



(11)

EP 2 636 532 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2013 Patentblatt 2013/37

(51) Int Cl.:
B41M 3/10 (2006.01)
B41M 5/30 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
B41M 5/124 (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01)
D21H 21/40 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12158964.2**

(22) Anmeldetag: **10.03.2012**

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

(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH**
33699 Bielefeld (DE)

(72) Erfinder:
• **Borenius, Kai**
24991 Freienwill-Kleinsolt (DE)

• **Lerius, Karsten**
24960 Munkbrarup (DE)
• **Reimann, Michael**
24937 Flensburg (DE)

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

(54) Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit Authentifikationsmerkmal

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines ein Authentifikationsmerkmal aufweisenden Aufzeichnungsmaterials mit einem in der Masse durchgefärbten bahnförmigen Substrat und einem das Substrat zumindest einseitig vollflächig abdeckenden Pigmentauftrag, wobei das diesseits vorgeschlagene Verfahren dadurch gekennzeichnet wird, dass das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

- Ausbilden eines in der Masse farbintensiv durchgefärbten bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;
- Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Pigment und ein Bindemittel aufweist;
- Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Pigment und ein Bindemittel aufweist;
- Zuführen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zu einem ersten Streichaggregat und Auftragen der ersten Beschichtungszusammensetzung mit dem ersten Streichaggregat auf die Vorderseite und/

oder auf die Rückseite des während der Auftragung relativ zum ersten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrat zur Ausbildung eines das Substrat auf seiner Vorderseite vollflächig abdeckenden unbunten Pigmentauftrags, derart, dass der unbunte Pigmentauftrag aus der ersten Beschichtungszusammensetzung eine Opazität aufweist in einem Bereich von 80% bis 100%;

■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

■ Zuführen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zu einem zweiten Streichaggregat und Auftragen der zweiten Beschichtungszusammensetzung mit dem zweiten Streichaggregat auf die Rückseite des während der Auftragung relativ zum zweiten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrats zur Ausbildung des das Substrat auf seiner Rückseite vollflächig abdeckenden Pigmentauftrags, derart, dass der Pigmentauftrag aus der zweiten Beschichtungszusammensetzung eine Opazität aufweist in einem Bereich von 80% bis 100%;

■ Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung.

EP 2 636 532 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines ein Authentifikationsmerkmal aufweisenden Aufzeichnungsmaterials mit einem in der Masse durchgefärbten bahnförmigen Substrat und einem das Substrat zumindest einseitig vollflächig abdeckenden Pigmentauftrag.

[0002] Authentizitätsnachweise für Dokumente in Form passiver Untersuchungen werden beispielsweise ermöglicht durch Wasserzeichen. Dabei versteht man unter einem Wasserzeichen allgemein eine Zeichnung im Papier, die durch unterschiedliche Papierdicke hervorgerufen wird. Es wird unterschieden zwischen echten Wasserzeichen, die durch Verdrängung (sogenannte Licht-Wasserzeichen) oder durch Anreicherung (sogenannte Schatten-Wasserzeichen) der Fasermasse beispielsweise unter Verwendung eines Egoutteurs in der Siebpartie einer Papiermaschine hergestellt werden, halbechten, sogenannten Moletten-Wasserzeichen, die durch die Prägung des noch nassen Papiers in der Presspartie einer Papiermaschine erzeugt werden, und schließlich unechten Wasserzeichen, wobei letztere entweder durch das Bedrucken des fertig gestellten Papiers außerhalb der Papiermaschine mit einem farblosen Lack oder durch das Prägen des fertig gestellten Papiers außerhalb der Papiermaschine erstellt werden.

[0003] Vorschläge für unechte Wasserzeichen finden sich in der EP 0 203 499 B1, die eine Papierbahn vorsieht, die durch Zusatz geeigneter Stoffe mittels Wärme gegebenenfalls auch unter gleichzeitiger Anwendung von Druck verformbar ist, sowie in der DE 39 20 378 A1, gemäß der die Anordnung eines Wasserzeichens außerhalb der Papiermaschine durch Aufdruck eines Lackes offenbart wird. Die Nachteile dieser Vorschläge liegen darin, dass ihre Realisierung durch den Einsatz der erforderlichen kostenaufwendigen Rohstoffe auf Spezialgebiete beschränkt ist.

[0004] Einem Vorschlag der DE 690 01 677 T2 zufolge wird ein synthetischer Druckträger mit Pseudowasserzeichen zur Verfügung gestellt. Dieser bekannte Druckträger umfasst ein Substrat aus Kunststoff, mindestens ein, bevorzugt mittels Tiefdruck aufgebrachtes, die Opazität des Druckträgers veränderndes Authentifikations- bzw. Sicherheitszeichen und mindestens eine das Zeichen abdeckende bedruckbare Pigmentbeschichtung. Das mono-oder polychrom ausgeführte Zeichen soll im reflektierten Licht kaum, im Durchlicht dagegen gut sichtbar sein. Auch für diesen bekannten Druckträger gilt der grundsätzliche Nachteil, dass das aufgedruckte Pseudowasserzeichen relativ leicht gefälscht werden kann, was auch durch darauf aufzubringende einfache Pigmentbeschichtungen nicht zu verhindern ist.

[0005] Die Verwendung von Wasserzeichen als Authentifikationsmerkmal ist in der Papier erzeugenden Industrie sehr weit verbreitet und beim Kunden äußerst beliebt, suggeriert doch ein Wasserzeichen nicht nur die erwartete Authentizität, sondern auch eine hervorste-

chende Wertigkeit des damit ausgerüsteten Papiers. Tatsächlich ist es jedoch durchaus möglich, ein Wasserzeichen durch den nachträglichen Auftrag eines farblosen Lacks - sehr vergleichbar den unechten Wasserzeichen - zu imitieren: ein derartiger Lackauftrag bewirkt Helligkeitsunterschiede in der Papierdurchsicht, so wie ein Wasserzeichen auch.

