausführungsformen und -varianten des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in dem Inkorporieren zumindest einer Verbindung aus unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierendem Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor in Mikrokapseln, welche in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden werden.

[0038] Insbesondere bei der Herstellung mehrfarbiger wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien ist die Einkapselung von Farbstoffvorläufer und/oder Farbakzeptor üblich. Dabei haben sich verschiedene Arten von Methoden zur Herstellung der Farbstoffvorläufer bzw. Farbakzeptor beinhaltenden Mikrokapseln als besonders geeignet herausgestellt, zu denen unter anderem die Grenzflächenpolymerisationsmethode, eine Coacervationsmethode, eine Sprühtrocknungsmethode und die Emulsionsverdampfungs-Verfestigungsmethode gehören. Eine besonders geeignete Methode zur Einkapselung von Farbstoffvorläufer und/oder Farbakzeptor wird in der DE 198 54 866 A1 auf Seite 4 ab Zeile 5 bis Seite 13, Zeile 18, vorgeschlagen, weshalb diese Einkapselungsmethode auch als ganz besonders bevorzugt im

Sinne der vorliegenden Erfindung gilt.

[0039] Die Ausbildung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden, gegebenenfalls mehrlagig ausgeführten Schutzschicht sowie gemäß einer Ausführungsvariante die Anordnung der Maskierungsschicht zwischen wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht lässt die Entfernung zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem das Druckbild hervorruftenden Druckkopf eines Thermodruckers anwachsen. Mit größer werdender Entfernung zwischen Aufzeichnungsschicht und Druckkopf des Thermodruckers wird zwangsläufig die Auflösung schlechter, wobei sich die Auflösung etwa umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung zwischen Aufzeichnungsschicht und Thermokopf verhält. Einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die diesem physikalischen Effekt wirkungsvoll entgegenwirkt, in dem sie eine optimierte Auflösung garantiert, kommt vor diesem Hintergrund eine besondere Bedeutung zu. Grundsätzlich kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht alle bekannten Farbstoffvorläufer sowie dazu im Einzelnen passende Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Ohne darauf beschränkt zu sein, sind jedoch besonders bevorzugt Farbstoffvorläufer ausgewählt aus der Gruppe 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,
 sowie dazu im einzelnen passende organische Farbakzeptoren ausgewählt aus der Gruppe umfassend
 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan,
 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol,
 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon,
 N-(p-toluensulfonyl)-N'-(3-p-toluensulfonyl)-Oxyphenyl)-harnstoffe,
 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon
 und N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid,
 freilich ohne auf die genannten Farbakzeptoren beschränkt zu sein. Für die Farbstoffvorläufer empfiehlt sich eine mittlere Teilchengröße in einem Bereich von größer 0,3 µm bis maximal 1,5 µm, insbesondere von 0,45 µm bis 0,9 µm. Die Grenzen werden nach oben durch eine zu geringe Empfindlichkeit und nach unten durch eine sonst zu starke Neigung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zur Vergrauung vorgegeben.

[0040] 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 Beschich-

tungsmasse wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakt-trockner 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.

[0041] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier und hier speziell ein nicht oberflächen behandeltes. Streich roh papier bevorzugt in einem Bereich für die flächenbezogene Masse zwischen 50 und 180 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 oberflächen behandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leim- presse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behan- deltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Poly- olefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als Sub- strat möglich, ohne dass eine solche Ausführung aus- schließenden Charakter aufweist.

[0042] In einer besonderen Ausführungsform wird das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungs- material als Etikett mit rückseitiger (Selbst)Klebeschicht ausgerüstet. Je nach Bedarf kann die Klebeschicht mit einem Releasematerial wie beispielsweise einem silikon- haltigen Releasepapier abgedeckt sein oder die äußere Schutzschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungs- materials wird mit einer zusätzlichen Releaseschicht ver- sehen, die bevorzugt aufgedruckt ist - idealerweise mit- tels Flexodruck. Die Releaseschicht weist dabei Trenn- mittel auf Basis von Silikonöl und/oder Silikonfett auf. Durch die Ausführung der Releaseschicht mit Silikonöl und/oder Silikonfett kann das vorgeschlagene Aufzeich- nungsmaterial mit rückseitiger Selbstklebeschicht ohne Releasepapier in einer Rolle aufgewickelt werden, so dass in der Rolle die Selbstklebeschicht und die Release- schicht in Kontakt kommen, ohne dass es zu einer dau- erhaften Verklebung kommt.

