

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 333 991 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:

18.08.2004 Patentblatt 2004/34

(51) Int Cl.7: **B41M 5/40**, G09F 3/02

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2001/011677

(21) Anmeldenummer: **01983538.8**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **09.10.2001**

WO 2002/032688 (25.04.2002 Gazette 2002/17)

(54) **WÄRMEEMPFINDLICHER AUFZEICHNUNGSBOGEN UND SEINE VERWENDUNG**

HEAT-SENSITIVE RECORDING SHEET AND USE OF THE SAME

FEUILLE DE REPRODUCTION THERMOSENSIBLE ET SON UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(72) Erfinder:

- **BERNDT, Jutta**
77704 Oberkirch (DE)
- **MARX, Matthias**
24589 Nortorf (DE)

(30) Priorität: **16.10.2000 DE 10051294**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

13.08.2003 Patentblatt 2003/33

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-97/18091

WO-A-98/43824

US-A- 4 682 192

(73) Patentinhaber: **Mitsubishi Hitec Paper Flensburg
GmbH**

24941 Flensburg (DE)

EP 1 333 991 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsbogen mit einem Substrat, einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und einer auf der Aufzeichnungsschicht ausgebildeten Schutzschicht, die als Bindemittel ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer, ein Vernetzungsmittel und als Pigment einen alkalisch aufbereiteten Bentonit enthält, sowie seine Verwendung als Ticket.

[0002] Ein Wärmeaufzeichnungsbogen der eingangs genannten Art ist aus der **WO 97-18091 A 1** und genauso aus der **WO 98-43824 A 1** bekannt. Entsprechend beider Schriften enthält die Schutzschicht des bekannten Wärmeaufzeichnungsbogens jeweils neben wasserunlöslichem auch wasserlösliches Bindemittel. Während gemäß der Lehre der ersten Schrift ein Pigmentanteil von 12 bis 20 Gew.-% vorzusehen ist, der überwiegend aus alkalisch aufgeschlossenem Bentonit bestehen kann, liegt der Pigmentanteil der Schutzschicht gemäß der Lehre der zweiten Schrift insgesamt zwischen größer 20 und 40 Gew.-%, wobei 15 bis 30 Gew.-% aus Bentonit, insbesondere aus einem alkalisch aufgeschlossenen Bentonit, bestehen. Gegebenenfalls kann entsprechend der Lehre beider Schriften in der Schutzschicht ein Vernetzungshilfsmittel enthalten sein, dessen Anteil - bezogen auf das Gesamtgewicht der Schutzschicht - im Fall der ersten Schrift 1 bis 2 Gew.-% und im Fall der zweiten Schrift 1 bis 5 Gew.-% beträgt.

[0003] Aus der **US-A-4,682,192** ist eine Schutzschicht bekannt, die zum Schutz einer auf ein Substrat aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht dient. Die Schutzschicht enthält ein kolloidales anorganisches Silikat, das entweder in Abwesenheit oder in Mischung mit einer wasserlöslichen oder sehr schwer wasserlöslichen hochmolekularen Verbindung eingebunden ist. Das kolloidale anorganische Silikat ist ausgewählt aus kolloidalen Magnesiumaluminiumsilikaten sowie fluorhaltigen kolloidalen Magnesiumsilikaten, wobei insbesondere Bentonit, Attapulgit und Dimonit offenbart werden. Weitergehende Hinweise zu speziellen Eigenschaften der Silikate werden in der Schrift nicht offenbart. Als schwer wasserlösliche hochmolekulare Verbindungen werden selbstvernetzende Acrylpolymer vorgeschlagen. Das Abmischungsverhältnis der besagten Silikate und der schwer wasserlöslichen hochmolekularen Polymere liegt allgemein im Bereich zwischen 1 : 0,1 und 1 : 10, wobei als bevorzugter Bereich ein Verhältnis zwischen 1 : 1 und 1 : 5 angegeben ist.