[0006] Ausgehend von dem derart zu würdigenden Stand der Technik bestand die Aufgabe der Erfinderschaft darin, ein alternatives Authentifikationsmerkmal für ein Aufzeichnungsmaterial vorzuschlagen, das

- noch zu marktvertretbaren Preisen hergestellt und somit angeboten werden kann,
- möglichst weit in den Produktionsprozess eingebunden ist, um eine anschließende Nachbildung in Fälschungsabsicht weitestgehend auszuschließen,
- am fertigen Aufzeichnungsmaterial nicht sofort erkennbar ist, um einen gewissen Überraschungseffekt für mögliche Fälscher aufzubauen.

[0007] Nach verschiedenen Versuchen auch in Richtung anderer Lösungen erkannten die Erfinderschließend, dass die Aufgabe ganz hervorragend gelöst werden kann mittels eines Verfahrens zur Herstellung eines ein Authentifikationsmerkmal aufweisenden Aufzeichnungsmaterials mit einem in der Masse durchgefärbten bahnförmigen Substrat und einem das Substrat zumindest einseitig vollflächig abdeckenden Pigmentauftrag, wobei das diesseits vorgeschlagene Verfahren dadurch gekennzeichnet wird, dass das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

■ Ausbilden eines in der Masse farbintensiv durchgefärbten bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;

■ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist:

- ein Pigment,
- ein Bindemittel;

■ Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist:

- ein Pigment,
- ein Bindemittel;

■ Zuführen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zu einem ersten Streichaggregat und Auftragen der ersten Beschichtungszusam-

mensetzung mit dem ersten Streichaggregat auf die Vorderseite des während der Auftragung relativ zum ersten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrats zur Ausbildung eines das Substrat auf seiner Vorderseite vollflächig abdeckenden unbunten Pigmentauftrags, derart,

■ dass der unbunte Pigmentauftrag aus der ersten Beschichtungszusammensetzung eine Opazität aufweist in einem Bereich von 80% bis 100%;

■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

■ Zuführen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zu einem zweiten Streichaggregat und Auftragen der zweiten Beschichtungszusammensetzung mit dem zweiten Streichaggregat auf die Rückseite des während der Auftragung relativ zum zweiten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrats zur Ausbildung des das Substrat auf seiner Rückseite vollflächig abdeckenden Pigmentauftrags, derart, dass der Pigmentauftrag aus der zweiten Beschichtungszusammensetzung eine Opazität aufweist in einem Bereich von 80% bis 100%;

■ Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung.

[0008] Der erste Verfahrensschritt sieht das Ausbilden eines in der Masse farbintensiv durchgefärbten bahnförmigen Substrats vor, wobei das Substrat eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten aufweist und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten. Als Substrat bietet sich zum einen eine Folie, idealerweise eine zerreißbare Folie, an. Bevorzugt im Sinne der Erfindung ist jedoch Papier als Substrat. Das Ausbilden des bahnförmigen Substrates geschieht dann beispielsweise auf einer Papiermaschine, bei der in mindestens einer vorgeschalteten Mischbütte eine Papierpulpe aus verschiedenen Zellstoffen, gegebenenfalls Holzschliff, Füllstoffen und Wasser angesetzt wird und wo zu dieser Papierpulpe vor ihrer Zuführung zur Papiermaschine bevorzugt weitere Bestandteile wie beispielsweise Harzleim zur Masseleimung zugegeben werden.

[0009] In entscheidender Weise ist das bahnförmige Substrat farbintensiv durchgefärbt, was bei Papier als Substrat insbesondere dadurch geschieht, dass in die Papierpulpe vor ihrer Zuführung zur Papiermaschine Farbstoffe und/oder Farbpigmente in verhältnismäßig großer Menge zugegeben werden. Als Farbe für das durchgefärbte Substrat bieten sich insbesondere schwarz, grün, blau und ganz besonders bevorzugt rot an, wobei die Farbgebung jeweils kräftig und intensiv gewählt werden sollte.

[0010] Bei der Vorbereitung der ersten Beschichtungszusammensetzung werden mindestens ein Pigment und

mindestens ein Bindemittel zu einer streichfähigen Masse zusammengeführt. Dabei weist die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens ein anorganisches Pigment auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- Aluminiumdioxid,
- Siliziumdioxid,
- Kalziumkarbonat,
- Kaolin,
- Titandioxid,
- Bariumsulfat,
- Zinkoxid,
- Zinksulfid.

[0011] Auch Pigmentmischungen aus verschiedenen anorganischen Pigmenten sind möglich, von denen dann bevorzugt mindestens ein anorganisches Pigment ausgesucht ist, ganz besonders bevorzugt zwei anorganische Pigmente ausgesucht sind aus obiger Liste. Eine besondere Präferenz liegt dabei in jedem Fall auf Titandioxid. Aus zahlreichen Versuchsreihen, die dieser Erfindung zugrunde liegen, wurde ferner erkannt, dass eine Kombination einerseits aus mindestens einem anorganischen Pigment, unbedingt bevorzugt ausgesucht aus obiger Liste und ganz besonders bevorzugt aus Titandioxid, und andererseits aus einem organischen Pigment besonders vorteilhaft ist im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0012] Bei einer Kombination aus anorganischem Pigment, bevorzugt aus Titandioxid, und aus organischem Pigment gilt ein auf Gew.-% in der jeweiligen Beschichtungszusammensetzung bezogenes Verhältnis anorganisches Pigment: organisches Pigment in einem Bereich von

3 : 1 bis 2 : 1

als ganz besonders bevorzugt. Bei einer Kombination von Titandioxid mit einem zweiten anorganischen Pigment, insbesondere bevorzugt ausgesucht aus der Liste, umfassend Kaolin und Kalziumkarbonat, gilt ein auf Gew.-% in der jeweiligen Beschichtungszusammensetzung bezogenes Verhältnis Titandioxid : zweite anorganisches Pigment in einem Bereich von

2 : 1 bis 3 : 5

als ganz besonders bevorzugt.