[0043] In einer besonders bevorzugten Ausführungs- form ist die Releaseschicht unter dem Einfluss von en- ergiereicher Strahlung, wie beispielsweise UV- oder Elektronenstrahlung, härt- bzw. vernetzbar. Sofern die Releaseschicht mittels UV-Strahlen gehärtet werden soll, müssen die zur Herstellung dieser Schicht verwen- deten Monomere bzw. Prepolymere in bekannter Weise Zusätze von Photoinitiatoren enthalten. Durch Elektro- nenstrahlhärtung konnte eine über ihren Querschnitt be- sonders gleichmäßig ausgebildete, das bedeutet ausge- härtete Releaseschicht erzielt werden.

[0044] Die in Beschreibung und Patentansprüchen ge- machten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts- Teilen) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. In den Ausführungen zu

den Hohlraumpigmenten der Maskierungsschicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "luto"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

[0045] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht werden.

[0046] Beispiel 1:

[0047] Auf einer Langs.iieb-Papiermaschine wird als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m² unter Zusatz üblicher Beischlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Auf die eine Seite des Substrates wird mit einem Streichmesser eine hauptsächlich kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrolbutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht von 8 g/m² aufgebracht und getrocknet. Zur Ausbildung der Zwischenschicht als Strahlungsschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält die Zwischenschicht unter UV-Licht fluoreszierende Farben in der Form optischer Aufheller in einer Menge von 2 Gew.-% (atro), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zwischenschicht (atro). Auf die Zwischenschicht wird eine Maskierungsschicht unter Nutzung eines Rollraketstreichwerks aufgetragen und getrocknet mit 16,67 Gew.-% (atro) Bindemittel und 83,33 Gew.-% Hohlraumpigmente. Dabei beziehen sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht (atro) der fertig ausgebildeten Maskierungsschicht, deren flächenbezogene Masse 2,5 g/m² beträgt. Das so fertig gestellte Papier wird einem Thermodrucker zugeführt. Die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht werden gemäß eines vorbestimmten Karomusters durch den Druckkopf des Thermodruckers teilweise verschmolzen, so dass Bereiche in der Maskierungsschicht mit verschmolzenen Hohlraumpigmenten und Bereiche mit unverschmolzenen Hohlraumpigmenten entstehen. Unter Tageslicht erscheint das mit Strahlungs- und Maskierungsschicht bestrichene Papier einheitlich weiß. Unter UV-Licht ist eine starke Fluoreszenz an den Bereichen der Maskierungsschicht zu erkennen, in denen die Hohlraumpigmente durch die Wärmezufuhr des Druckkopfes des Thermodruckers miteinander verschmolzen sind. Die Fluoreszenz entstammt den fluoreszierenden Bestandteilen der Zwischenschicht, deren emittierte Lichtstrahlen durch die transparenten Bereiche der Maskierungsschicht mit den dort verschmolzenen Hohlraumpigmenten zu erkennen sind.

[0048] Beispiel 2:

[0049] Das in Beispiel 1 bereits benutzte Papier mit Substrat, der als Strahlungsschicht ausgebildeten Zwischenschicht und der darauf aufgetragenen Maskierungsschicht wird mit einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht versehen, die vollflächig mit einer flächenbezogenen Masse von 4 g/m² auf die Maskierungsschicht aufgetragen wird. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weist zu 13,89 Gew.-% Bindemittel, zu 27,78 Gew.-% Farbakzeptor und zu 58,33 eingekap-