[0004] Aus der **EP-A-0 344 705** ist eine Schutzschicht bekannt, in der je Gew.-Teil Bindemittel 0,5 bis 3 Gew.-Teile Pigment vorliegen. Als geeignete Bindemittel werden für die Schutzschicht u. a. Polyvinylalkohol, Carboxymethylzellulose, Stärke und Stärkederivate sowie Copolymeremulsionen von Styrol-Butadien, Vinylacetat-Ethylen, Vinylacetat-Vinylchlorid-Ethylen und Me-

thacrylat-Butadien offenbart. Als geeignete Pigmente werden gefälltes Calciumcarbonat, gemahlenes Calciumcarbonat, Talkum, Kaolin, Siliziumdioxidanhydrid, Magnesiumkarbonat, Zinkoxid, Aluminiumoxid und Aluminiumhydroxid neben organischen Pigmenten genannt. Beispielhaft sind pigmenthaltige Schutzschichten beschrieben, die nur wasserlösliches Bindemittel enthalten.

[0005] Die **EP-B-0 373 903** betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier mit einer inneren Haftfestigkeit von 2,5 kg·cm oder mehr, das eine Schutzschicht mit einer Glätte von mindestens 500 Bekk-Sekunden, vorzugsweise von 700 bis 1500 Bekk-Sekunden aufweist, die auf eine feine Teilchen eines Styrol-Acrylatpolymeren und ein Bindemittel enthaltende Zwischenschicht aufgetragen ist. Als für die Schutzschicht geeignete Bindemittel werden sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Hochpolymere mit ausreichendem Filmbildevermögen bezeichnet. Eine gegebenenfalls erfolgende Pigmentzugabe zur Schutzschicht wird ebenfalls offenbart, es lassen sich jedoch der Schrift keine Hinweise auf die Art der geeigneten Pigmente entnehmen.

[0006] Die bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere haben sich in zahlreichen Anwendungsbereichen als Büropapiere wie auch als Tickets und Labels bewährt, jedoch ergeben sich immer wieder neue Einsatzgebiete, die an die zum Einsatz kommenden Aufzeichnungspapiere neue Anforderungen stellen.

Mit der bereits bekannten Verwendung wärmeempfindlicher Aufzeichnungspapiere als Lotteriescheine wuchs der Bedarf an solchen Papieren, die unter dem Einfluß von auf sie einwirkender Wärme ein Schriftbild erzeugen können, das Barcodes umfaßt, die so scharfkantig und farbdicht abgebildet werden, daß sie mittels Laser fehlerfrei erkenn- und analysierbar sind. Damit ein solches Aufzeichnungspapier als Lotterieschein eingesetzt werden kann, muß die oben definierte Barcode-Lesbarkeit auch noch dann gegeben sein, wenn der Lotterieschein versehentlich naß geworden ist. Da häufig Lotteriescheine in Einsteckhüllen aufbewahrt werden, um sie vor mechanischer Zerstörung zu schützen, ist es ferner notwendig, daß die so genutzten wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere eine hohe Beständigkeit gegenüber Weichmachern aufweisen, wie sie üblicherweise in Einsteckhüllen verwendet werden. Nicht zu unterschätzen ist die Notwendigkeit, daß ein für den Einsatz als Lotterieschein geeignetes Aufzeichnungspapier preisgünstig herzustellen sein muß.

Keinem der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere gelang es, dieses Anforderungsspektrum vollständig zu erfüllen.

Da Lotteriescheine gewöhnlich mittels Flexo- oder insbesondere mittels Naß-Offset-Druckverfahren aufgebraute Aufdrucke aufweisen, ist die Bedruckbarkeit des neuen Aufzeichnungsbogens eine weitere Forderung, die möglichst noch ergänzt wird um seine Entwertbarkeit.

[0007] So ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsbogen zur Verfügung zu stellen, der als Ticket und hier speziell als Lotterieschein eine hervorragende Barcode-Lesbarkeit garantiert. Der neue Aufzeichnungsbogen muß sich durch eine hohe Umweltresistenz auszeichnen, worunter im Sinne der Erfindung die herausragende Beständigkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsbogens gegenüber Wasser und gegenüber Weichmachern zu verstehen ist. Wesentlich an dem neuen Aufzeichnungsbogen muß seine kostengünstige Herstellungsweise sein.

Die Erfindung sieht eine weitere Aufgabe darin, einen Aufzeichnungsbogen zu entwickeln, der neben dem oben aufgeführten Anforderungsspektrum mindestens auf seiner mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht versehenen Seite eine gute Entwertbarkeit sowie eine gute Bedruckbarkeit im Flexo- und Naß-Offset-Druckverfahren aufweist.