[0013] Die vorbereitete erste Beschichtungszusammensetzung wird nach ihrer Fertigstellung einem ersten Streichaggregat zugeführt und mit diesem auf die Vorderseite des während der Auftragung relativ zum ersten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrats aufgetragen zur Ausbildung eines das Substrat auf seiner Vorderseite vollflächig abdeckenden unbunten Pigment-

auftrags. Der Pigmentauftrag ist also weiß und weist somit einen großen Farbunterschied zum farbintensiv durchgefärbten bahnförmigen Substrat auf. Durch die Gewährleistung einer Opazität dieses Pigmentauftrags in einem Bereich von 80% bis 100% ist ein Durchschimmern des bahnförmigen Substrats durch den bevorzugt einschichtigen Pigmentauftrag auf dessen Vorderseite weitestgehend ausgeschlossen, wobei insbesondere bei besonders farbintensiver Substratfärbung eine Opazität des Pigmentauftrags auf der Vorderseite des Substrates in dem eingeschränkten Bereich von 85% bis 100% und noch weiter eingeschränkt von 90% bis 100% als ganz besonders bevorzugt gilt. Im Rahmen der dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuche wurde herausgearbeitet, dass insbesondere bei der Auftragung einer ersten Beschichtungszusammensetzung, aufweisend eine Kombination einerseits aus mindestens einem anorganischen Pigment, bevorzugt ausgesucht aus obiger Liste und ganz besonders bevorzugt aus Titandioxid, und andererseits entweder aus einem zweiten anorganischen Pigment, ausgesucht aus obiger Liste, oder aus einem organischen Pigment, die bevorzugten Opazitätswerte erzielt werden mit Werten für die flächenbezogenen Masse des vorderseitig ausgebildeten Pigmentauftrags in einem Bereich von 25 g/m² bis 42 g/m² und ganz besonders bevorzugt noch weiter eingeschränkt in einem Bereich von 30 g/m² bis 42 g/m².

[0014] Auch bei der Vorbereitung der zweiten Beschichtungszusammensetzung werden mindestens ein Pigment und mindestens ein Bindemittel zu einem streichfähigen Masse zusammengeführt. Auch hier weist die Beschichtungszusammensetzung mindestens ein anorganisches Pigment auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- Aluminiumdioxid,
- Siliziumdioxid,
- Kalziumkarbonat,
- Kaolin,
- Titandioxid,
- Bariumsulfat,
- Zinkoxid,
- Zinksulfid.

Auch Pigmentmischungen aus verschiedenen anorganischen Pigmenten sind möglich, von denen dann bevorzugt mindestens ein anorganisches Pigment ausgesucht ist aus obiger Liste. Eine besondere Präferenz liegt dabei in jedem Fall auf Titandioxid. Aus zahlreichen Versuchsreihen, die dieser Erfindung zugrunde liegen, wurde ferner erkannt, dass eine Kombination einerseits aus min-

destens einem anorganischen Pigment, bevorzugt ausgesucht aus obiger Liste und ganz besonders bevorzugt aus Titandioxid, und andererseits entweder aus einem zweiten anorganischen Pigment, ausgesucht aus obiger Liste, oder aus einem organischen Pigment besonders vorteilhaft ist im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0015] Die vorbereitete zweite Beschichtungszusammensetzung wird nach ihrer Fertigstellung einem zweiten Streichaggregat zugeführt und mit diesem auf die Rückseite des während der Auftragung relativ zum zweiten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrats aufgetragen zur Ausbildung des das Substrat auf seiner Rückseite vollflächig abdeckenden Pigmentauftrags. Der Pigmentauftrag auf der Rückseite des Substrates ist bevorzugt hell, ganz besonders bevorzugt unbunt und somit auch weiß wie der Pigmentauftrag auf der Vorderseite des Substrates. Unabhängig, ob hell oder unbunt, weist der Pigmentauftrag auf der Rückseite des Substrates auf jeden Fall einen großen Farbunterschied zum farbintensiv durchgefärbten bahnförmigen Substrat auf. Durch die Gewährleistung einer Opazität dieses Pigmentauftrags in einem Bereich von 80% bis 100% ist ein Durchschimmern des bahnförmigen Substrats durch den bevorzugt einschichtigen Pigmentauftrag auf dessen Rückseite weitestgehend ausgeschlossen, wobei insbesondere bei besonders farbintensiver Substratfärbung eine Opazität des Pigmentauftrags auf der Rückseite des Substrates in dem eingeschränkten Bereich von 85% bis 100% und noch weiter eingeschränkt von 90% bis 100% als ganz besonders bevorzugt gilt. Im Rahmen der dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuche wurde darüber hinaus herausgearbeitet, dass insbesondere bei der Auftragung einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, aufweisend eine Kombination einerseits aus mindestens einem anorganischen Pigment, bevorzugt ausgesucht aus obiger Liste und ganz besonders bevorzugt aus Titandioxid, und andererseits entweder aus einem zweiten anorganischen Pigment, ausgesucht aus obiger Liste, oder aus einem organischen Pigment, die bevorzugten Opazitätswerte erzielt werden mit Werten für die flächenbezogenen Masse des rückseitig ausgebildeten Pigmentauftrags in einem Bereich von 25 g/m² bis 42 g/m² und ganz besonders bevorzugt noch weiter eingeschränkt in einem Bereich von 30 g/m² bis 42 g/m².