selten Farbstoffvorläufer auf. Dabei ist als Einkapselungsverfahren das in der DE 198 54 866 A1 beschriebene Verfahren benutzt worden. Auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ist im Flexodruck eine unter UV-Strahlung härtbare Schutzschicht von 2 g/m² aufgetragen worden. Das so fertig gestellte wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier wird einem Thermodrucker zugeführt. Die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht werden gemäß eines vorbestimmten Streifenmusters durch den Druckkopf des Thermodruckers mit einer Temperatur T₁ von 101 °C teilweise verschmolzen, so dass Bereiche in der Maskierungsschicht mit verschmolzenen Hohlraumpigmenten und Bereiche mit unverschmolzenen Hohlraumpigmenten entstehen. Unter Verwendung einer Temperatur T₂ von 145 °C wird in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht durch den Druckkopf des Thermodruckers ein vorbestimmtes Schriftbild erzeugt. Unter Tageslicht erscheint das wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier einheitlich weiß mit ausgebildetem Theroschriftbild. Unter UV-Licht ist eine starke Fluoreszenz an den Bereichen der Maskierungsschicht zu erkennen, in denen die Hohlraumpigmente durch die Wärmezufuhr des Druckkopfes des Thermodruckers miteinander verschmolzen sind. Die Fluoreszenz entstammt den fluoreszierenden Bestandteilen der Zwischenschicht, deren emittierte Lichtstrahlen durch die transparenten Bereiche der Maskierungsschicht mit den dort verschmolzenen Hohlraumpigmenten zu erkennen ist.

Begriffsliste:

[0050]

(1) Strahlungsschicht

(2) Maskierungsschicht

(2-1) milchig durchscheinende Bereiche der Maskierungsschicht

(2-2) undurchsichtige Bereiche der Maskierungsschicht

(10) Substrat

(11) Substrat als Strahlungsschicht

(20) Zwischenschicht

(21) Zwischenschicht als Strahlungsschicht

(30) wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht

(40) Schutzschicht

Patentansprüche

1. Sicherheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Markierung zur Einbindung in ein Aufzeichnungsmaterial, wobei das Sicherheitsmerkmal eine Strahlungsschicht mit lumineszierenden Bestandteilen und eine die Strahlungsschicht zumindest teilweise abdeckende Maskierungsschicht mit Hohlraumpigmenten aufweist, wobei die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form einer Markierung verschmolzen werden können und an den Wärmebehandelten Stellen die Maskierungsschicht transparent werden kann. 5
2. Sicherheitsmerkmal nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form einer Markierung verschmolzen sind. 10
3. Sicherheitsmerkmal nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestandteile der Strahlungsschicht unter UV-Licht fluoreszierend sind. 15
4. Sicherheitsmerkmal nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht als "Cup-shaped"-Pigmente ausgebildet sind. 20
5. Sicherheitsmerkmal nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strahlungsschicht und die Maskierungsschicht gleichfarbig ausgebildet sind. 25
6. Sicherheitsmerkmal nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial ein Substrat aufweist, das als Strahlungsschicht des Sicherheitsmerkmals die lumineszierenden Bestandteile aufweist. 30
7. Sicherheitsmerkmal nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Maskierungsschicht mit einer Schutzschicht überzogen ist. 35
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Sicherheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Markierung, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sicherheitsmerkmal eine Strahlungsschicht mit lumineszierenden Bestandteilen und eine die Strahlungsschicht zumindest teilweise abdeckende Maskierungsschicht mit Hohlraumpigmenten aufweist, wobei die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form einer Markierung verschmolzen werden können. 40
9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hohlraumpigmente der Maskierungsschicht durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form einer Markierung verschmolzen sind. 45
10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestandteile der Strahlungsschicht unter UV-Licht fluoreszierend sind. 50
11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial ein Substrat aufweist, das als Strahlungsschicht die lumineszierenden Bestandteile aufweist. 55
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 1.1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweist, die in Form eines örtlich begrenzten "Spots" auf die Maskierungsschicht aufgebracht ist.
13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial mindestens
 - ein Substrat,
 - eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
 - eine zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gelegene, als Strahlungsschicht mit lumineszierenden Bestandteilen ausgebildete Zwischenschicht
 - sowie eine Maskierungsschicht mit Hohlraumpigmenten aufweist.
14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht anorganische Pigmente enthält, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat, Aluminiumoxid und Böhmit.
15. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Maskierungsschicht die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zumindest teilweise abdeckt.
16. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 13 und 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Maskierungsschicht zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und der als Strahlungsschicht ausgebildeten Zwischenschicht gelegen ist.

17. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht in Form eines örtlich begrenzten "Spots." auf die Maskierungsschicht aufgebracht ist.
18. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial mindestens eine Schutzschicht aufweist, die auf die Seite des Substrates mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als vom Substrat weitest entfernte Schicht aufgetragen ist.
19. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 8 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweist, die mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen Farbakzeptor enthält, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren und wobei mindestens eine Komponente aus Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor in Mikrokapseln vorliegen.

Claims

1. Safety feature in the form of a luminescent marker for incorporation into a recording material by bonding, wherein the safety feature has a radiation layer having luminescent components and has a masking layer having hollow pigments, which masking layer covers the radiation layer at least partially, it being possible for the hollow pigments of the masking layer to be fused together in the form of a marker by locally delimited heat treatment and for the masking layer to be transparent at the heat-treated sites.
2. Safety feature according to claim 1, **characterised in that** the hollow pigments of the masking layer are fused together in the form of a marker by locally delimited heat treatment.
3. Safety feature according to claim 1 or 2, **characterised in that** the components of the radiation layer are fluorescent under UV light.
4. Safety feature according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the hollow pigments of the masking layer are formed as "cup-shaped" pigments.
5. Safety feature according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the radiation layer and the masking layer are the same colour.
6. Safety feature according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the recording material has a substrate which, as radiation layer of the safety feature, contains the luminescent components.
7. Safety feature according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the masking layer is coated with a protective layer.
8. Heat-sensitive recording material having a safety feature in the form of a luminescent marker, **characterised in that** the safety feature has a radiation layer having luminescent components and has a masking layer having hollow pigments, which masking layer covers the radiation layer at least partially, it being possible for the hollow pigments of the masking layer to be fused together in the form of a marker by locally delimited heat treatment.
9. Heat-sensitive recording material according to claim 8, **characterised in that** the hollow pigments of the masking layer are fused together in the form of a marker by locally delimited heat treatment.
10. Heat-sensitive recording material according to claim 8 or 9, **characterised in that** the components of the radiation layer are fluorescent under UV light.
11. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 8 to 10, **characterised in that** the recording material has a substrate which, as radiation layer, contains the luminescent components.
12. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 8 to 11, **characterised in that** the recording material has a heat-sensitive recording layer which is applied in the form of a locally delimited "spot" to the masking layer.
13. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 8 to 10, **characterised in that** the recording material has at least
 - a substrate,
 - a heat-sensitive recording layer,
 - an intermediate layer, formed as a radiation layer having luminescent components, which is located between the substrate and the heat-sensitive recording layer
 - and a masking layer having hollow pigments.
14. Heat-sensitive recording material according to claim 13, **characterised in that** the intermediate layer contains inorganic pigments selected from the group comprising natural, such as calcined, kaolin, silicon dioxide, bentonite, calcium carbonate, aluminium oxide and boehmite.
15. Heat-sensitive recording material according to claim

13 or 14, **characterised in that** the masking layer covers the heat-sensitive recording layer at least partially.

16. Heat-sensitive recording material according to claim 13 or 14, **characterised in that** the masking layer is located between the heat-sensitive recording layer and the intermediate layer formed as radiation layer. 5
17. Heat-sensitive recording material according to claim 16, **characterised in that** the heat-sensitive recording layer is applied in the form of a locally delimited "spot" to the masking layer. 10
18. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 8 to 17, **characterised in that** the recording material has at least one protective layer, which is applied as the layer the most remote from the substrate to the side of the substrate having the heat-sensitive recording layer. 15
19. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 8 to 18, **characterised in that** the recording material has a heat-sensitive recording layer, which contains at least one colour precursor and at least one colour acceptor, wherein colour precursor and colour acceptor react with one another under the action of heat to form colour, and wherein at least one component from colour precursor and colour acceptor is present in microcapsules. 20 25 30