[0008] Dabei verfügt ein wärmeempfindlicher Aufzeichnungsbogen über eine gute Entwertbarkeit im Sinne dieser Erfindung, wenn eine aus farbgebenden Pigmenten bestehende, nicht lösemittelhaltige Entwerterstempelfarbe sofort nach ihrem Aufdruck weder trocken noch naß vollständig von dem Aufzeichnungsbogen weggewischt werden kann.

[0009] Die Erfinder haben nach intensiven Forschungsarbeiten erkannt, daß eine solche Vielzahl von sich teilweise widersprechenden Anforderungen idealerweise durch einen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsbogen erfüllt werden kann, der

- ein Substrat,
- eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sowie
- eine auf der Aufzeichnungsschicht ausgebildete Schutzschicht, die als Bindemittel ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer, ein Vernetzungsmittel und als Pigment überwiegend einen alkalisch aufbereiteten Bentonit enthält,

aufweist, wobei

- das Pigment der Schutzschicht aus einem oder mehreren anorganischen Pigmenten besteht und mindestens 80 Gew.-% aus einem hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit gebildet sind,
- das Bindemittel der Schutzschicht aus einem oder aus mehreren wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren besteht,
- das Bindemittel-/Pigmentverhältnis in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1 liegt,
- das Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis größer als 1 : 5 ist und
- die Schutzschicht eine Glätte von mindestens 900 Bekk-Sekunden aufweist.

[0010] Dabei beziehen sich die in Beschreibung und

Patentansprüchen offenbarten Zahlenangaben zum Bindemittel-/Pigmentverhältnis und zum Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis auf die jeweiligen Gew.-% bzgl. der Schutzschicht.

[0011] 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.

Unter dem in Beschreibung und Patentansprüchen verwendeten Begriff "wasserunlösliche Bindemittel" sind solche zu verstehen, die in Form wässriger Dispersionen/Latizes von Polymeren oder Copolymeren vorliegen. Vernetzungsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Bindemitteln nicht zugerechnet.

[0012] Grundlage des neuen Aufzeichnungsbogens ist der hoch gereinigte alkalisch aufbereitete Bentonit, der als anorganisches Pigment allein oder im erfindungsgemäßen Mischungsverhältnis mit anderen anorganischen Pigmenten in der Schutzschicht enthalten ist. Die Eigenadhäsion dieses Bentonits erfordert eine völlig neue Komposition der Schutzschicht, die sich in dem erfindungsgemäßen Verhältnis von Bindemittel zu Pigment und Vernetzungsmittel zu Bindemittel niederschlägt. Der Wahl des Bindemittels kommt insofern eine erfindungswesentliche Bedeutung zu, als erst durch den Griff zu einem selbstvernetzenden Acrylpolymer als alleiniges Bindemittel und eingesetzt in einem bestimmten Verhältnis mit Pigment einerseits und Vernetzungsmittel andererseits die Herstellung eines Aufzeichnungsbogens gelingt, der nach seiner erfindungsgemäßen Einstellung der Glätte allen geforderten technologischen Anforderungen gerecht wird. Als selbstvernetzendes Acrylpolymer im Sinne dieser Erfindung ist ein selbstvernetzendes Bindemittel zu verstehen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisat, ein Acrylamidgruppen enthaltendes Copolymerisat aus Styrol/Acrylsäureester sowie bevorzugt ein Copolymer auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester. Dabei wird die Glätte des neuen Aufzeichnungsbogens durch seine Behandlung mit einer Glättvorrichtung, beispielsweise einem Kalender, erzielt. Aufgrund der Tatsache, daß die Schutzschicht des neuen Aufzeichnungsbogens einlagig ausgebildet ist, kann der Erfindungsgegenstand auch die geforderten wirtschaftlichen Bedingungen erfüllen.

[0013] Der erfindungsgemäße Aufzeichnungsbogen weist mit seinem Bindemittel-/Pigmentverhältnis in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1 einen Pigmentanteil in der Schutzschicht auf, der u.a. aufgrund der Wahl des hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonits als Pigment dem neuen Aufzeichnungsbogen schon bei Schutzschichten mit relativ geringer flächenbezogener Masse sowohl eine gute Entwertbarkeit wie auch eine gute Bedruckbarkeit garantieren, was u.a. mit der großen inneren Oberfläche und dem großen Mikroporenvolumen des hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonits zu erklären ist.