[0016] In Zusammenschau der Offenbarungen in den vorherigen Absätzen [0007] bis [0014] ergibt sich, dass das farbintensiv durchgefärbte bahnförmige Substrat vorder- und rückseitig Pigmentaufträge aufweist, die jeweils einen großen Farbunterschied zum Substrat selbst aufweisen und dass die Farbe des bahnförmigen Substrats nicht durch die Pigmentaufträge durchschimmert. Der Benutzer eines derartigen Aufzeichnungsmaterials erhält zunächst keinerlei Hinweis auf die farbige Ausbildung des mittig angeordneten Substrates. Erst bei Durchreißen des Aufzeichnungsmaterials und/oder durch Abreißen eines flächigen Teils des Aufzeichnungsmaterials gibt das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial sein Authentifikationsmerkmal am ausfransen-

den Rand entlang der Reißlinie preis, weil dort die Pigmentaufräge entlang zufälliger Reißlinien zerreißen, die auch verschieden sind zu den ebenfalls zufälligen Reißlinien des bahnförmigen Substrates. Ein nachträgliches Nachmachen des derart mit einem Authentifikationsmerkmal versehenen Aufzeichnungsmaterials ist praktisch nicht möglich, da das Einbringen des erfindungsgemäßen Authentifikationsmerkmals in Form des farbintensiv durchgefärbten Substrats inmitten der Produktion des hier vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials geschieht und nicht in Fälschungsabsicht zu der Produktion nachgeschalteten Tätigkeiten eingefügt werden kann.

[0017] Die Wahl des jeweiligen Bindemittels zum einen in der ersten und zum anderen in der zweiten Beschichtungszusammensetzung ist nicht sonderlich eingeschränkt - es können die für die Zubereitung pigmentierter Streichfarbenzusammensetzung üblichen Bindemittel genutzt werden wie beispielsweise wasserlösliche Bindemittel, zu denen insbesondere Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer zu zählen sind, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die erste und genauso in die zweite Beschichtungszusammensetzung an.

[0018] Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform sind

- das erste Streichaggregat zur Aufbringung der ersten Beschichtungszusammensetzung auf die Vorderseite des bahnförmigen Substrates und
- das zweite Streichaggregat zur Aufbringung der zweiten Beschichtungszusammensetzung auf die Rückseite des bahnförmigen Substrates jeweils ausgesucht aus der Liste, umfassend: Luftbürste und Vorhangbeschichter, letzterer in der möglichen Ausgestaltung sowohl als Schlitzgießer mit nach unten geöffnetem Farbkopf, aus dem sich unmittelbar der Farbvorhang bildet, wie auch in seiner Ausgestaltung als Gleitflächenbeschichter, bei dem der Farbkopf die Beschichtungsmasse auf ein schräg nach unten orientiertes Ablaufblech gibt, von wo aus sich der Farbvorhang bildet.

[0019] Ganz besonders bevorzugt ist es dabei, wenn

- sowohl das erste Streichaggregat wie auch das

zweite Streichaggregat verfahrensgleiche Streichaggregate sind, was bedeutet, dass beispielsweise

- das erste Streichaggregat wie auch das zweite Streichaggregat als Luftbürste ausgebildet sind,
- das erste Streichaggregat wie auch das zweite Streichaggregat als Schlitzgießer ausgebildet sind,
- das erste Streichaggregat wie auch das zweite Streichaggregat als Gleitflächenbeschichter ausgebildet sind,

- die erste Beschichtungszusammensetzung und die zweite Beschichtungszusammensetzung identisch sind, womit diese eine Beschichtungszusammensetzung dann auch verfahrenstechnisch besonders effektiv sowohl dem ersten Streichaggregat wie auch dem bevorzugt verfahrensgleichen zweiten Streichaggregat zugeführt wird.

[0020] Umgesetzt werden kann eine Verfahrensausführung gemäß vorherigem Absatz beispielsweise, indem auf einer Streichmaschine mit genau einem Streichaggregat

- im ersten Maschinendurchlauf unter Nutzung dieses einen Streichaggregats als erstes Streichaggregat auf das bahnförmige Substrat vorderseitig der erste Pigmentauftrag und
- im zweiten Maschinendurchlauf unter Nutzung dieses einen Streichaggregats als zweites Streichaggregat auf das bahnförmige Substrat rückseitig der zweite Pigmentauftrag

aufgetragen wird. Genauso ist es möglich, dass tatsächlich zwei baugleiche Streichaggregate in eine Streichmaschine eingebaut werden, die dann durch eine gemeinsame Streichfarbenaufbereitungsanlage mit der jeweils gleichen Beschichtungszusammensetzung versorgt werden. In beiden Fällen ist es auf jeden Fall gewährleistet, dass das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial vorder- und rückseitig ein gleich ausgebildetes Erscheinungsbild aufweist.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsvariante kann das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Aufzeichnungsmaterial ein Wasserzeichen, insbesondere in seiner Ausführung als echtes Wasserzeichen oder als Molettenwasserzeichen, als mindestens ein ergänzendes Sicherheitsmerkmal aufweisen. Da das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Aufzeichnungsmaterial selbst bei Hinterleuchtung mit einer sehr kräftigen Lampe maximal über eine verschwindend geringe Durchscheinung verfügt, sind derartige Wasserzeichen im vorliegenden Fall nicht wie üblich in der Durchsicht, sondern ausschließlich im Streiflicht festzustellen, was der zugrunde liegenden Aufgabe, ein Aufzeichnungsmaterial vorzuschlagen mit Authentifikationsmerkmal, das am fertigen Aufzeichnungsmaterial nicht sofort erkennbar ist, um einen gewissen Über-

raschungseffekt für mögliche Fälscher aufzubauen, vollumfänglich gerecht wird.

[0022] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Aufzeichnungsmaterial ist besonders überzeugend nutzbar in Ausprägung als im Offset zu bedruckendes Aufzeichnungsmaterial. Es gilt überdies als bevorzugt, wenn das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Aufzeichnungsmaterial mit weiteren Beschichtungen versehen wird, um es als CF-, CB-, SC- oder CFB-Blatt auszubilden.

☐ Unter CF-Blättern (coated front) werden im Sinne der vorliegenden Schrift Aufzeichnungsmaterialien für die druckinduzierte Schriftbildausbildung verstanden, welche auf einem Substrat eine Schicht mit Farbentwicklern (Farbnehmern bzw. Farbakzeptoren) aufweisen.