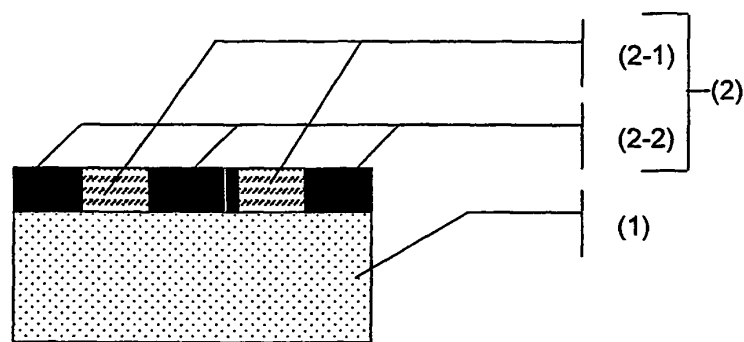
Revendications

1. Caractéristique de sécurité sous forme d'un marquage luminescent à incorporer dans un matériau d'enregistrement, où la caractéristique de sécurité présente une couche de rayonnement avec des constituants luminescents et une couche de masquage avec des pigments creux, recouvrant au moins partiellement la couche de rayonnement, et où les pigments creux de la couche de masquage peuvent être fondus par traitement thermique localement limité sous forme d'un marquage et sur les sites traités thermiquement, la couche de masquage peut devenir transparente. 35 40 45
2. Caractéristique de sécurité selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les pigments creux de la couche de masquage sont fondus par traitement thermique localement limité sous forme d'un marquage. 50
3. Caractéristique de sécurité selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée en ce que** les constituants de la couche de rayonnement sont fluorescents sous la lumière UV. 55

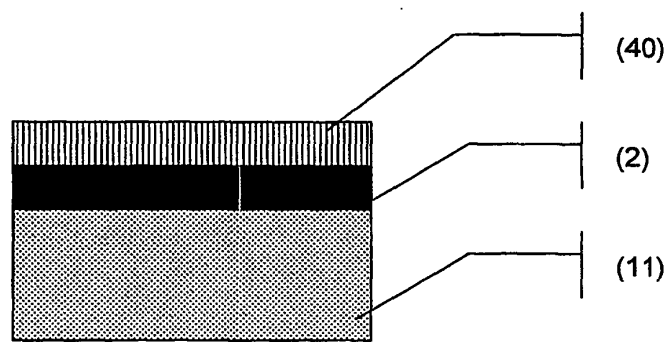
4. Caractéristique de sécurité selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** les pigments creux de la couche de masquage sont formés comme des pigments « cup-shaped ». 5
5. Caractéristique de sécurité selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** la couche de rayonnement et la couche de masquage sont formées de la même couleur. 10
6. Caractéristique de sécurité selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le matériau d'enregistrement présente un substrat, qui présente comme couche de rayonnement de la caractéristique de sécurité, les constituants luminescents. 15
7. Caractéristique de sécurité selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la couche de masquage est recouverte d'une couche protectrice. 20
8. Matériau d'enregistrement thermosensible avec une caractéristique de sécurité sous forme d'un marquage luminescent, **caractérisé en ce que** la caractéristique de sécurité présente une couche de rayonnement avec des constituants luminescents et une couche de masquage avec des pigments creux, recouvrant au moins partiellement la couche de rayonnement, et où les pigments creux de la couche de masquage peuvent être fondus par traitement thermique localement limité sous forme d'un marquage. 25 30
9. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** les pigments creux de la couche de masquage sont fondus par traitement thermique localement limité sous forme d'un marquage. 35
10. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 8 et 9, **caractérisé en ce que** les constituants de la couche de rayonnement sont fluorescents sous la lumière UV. 40
11. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement présente un substrat, qui présente les constituants luminescents comme couche de rayonnement. 45
12. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 8 à 11, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement présente une couche d'enregistrement thermosensible, qui est appliquée sous la forme de « spots » localement limités sur la couche de masquage. 50
13. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement présente au moins