In Versuchsreihen zeigte sich, daß auch natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin oder Titanoxid einen positiven Beitrag zur Verbesserung der Druck- und Stempelfarbenabsorption beitragen, jedoch darf der Gesamtanteil des Bentonits gegenüber den anderen anorganischen Pigmenten 80 Gew.-% nicht unterschreiten. In weitergehenden Versuchsreihen konnte ferner der positive Einfluß von Aluminiumoxid sowie von Aluminiummodifiziertem Silica auf die Druck- und Stempelfarbenabsorption nachgewiesen werden, sofern auch hier der Gesamtanteil des Bentonits gegenüber den anderen anorganischen Pigmenten 80 Gew.-% nicht unterschreitet.

[0014] Durch die Wahl eines wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymer als Bindemittel und dessen erfindungsgemäßes Verhältnis einerseits zum Pigment in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1, und andererseits durch das Verhältnis von 1 Gew.-% Vernetzungsmittel zu mehr als 5 Gew.-% Bindemittel ist ferner schon bei Schutzschichten mit relativ geringer flächenbezogener Masse eine hohe Umweltresistenz des neuen Aufzeichnungsbogens gegeben.

[0015] Entscheidendes Ergebnis der intensiven Forschungsarbeiten ist es jedoch, daß der erfindungsgemäße Aufzeichnungsbogen neben den oben erläuterten Eigenschaften auch noch die geforderte hervorragende Barcode-Lesbarkeit garantiert, was zum einen durch die hohe Glätte größer 900 Bekk-Sekunden bewirkt, zum anderen durch die relativ geringe flächenbezogene Masse der Schutzschicht begünstigt wird. Zusammengefaßt kann festgehalten werden, daß erst durch die Kombination aller in Anspruch 1 wiedergegebenen Merkmale des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsbogens das gesamte Anforderungsspektrum erfüllt werden kann.

[0016] Es hat sich gezeigt, daß besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der dieser Erfindung zugrunde liegenden Aufgabenstellung zu erzielen sind, sofern der Bentonit in Pulverform ein Flächen-Kanten-Verhältnis in einem Bereich zwischen 15 und 70, insbesondere in einem Bereich zwischen 20 bis 50 aufweist.

Im Rahmen der umfangreichen Versuchsreihen zeichnete sich ab, daß eine überzeugende Barcode-Lesbarkeit in Kombination mit hoher Umweltresistenz dann gegeben ist, wenn das Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 40, bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 20 oder noch besser in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 10 liegt, wobei ganz besonders günstige Versuchsergebnisse festzustellen waren bei einem Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 7.

[0017] Grundsätzlich kommt der Wahl des Vernetzungsmittel keine erfindungswesentliche Bedeutung zu, sofern sich Vernetzungsmittel und Bindemittel in der Schutzschicht hinsichtlich ihrer Wirkungen nicht negativ beeinflussen. In den dieser Erfindung zugrundeliegenden Versuchsarbeiten kamen insbesondere solche Ver-

netzungsmittel zum Einsatz, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend

- zyklischen Harnstoff,
- Methylolharnstoff,
- Amoniumzirkoniumkarbonat und
- bevorzugt Polyamidepichlorhydrinharz.

[0018] Ausgehend von einer Glätte der Schutzschicht von mindestens 900 Bekk-Sekunden ergibt sich bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsbogen eine weiter gesteigerte Barcode-Lesbarkeit, wenn die Schutzschicht durch starke Kalandrierung eine Glätte in einem Bereich von 1200 bis 5500 Bekk-Sekunden aufweist. Als bevorzugte Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes ist es aufzuführen, wenn die Schutzschicht eine Glätte in einem Bereich größer 1500 bis 2500 Bekk-Sekunden aufweist, da hier neben hervorragender Barcode-Lesbarkeit und der Erfüllung aller anderen technologischen und wirtschaftlichen Forderungen auch ein angenehmes und besonders gleichmäßiges Erscheinungsbild des neuen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsbogens auffällt.