☐ Im Gegensatz zu den oben erklärten CF-Blättern weisen CB-Blätter auf einem Substrat CB-Schichten (coated back) auf, die, wie sie in der vorliegenden Schrift verstanden werden, Mikrokapseln enthalten, in denen sich in einem geeigneten Lösungsmittel Farbstoffvorläufer befinden. Grundsätzlich bewirkt die Ausübung eines lokal begrenzten Druckes auf die CB-Beschichtung beispielsweise durch Beschriftung mittels Stift oder Schreibmaschine ein Aufbrechen der Mikrokapseln, was zu einer Freisetzung der zuvor eingekapselten Farbstoffvorläufer führt. Kommen dann Farbstoffvorläufer aus den Mikrokapseln mit den Farbentwicklern innerhalb der CF-Schicht zusammen, kommt es zur Ausbildung einer Farbreaktion, die genau nur dort stattfindet, wo zuvor durch die Druckausübung die Mikrokapseln aufgebrochen sind: in der Regel geschieht dieses entlang einer Schriftlinie, die durch Beschriftung mittels Stift oder Schreibmaschine ausgebildet wird.

☐ CFB-Blätter weisen als Kombination aus CF- und CB-Blatt auf der einen Seite eine CF-Beschichtung und auf der gegenüberliegenden Seite eine CB-Beschichtung auf.

☐ Schließlich beinhaltet eine SC-Schicht sowohl eingekapselte Farbstoffvorläufer wie auch mit diesen Farbstoffvorläufern nach ihrer Freisetzung reagierende Farbentwickler.

[0023] In einer ganz besonders bevorzugten wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Aufzeichnungsmaterial ausgebildet als wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial. In diesem Fall weist das diesseits vorgeschlagene Verfahren mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte auf:

■ Vorbereiten einer vierten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese vierte Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist:

- einen Farbbildner,
- einen Farbakzeptor;

■ Aufbringen der vorbereiteten vierten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf dem Pigmentauftrag auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates;

■ Trocknen der vierten Beschichtungszusammensetzung.

[0024] Ganz besonders bevorzugt weist das diesseits vorgeschlagene Verfahren mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte auf:

■ Vorbereiten einer dritten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese dritte Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist:

- ein Pigment,
- ein Bindemittel;

■ Vorbereiten einer vierten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese vierte Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist:

- einen Farbbildner,
- einen Farbakzeptor;

■ Aufbringen der vorbereiteten dritten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten Zwischenschicht auf dem Pigmentauftrag auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates;

■ Trocknen der dritten Beschichtungszusammensetzung;

■ Aufbringen der vorbereiteten vierten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf der pigmentierten Zwischenschicht auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates;

■ Trocknen der vierten Beschichtungszusammensetzung.

[0025] Die in der vierten Beschichtungszusammensetzung enthaltenden Farbbildner und Farbakzeptor sind derart zu wählen, dass Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren. Allgemein ist als möglicher Farbakzeptor insbesondere mindestens eine der Substanzen be-

vorzugt, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan - auch bekannt als Bisphenol A,
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol - auch bekannt als D8,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyloxy-phenyl)-harnstoff, auch bekannt als Pergafast® 201 der Firma BASF Corporation
- 2,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,
- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
- N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]acetamid,

ohne auf die oberen Farbakzeptoren in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0026] Die vierte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht umfasst als Farbstoffvorläufer bevorzugt solche, die ausgesucht sind 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. Ganz besonders bevorzugt ist dabei 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran - auch bekannt als ODB-2.

[0027] Es ist möglich, dass die vierte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mehr als einen Farbstoffvorläufer aufweist, dann bevorzugt jeweils ausgesucht aus den im obigen Absatz aufgelisteten Farbstoffvorläufern.

[0028] Die vierte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthält ganz besonders bevorzugt und mit dem Ziel einer Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit mindestens einen Sensibilisator, insbesondere ausgesucht aus der Liste, umfassend

- Stearinsäureamid,
- Dimethylsulfon und
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, auch bekannt als Tinuvin® der Firma BASF Corporation,

die entsprechend einer ersten bevorzugten Ausführungsvariante allein, das bedeutet, nicht in Kombination mit einem anderen Sensibilisator, insbesondere nicht mit einem solchen aus den drei genannten Sensibilisatoren

der vorstehenden Liste, eingesetzt sind. Entsprechend einer zweiten, gleichsam bevorzugten Ausführungsvariante können auch zwei Sensibilisatoren, ausgesucht aus der Liste umfassend Stearinsäureamid, Dimethylsulfon und 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, in der vierten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden werden. Von den drei genannten Sensibilisatoren gilt Dimethylsulfon als ganz besonders bevorzugt.

[0029] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die vierte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere oder Polyvinylalkohol in Verbindung mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0030] Zur Verbesserung der Gleiteigenschaften an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind gegebenenfalls beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 0 bis 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

[0031] Bevorzugt wird die vierte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mittels eines Streichaggregats aufgebracht, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Rollrakelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter (in der Ausführung als Schlitzgießer oder Gleit-

flächengießer) und Luftbürste. Dabei ist die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht genutzte vierte Beschichtungszusammensetzung bevorzugt 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 bei dem hier vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung eines Authentifikationsmerkmal aufweisenden Aufzeichnungsmaterials bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m².

[0032] Die zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht bevorzugt eingesetzten Streichaggregate sind insbesondere egalisierende Streichaggregate, aus gesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Streichmesser- oder (Roll-)Rakelstreichwerk. Gerade bei einem Verfahren unter Verwendung eines dieser genannten Streichverfahren kann eine solche pigmentierte Zwischenschicht einen positiven Beitrag zur Egalisierung der zu bestreichenden Oberfläche leisten, womit sich die Menge an aufzubringender Masse einer meist teuren Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht reduziert. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht geschieht erneut und hier 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. Für die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 12 g/m² bewährt.