- un substrat,
 - une couche d'enregistrement thermosensible,
 - une couche intermédiaire formée comme couche de rayonnement avec des constituants luminescents, disposée entre le substrat et la couche d'enregistrement thermosensible, 5
 - ainsi qu'une couche de masquage avec des pigments creux.
14. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire contient des pigments inorganiques, choisis parmi le groupe comprenant le kaolin naturel, comme calciné, l'oxyde de silicium, la bentonite, le carbonate de calcium, l'oxyde d'aluminium et la boehmite. 10 15
15. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 13 et 14, **caractérisé en ce que** la couche de masquage couvre au moins partiellement la couche d'enregistrement thermosensible. 20
16. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 13 et 14, **caractérisé en ce que** la couche de masquage est disposée entre la couche d'enregistrement thermosensible et la couche intermédiaire formée comme couche de rayonnement. 25 30
17. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible est appliquée sous la forme de « spots » localement limités sur la couche de masquage. 35
18. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 8 à 17, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement présente au moins une couche protectrice, qui est appliquée sur la face du substrat avec la couche d'enregistrement thermosensible comme couche la plus distante du substrat. 40
19. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 8 à 18, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement présente une couche d'enregistrement thermosensible, qui contient au moins un précurseur de colorant et au moins un accepteur de couleur, où le précurseur de colorant et l'accepteur de couleur réagissent l'un avec l'autre sous l'action de la chaleur en formant de la couleur, et où au moins un composant des précurseur de colorant et accepteur de couleur est présent dans des microcapsules. 45 50 55

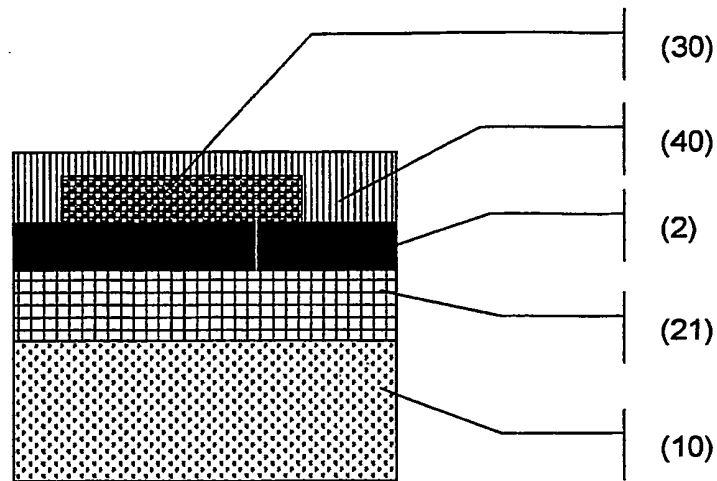
Figur 1:



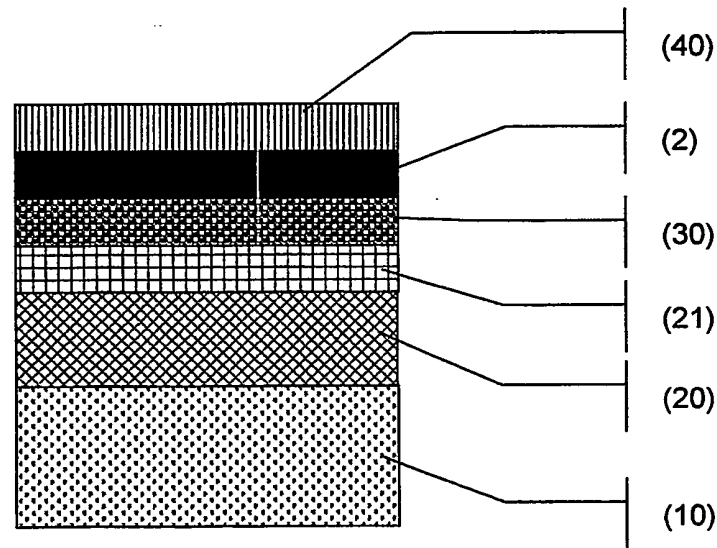
Figur 2:



Figur 3:



Figur 4:



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

- DE 69001677 T2 [0004]
- EP 0844097 A1 [0005]
- EP 854451 A [0005]
- DE 19854866 A1 [0038] [0049]