[0019] Um eine gute Barcode-Lesbarkeit bei dem neuen Aufzeichnungsbogen zu erreichen, ist die Ausbildung der Deckschicht mit einer möglichst geringen flächenbezogenen Masse anzustreben, wobei jedoch gleichzeitig auch die sich widersprechenden Forderungen einer hohen Umweltresistenz sowie einer guten Entwertbarkeit und guten Bedruckbarkeit im Flexo- und Naß-Offset-Druckverfahren zu erfüllen sind. Während die hohe Umweltresistenz eine Deckschicht mit möglichst großer flächenbezogener Masse und hohem Binde- und Vernetzungsmittelanteil erfordert, zielt die Forderung nach guter Entwertbarkeit und Bedruckbarkeit auf eine Deckschicht mit möglichst großer flächenbezogener Masse und hohem Pigmentanteil, der vor allem einer guten Barcode-Lesbarkeit widerspricht. Die Erfinder stellten fest, daß ein alle gestellten Forderungen erfüllender Aufzeichnungsbogen idealerweise eine flächenbezogene Masse der Schutzschicht in einem Bereich von 1,0 bis 4,0 g/m², bevorzugt in einem Bereich von 1,5 bis 3,0 g/m² und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 1,8 bis 2,5 g/m² aufweist.

[0020] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die angegebenen Schutzschichten auf wärmeempfindliche Aufzeichnungsschichten aufgetragen sein, die direkt auf das Substrat beispielsweise aus Papier aufgebracht sind, sie können jedoch gemäß einer vorzugsweisen Ausführungsform auch bei solchen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsbögen angewendet werden, bei denen zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht noch eine Zwischenschicht ausgebildet ist, die bevorzugt ölabsorptives anorganisches Pigment enthält. Eine solche Zwischenschicht kann zum einen einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streich-

farbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert, zum anderen nehmen die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung auf und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung.

[0021] Der erfindungsgemäße Aufzeichnungsbogen weist bevorzugt eine Rückseitenbeschichtung auf, die auf der Substratseite aufgetragen ist, die der mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht versehenen Seite gegenüberliegt. Eine solche Rückseitenbeschichtung wird beispielsweise in der **DE-A-197 48 258** vorgeschlagen und dient dann einer verbesserten rückseitigen Bedruckbarkeit des Aufzeichnungsbogens im Offset- und Flexodruckverfahren sowie einer verbesserten Sperrwirkung der Rückseite gegenüber Weichmachern, Ölen und Fetten.

[0022] Der neue wärmeempfindliche Aufzeichnungsbogen ist insbesondere zur Verwendung als Ticket und hier speziell zur Verwendung als Lotterieschein konzipiert. Häufig wird an so verwendete Aufzeichnungsbögen die Anforderung gestellt, daß deren Authentizität einfach und möglichst ohne Verwendung aufwendiger Hilfsmittel nachweisbar ist. In einer dieser Anforderung gerecht werdenden Ausführungsform weist der neue Aufzeichnungsbogen ein Sicherheitsmerkmal oder eine Kombination mehrerer Sicherheitsmerkmale auf. Als Sicherheitsmerkmale bieten sich dabei insbesondere folgende, auch in der noch nicht veröffentlichten **DE 199 36 030** offenbarte Authentizitätsnachweisende Komponenten an, ohne dabei weder in Art noch in zu kombinierender Anzahl beschränkt oder festgelegt zu sein:

- ♦ ein mit bloßem Auge unsichtbarer, in das Substrat eingearbeiteter wasserunlöslicher Farbstoff (A), der bei einer Oberflächenbenetzung mit einem organischen Lösungsmittel oder einer Säure eine auffällige Färbung zumindest auf der Seite, die der mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht versehenen Seite gegenüberliegt, bewirkt;
- ♦ ein im sauren oder neutralen pH-Bereich bei Tageslicht nur schwach sichtbarer Farbstoff (B), der im regelmäßigen oder unregelmäßigen Muster auf die gesamte Fläche der Seite, die der mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht versehenen Seite gegenüberliegt, aufgebracht ist und der im Kontakt mit einer alkalischen Substanz eine Farbreaktion eingeht, die zu einer bei Tageslicht fluoreszierenden beständigen Farbe führt;
- ♦ ein in das Substrat eingearbeitetes oder aufgedrucktes Wasserzeichen;
- ♦ ein in das Substrat eingebrachter mit einem Farbstoff (C) eingefärbter und/oder mit einem optischen Aufheller behandelter Zellstoff, der unter UV-Bestrahlung fluoreszierend ist;
- ♦ eine SC-Schicht, die auf die Seite aufgebracht ist, die der mit der wärmeempfindlichen Aufzeich-

nungsschicht versehenen Seite gegenüberliegt, und in der Akzeptoren und Mikrokapseln mit darin eingekapselten Farbbildnern vorliegen, wobei die Farbbilder mit den Akzeptoren auf Druck eine farbbildende Reaktion eingehen.