[0033] Diese dritte Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht enthält Bindemittel sowie bevorzugt eine Mischung aus optionalen organischen Pigmenten und anorganischen Pigmenten. Die anorganischen Pigmente sind dabei bevorzugt, einzeln oder in Kombination untereinander, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit. Aus dieser vorstehenden Liste gelten gleichsam als ganz besonders bevorzugt die folgenden anorganischen Pigmente, einzeln oder in Kombination untereinander, ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit.

[0034] Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die dritte Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten 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 Poly-

mers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar.

[0035] Sofern das diesseits vorgeschlagene Verfahren solche Verfahrensschritte umfasst, mit denen eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ausgebildet wird, gilt es überdies als besonders bevorzugt, wenn eine solche wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht schließlich auch mit einer Schutzschicht abgedeckt wird. Zu diesem Zweck umfasst dann das diesseits vorgeschlagene Verfahren in einer bevorzugten Form mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte:

■ Vorbereiten einer fünften Beschichtungszusammensetzung;

■ Aufbringen der vorbereiteten fünften Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Schutzschicht auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates;

■ Trocknen der fünften Beschichtungszusammensetzung.

[0036] Ganz besonders bevorzugt weist die fünfte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Schutzschicht als Bindemittel zu mindestens 60 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Bindemittel - Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol auf. Neben dem Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol kann die fünfte Beschichtungszusammensetzung in einer ersten möglichen Ausführungsform weitere Bindemittel umfassen, insbesondere Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole. Diese machen bevorzugt maximal 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt maximal 15 Gew.-%, - bezogen auf den Gesamtanteil an Bindemittel in der fünften Beschichtungszusammensetzung - aus. In einer zweiten möglichen Ausführungsform weist die fünfte Beschichtungszusammensetzung als Bindemittel ausschließlich Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol auf. Insbesondere wenn Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol alleiniges Bindemittel in der fünften Beschichtungszusammensetzung ist, gilt es als besonders bevorzugt, wenn der Bindemittelanteil in der fünften Beschichtungszusammensetzung in einem Bereich von 35 bis 65 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der fünften Beschichtungszusammensetzung.

[0037] Als Vernetzungshilfsmittel in der fünften Beschichtungszusammensetzung bieten sich insbesondere solche an, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzungshilfsmittel sind möglich.

[0038] Es ist bevorzugt, wenn innerhalb der fünften Beschichtungszusammensetzung das Verhältnis der Gew.-% des Bindemittels, insbesondere des Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungshilfsmittel in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 12 : 1 bis 7 : 1 liegt.

[0039] Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die fünfte Beschichtungszusammensetzung zusätzlich ein anorganisches Pigment enthält. Dabei empfiehlt es sich besonders, wenn das anorganische Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Kalziumkarbonat, Kaolin oder einer Mischung aus den genannten anorganischen Pigmenten. Dabei ist insbesondere ein Verhältnis Pigment und hier ganz besonders bevorzugt von Kaolin zu dem Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 4,5 einzustellen, die Verhältniswerte dabei bezogen auf die jeweiligen Gew.-% von Pigment und Polyvinylalkohol in der fünften Beschichtungszusammensetzung.

[0040] Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der fünften Beschichtungszusammensetzung bieten sich insbesondere Rollrakelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Die flächenbezogene Masse der derart ausgebildeten Schutzschicht liegt bevorzugt zwischen 1,0 und 3,0 g/m² und noch besser zwischen 1,6 und 2,3 g/m².

[0041] Auch möglich ist es und gilt insofern als bevorzugt, wenn zumindest einseitig, das heißt vorder- und/oder rückseitig, auf dem in der Masse farbintensiv durchgefärbten bahnförmigen Substrat mit dem auf der Substratvorderseite ausgebildeten unbunten Pigmentauftrag und mit dem auf der Substratrückseite ausgebildeten Pigmentauftrag eine Tintenempfangsschicht ausgebildet wird. Zu diesem Zweck umfasst dann das diesseits vorgeschlagene Verfahren in einer bevorzugten Form mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte:

■ Vorbereiten einer sechsten Beschichtungszusammensetzung und Aufbringen der vorbereiteten sechsten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Tintenempfangsschicht auf dem Pigmentauftrag auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates;

■ Trocknen der sechsten Beschichtungszusammensetzung.

[0042] Es ist möglich und gilt vor diesem Hintergrund als bevorzugte mögliche Ausführungsform des diesseits vorgeschlagenen Verfahrens, weitere Verfahrensschritte zur Implementierung weiterer Sicherheitsmerkmale in das Aufzeichnungsmaterial entsprechend aller hier vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten vorzusehen. Solche Sicherheitsmerkmale können insbesondere Sicherheitsfasern und Planchetten sein, wobei sich deren Einbindung besonders vorteilhaft in der jeweils äußersten Schicht des Aufzeichnungsmaterials - das kann

beispielsweise

- der Pigmentauftrag aus der ersten und/oder zweiten Beschichtungszusammensetzung,
- die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus der vierten Beschichtungszusammensetzung oder
- die eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht aus der fünften Beschichtungszusammensetzung

sein - anbietet.

[0043] Aufzeichnungsmaterialien, hergestellt nach mindestens einem der vielen hier vorgeschlagenen Verfahren und damit mindestens ein nicht sofort erkennbares, einen gewissen Überraschungseffekt für mögliche Fälscher darstellendes Authentifikationsmerkmal in Form eines verborgenen farbintensiven Substrats und gegebenenfalls ein zusätzliches Sicherheitsmerkmal aufweisend, sind besonders gut geeignet zur Verwendung als hochwertige Tickets, sei es in Form von Eintrittskarten, sei es in Form von Fahrscheinen, weshalb eine derartige Verwendung als besonders bevorzugt gilt.