[0023] Auch eine pigmentierte Zwischenschicht, die entsprechend eines Vorschlags der noch nicht veröffentlichten **DE 100 21 896** zur Ausbildung von Authentizitätsnachweisenden Markierungen in lokal unterschiedlicher Dicke ausgeführt ist, bietet sich als Sicherheitsmerkmal für den neuen Aufzeichnungsbogen an.

[0024] Es wird weiterhin bevorzugt, daß die Schutzschicht das Metallsalz einer langkettigen Fettsäure, insbesondere Stearinsäure, als Schmiermittel (engl.: lubricant) enthält. Ganz besonders wird als Schmiermittel in der Schutzschicht ein Zinkstearat bevorzugt in einer Menge kleiner 20, insbesondere kleiner 15 Gew.-Teilen, bezogen auf insgesamt 100 Gew.-Teile der Schutzschicht.

[0025] Die Herstellung der Schutzschicht erfolgt unter Verwendung einer wässrigen Streichmasse, die außer den genannten Pigmenten, Bindemitteln, Vernetzungsmitteln und Schmiermitteln noch übliche Streichfarbenhilfsmittel und Zusätze enthält, wie z. B. Dispergiermittel, Entschäumer und Metallsalze zur Vernetzungsbeschleunigung der Vernetzungsmittel bei einer Menge dieser Streichfarbenhilfsmittel von nicht mehr als zusammen 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise von nicht mehr als 7 Gew.-Teilen, bezogen auf insgesamt 100 Gew.-Teile der Schutzschicht.

[0026] Das nachfolgende Beispiel wird die Erfindung weiter verdeutlichen:

[0027] Auf einer Langsieb-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. Frontseitig wird eine kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel und Stärke als Cobinder neben weiteren Hilfsmitteln aufweisende Zwischenschicht von 8 g/m² aufgebracht.

[0028] Auf die Zwischenschicht wird eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m² aufgetragen.

[0029] Auf die getrocknete Aufzeichnungsschicht wird eine Schutzschicht von 2 g/m² aufgebracht. Als Pigment wird ein hoch gereinigter alkalisch aufbereiteter Bentonit mit Plättchenstruktur eingesetzt, dessen Eigenadhäsion seine Fixierung mit geringem Bindemittelbedarf ermöglicht und dessen spezifische Oberfläche im nicht dispergierten Zustand mit 85 m²/g angegeben wird bei einem Flächen-Kanten-Verhältnis, das bei dem in Pulverform vorliegenden Bentonit in einem Schwanungsbereich zwischen 20 und 50 liegt. Es wird ein Bindemittel-/Pigmentverhältnis von 6 : 1 sowie ein Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis von 1 : 5 eingestellt.

Als Vernetzungsmittel wird Polyamid-epichlorhydrinharz, als Bindemittel die wässrige Dispersion eines selbstvernetzenden Copolymers aus Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester benutzt. Die Streichmasse zur Herstellung der Schutzschicht enthält als weitere Komponenten einen Entschäumer, als Schmiermittel Stearinsäure sowie verschiedene Dispergiermittel zum einen für das Pigment und zum anderen für das Schmiermittel.

[0030] Die aufgetragene Streichmasse wird getrocknet und der soweit hergestellte Aufzeichnungsbogen mittels eines Kalenders geglättet, wobei eine Glätte von 2200 Bekk-Sekunden erzielt wird.

[0031] Der so hergestellte, verglichen mit seinem Anforderungsprofil kostengünstig hergestellte Aufzeichnungsbogen läßt sich im Flexo- wie im Naß-Offset-Druckverfahren gut bedrucken und weist eine gute Entwertbarkeit auf.

Die Wasserbeständigkeit wird als Verhältnis zweier Messungen der mit Hilfe des Macbeth RD 914 der Firma Karl Schröder KG (Korrillonstraße 32, D-69469 Weinheim) bestimmten dynamischen Druckdichte erfaßt. Dazu wird ein Muster des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsbogens unter Benutzung eines Thermodruckers vom Typ TP 3000-300 der Firma Charles Richiger AG, Maschinenbau (Bernstrasse 81, CH-3613 Steffisburg) mit einem Schriftbild versehen. Nach einer ersten Bemessung der dynamischen Druckdichte wird das Muster des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsbogens über 60 Minuten in Wasser getaucht. Anschließend wird die dynamischen Druckdichte ein zweites Mal bemessen. Die so untersuchte Wasserbeständigkeit des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsbogens ist bei einem Quotienten aus beiden Meßwerten von 94 % als sehr gut zu bezeichnen. Der neue Aufzeichnungsbogen erhält einen durch Hitze induzierten Barcode unter Benutzung eines 300dpi-BOCA-Druckers, Typ Micro 21 der Firma Boca tickets & printers (Vlietweg 17, NL-2266 KA Leidschendam). Das Druckbild wird visuell betrachtet und hinsichtlich seiner Scharfkantigkeit und Farbdichte mit gut bewertet.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindlicher Aufzeichnungsbogen, aufweisend