[0044] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten 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 organischen Pigmenten sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "lutro"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

[0045] Die nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispiele 2 und 3 werden zusammen mit dem Vergleichsbeispiel 1 die Erfindung weitergehend erläutern.

[0046] Insgesamt drei in der Masse in kräftigem und intensivem rot durchgefärbte bahnförmige, beschichtungsfreie und ungeleimte Papiere mit einer flächenbezogenen Masse von 62 g/m² werden auf einer Streichmaschine im jeweils ersten Maschinendurchlauf unter Verwendung einer Luftbürste vorderseitig mit einem Pigmentauftrag versehen, dessen flächenbezogene Masse in Beispiel 1 15 g/m², in Beispiel 2 29 g/m² und in Beispiel 3 35 g/m² beträgt. Rückseitig erhalten die Papiere aller drei Beispiele im jeweils zweiten Maschinendurchlauf unter Verwendung der schon zuvor genutzten Luftbürste einen Pigmentauftrag von 35 g/m². Für alle vorder- und rückseitigen Pigmentaufträge kommt die gleiche Beschichtungszusammensetzung zur Einsatz, die neben einem Bindemittelanteil von 23 Gew.-% Kaolin mit einem Anteil von 43,53 Gew.-% und Titandioxid mit einem Anteil von 30,75 Gew.-% aufweist. Die derart beidseitig mit einem Pigmentauftrag versehenen Papiere erhalten so dann eine leichte Kalandrierung.

[0047] Das Beispiel 1 erscheint vorderseitig im Rahmen einer visuellen Beurteilung inakzeptabel rötlich, es

erfüllt somit nicht die Aufgabe, ein Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, dem man das Authentifikationsmerkmal in Form eines farbintensiven Substrats nicht sofort ansehen kann. Beispiel 2 weist vorderseitig noch einen kaum wahrnehmbaren Hauch einer rose erscheinenden Oberfläche auf, die nur dann festzustellen ist, wenn der Benutzer etwas von dem roten Substrat im Inneren des Aufzeichnungsmaterials weiß. Vor diesem Hintergrund ist dieses Beispiel als gut zu bewerten. Beispiel 3 erscheint indes vorder- wie rückseitig komplett weiß, es ist als sehr gut einzustufen.

[0048] Auf Overhead-PE-Folien mit einer Opazität von 2% werden im Labor die Beschichtungszusammensetzung einseitig mit den flächenbezogenen Massen aufgetragen, die auch für die Beispiele 1 bis 3 zum Einsatz kamen. Es wird

■ für das Beispiel 1 mit dem nicht akzeptablen vorderseitigen Pigmentauftrag eine Opazität von 73%,

■ für das Beispiel 2 mit dem als gut beurteilten vorderseitigen Pigmentauftrag eine Opazität von 88,4%,

■ für das Beispiel 3 mit dem als sehr gut beurteilten vorderseitigen Pigmentauftrag eine Opazität von 92,5%

gemessen. Dabei erfolgt die Bestimmung der Opazität nach der ISO-Norm 2471 (Ausgabe 12/2008), die Grundlagen für die Messung ergeben sich aus den Vorgaben der ISO-Norm 2469 (Ausgabe 06/2007).

[0049] Auf die Papiere gemäß der Beispiele 2 und 3 wird vorderseitig unter Nutzung eines Rollraketstreichwerks jeweils eine pigmentierte Zwischenschicht mit 9 g/m² ausgebildet, wofür eine Beschichtungsmasse mit einer Pigmentmischung aus Hohlkörperpigment und kalzinierendem Kaolin sowie mit Styrol-Butadien-Latex und Stärke als Bindemittelkombination verwendet wird.

[0050] Unter Nutzung eines Rollraketstreichwerks wird anschließend vorderseitig auf die zuvor noch getrocknete pigmentierte Zwischenschicht eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 4,2 g/m² ausgebildet, wofür eine Beschichtungszusammensetzung mit folgenden Hauptbestandteilen zum Einsatz kommt:

■ Farbbildner: 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, das ist: ODB-2;

■ Farbakzeptor : 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan - das ist Bisphenol A;

■ Bindemittel: Polyvinylalkohol in Verbindung mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer;

■ Hilfsmittel: Gleitmittel (Zinkstearat), Wachse, Vernetzer.

[0051] Im Fall des Beispiels 3 weist diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zusätzlich fluoreszierende Sicherheitsfasern als weiteres Sicherheitsmerkmal auf. Im Fall des Beispiels 2 wird auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht noch unter Nutzung einer Luftbürste eine Schutzschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 1,9 g/m² ausgebildet, welche als Hauptbestandteile

■ Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol als Bindemittel,

■ Epiochlorhydrinharz als Vernetzungshilfsmittel,

■ Aluminiumhydroxid als Pigment und

■ fluoreszierende Sicherheitsfasern als weiteres Sicherheitsmerkmal enthält. Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß der beiden Beispiele 2 und 3 werden vor Ihrer Konfektionierung mittels Rollenschneidern noch einer leichten Kalandrierung unterzogen. Die entsprechend der vorstehenden Versuchsbeschreibung hergestellten Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Beispiele 2 und 3 sind besonders gut geeignet zur Verwendung als hochwertige Tickets, sei es in Form von Eintrittskarten, sei es in Form von Fahrscheinen. Für den Benutzer stellen sie zunächst übliche weiße Tickets mit wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht dar, die vorderseitig in der äußeren Schicht fluoreszierende Sicherheitsfasern als scheinbar einziges Sicherheitsmerkmal aufweisen. Erst bei einem Zerreißen der Tickets tritt das erfindungswesentliche Authentifikationsmerkmal in Form des farbintensiven Substrats an der Reißkante wegen der unregelmäßigen und unterschiedlichen Reißkanten von Substrat und von den darauf ausgebildeten Pigmentaufträgen völlig überraschend in Erscheinung. Damit erfüllen die entsprechend der vorstehenden Versuchsbeschreibung hergestellten Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Beispiele 2 und 3 vollends die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe.

45 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines ein Authentifikationsmerkmal aufweisenden Aufzeichnungsmaterials mit einem in der Masse durchgefärbten bahnförmigen Substrat und einem das Substrat zumindest einseitig vollflächig abdeckenden Pigmentauftrag, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte aufweist:

■ Ausbilden eines in der Masse farbintensiv durchgefärbten bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als

die zweite der beiden Substratseiten;

■ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Pigment und ein Bindemittel aufweist;

■ Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Pigment und ein Bindemittel aufweist;

■ Zuführen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zu einem ersten Streichaggregat und Auftragen der ersten Beschichtungszusammensetzung mit dem ersten Streichaggregat auf die Vorderseite des während der Auftragung relativ zum ersten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrats zur Ausbildung eines das Substrat auf seiner Vorderseite vollflächig abdeckenden unbunten Pigmentauftrags, derart,

dass der unbunte Pigmentauftrag aus der ersten Beschichtungszusammensetzung eine Opazität aufweist in einem Bereich von 80% bis 100%;

■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

■ Zuführen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zu einem zweiten Streichaggregat und Auftragen der zweiten Beschichtungszusammensetzung mit dem zweiten Streichaggregat auf die Rückseite des während der Auftragung relativ zum zweiten Streichaggregat bewegten bahnförmigen Substrats zur Ausbildung des das Substrat auf seiner Rückseite vollflächig abdeckenden Pigmentauftrags, derart,

dass der Pigmentauftrag aus der zweiten Beschichtungszusammensetzung eine Opazität aufweist in einem Bereich von 80% bis 100%;

■ Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung.

2. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens der Pigmentauftrag aus der ersten Beschichtungszusammensetzung eine Opazität aufweist in einem Bereich von 90% bis 100%.
3. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste Streichaggregat und das zweite Streichaggregat jeweils ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: Luftbürste und Vorhangbeschichter.
4. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in der Masse farbintensiv durchgefärbte bahnförmige Substrat ein

Papier ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sowohl das erste Streichaggregat wie auch das zweite Streichaggregat verfahrensgleiche Streichaggregate sind.
6. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung und die zweite Beschichtungszusammensetzung identisch sind.
7. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung und/oder die zweite Beschichtungszusammensetzung als Pigment eine Pigmentmischung aus mindestens einem anorganischen Pigment und aus mindestens einem organischen Pigment aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine anorganische Pigment in der ersten Beschichtungszusammensetzung und/oder in der zweiten Beschichtungszusammensetzung ein Pigment ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Aluminiumdioxid, Siliziumdioxid, Kalziumkarbonat, Kaolin, Titandioxid, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid.
9. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 7 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine anorganische Pigment in der ersten Beschichtungszusammensetzung und/oder in der zweiten Beschichtungszusammensetzung Titandioxid ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial ein Wasserzeichen als mindestens ein ergänzendes Sicherheitsmerkmal aufweist.
11. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte aufweist:
 - Vorbereiten einer vierten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese vierte Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist:
 - einen Farbbildner,
 - einen Farbakzeptor;

- Aufbringen der vorbereiteten vierten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf dem Pigmentauftrag auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates; 5
- Trocknen der vierten Beschichtungszusammensetzung.
12. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte aufweist: 10
- Vorbereiten einer dritten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese dritte Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist: 15
- ein Pigment,
 - ein Bindemittel;
- Vorbereiten einer vierten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese vierte Beschichtungszusammensetzung mindestens aufweist: 20
- einen Farbbildner,
 - einen Farbakzeptor;
- Aufbringen der vorbereiteten dritten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten Zwischenschicht auf dem Pigmentauftrag auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates; 30
- Trocknen der dritten Beschichtungszusammensetzung; 35
- Aufbringen der vorbereiteten vierten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf der pigmentierten Zwischenschicht auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates; 40
- Trocknen der vierten Beschichtungszusammensetzung. 45
13. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 11 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte aufweist: 50
- Vorbereiten einer fünften Beschichtungszusammensetzung;
- Aufbringen der vorbereiteten fünften Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Schutzschicht 55

auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates;

■ Trocknen der fünften Beschichtungszusammensetzung.

14. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mindestens die folgenden weiteren Verfahrensschritte aufweist:

■ Vorbereiten einer sechsten Beschichtungszusammensetzung und Aufbringen der vorbereiteten sechsten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Tintenempfangsschicht auf dem Pigmentauftrag auf der Vorderseite des Substrates und/oder auf der Rückseite des Substrates;

■ Trocknen der sechsten Beschichtungszusammensetzung.

15. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial mindestens ein weiteres Sicherheitsmerkmal aufweist, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- Sicherheitsfasern,
- Planchetten.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 15 8964

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 1 398 175 A2 (AGFA GEVAERT [BE]) 17. März 2004 (2004-03-17) * Absatz [0001] * * Absatz [0008] - Absatz [0012] * * Absatz [0017] * * Absatz [0031] *	1-15	INV. B41M3/10 B41M5/124 B41M5/30 B41M5/50 B41M3/14 D21H21/40
A,D	US 5 275 870 A (HALOPE CHRISTOPHE [FR] ET AL) 4. Januar 1994 (1994-01-04) * Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 7 * * Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 46 * * Ansprüche 1-13; Beispiel 1 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 2. Juli 2012	Prüfer Bacon, Alan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 12 15 8964

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-07-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1398175	A2	17-03-2004	KEINE		

US 5275870	A	04-01-1994	DE	69001677 T2	28-10-1993
			EP	0500726 A1	02-09-1992
			ES	2042314 T3	01-12-1993
			FR	2654386 A1	17-05-1991
			US	5275870 A	04-01-1994
			WO	9107285 A1	30-05-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 0203499 B1 [0003]
- DE 3920378 A1 [0003]
- DE 69001677 T2 [0004]