- ein Substrat,
- eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sowie
- eine auf der Aufzeichnungsschicht ausgebildete Schutzschicht, die als Bindemittel ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer, ein Vernetzungsmittel und als Pigment überwiegend einen alkalisch aufbereiteten Bentonit enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß

- das Pigment der Schutzschicht aus einem oder mehreren anorganischen Pigmenten besteht, wobei mindestens 80 Gew.-% aus einem hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit gebildet sind,
 - das Bindemittel der Schutzschicht aus einem oder aus mehreren wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren besteht,
 - das Bindemittel-/Pigmentverhältnis 6 : 1 ist oder in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1 liegt,
 - das Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis 1 : größer als 5 ist und
 - die Schutzschicht eine Glätte von mindestens 900 Bekk-Sekunden aufweist.
2. Aufzeichnungsbogen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Pigmentmischung weitere anorganische Pigmente enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, Titanoxid, Aluminiumoxid sowie Aluminium-modifiziertes Silica.
3. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Bentonit in Pulverform ein Flächen-Kanten-Verhältnis in einem Bereich zwischen 15 und 70 aufweist.
4. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 40 liegt.
5. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 10 liegt.
6. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 7 liegt.
7. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend zyklischen Harnstoff, Methyloharstoff, Polyamidepichlorhydrinharz, Amoniumzirkoniumkarbonat.
8. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schutzschicht eine Glätte in einem Bereich von 1200 bis 5500 Bekk-Sekunden aufweist.
9. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1

bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schutzschicht eine Glätte in einem Bereich größer 1500 bis 2500 Bekk-Sekunden aufweist.

10. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die flächenbezogene Masse der Schutzschicht in einem Bereich von 1,5 bis 3,0 g/m² liegt. 5
11. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine pigmenthaltige Zwischenschicht ausgebildet ist. 10
12. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Substrat auf der der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gegenüberliegenden Seite eine Rückseitenbeschichtung aufweist. 15
13. Aufzeichnungsbogen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Aufzeichnungsbogen ein Sicherheitsmerkmal oder eine Kombination mehrerer Sicherheitsmerkmale aufweist. 20
14. Verwendung eines Aufzeichnungsbogens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Ticket. 25

Claims

1. Heat-sensitive recording sheet having 30

- a substrate,
- a heat-sensitive recording layer comprising colour formers and colour acceptors and
- a protective layer which is formed on top of the recording layer and which comprises a water-insoluble self-crosslinking acrylic polymer as binder, a crosslinking agent and, as pigment, predominantly an alkali-treated bentonite, 40

characterised in that 45

- the pigment of the protective layer consists of one or more inorganic pigments, at least 80 % by weight being formed by a highly purified alkali-treated bentonite, 50
- the binder of the protective layer consists of one or more water-insoluble self-crosslinking acrylic polymer(s),
- the binder/pigment ratio is 6:1 or is in a range between 7:1 and 9:1, 55
- the crosslinking agent/binder ratio is 1 : >5 and
- the protective layer has a Bekk smoothness of at least 900 seconds.

2. Recording sheet according to claim 1, **characterised in that** the pigment mixture comprises further inorganic pigments selected from the group comprising natural or precipitated calcium carbonate, kaolin, titanium oxide, aluminium oxide and aluminium-modified silica.
3. Recording sheet according to either of claims 1 and 2, **characterised in that** the bentonite in powder form has a surface-to-edge ratio in a range between 15 and 70.
4. Recording sheet according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the crosslinking agent/binder ratio is in a range between 1:5 and 1:40.
5. Recording sheet according to any one of claims 1 to 4; **characterised in that** the crosslinking agent/binder ratio is in a range between 1:5 and 1:10.
6. Recording sheet according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the crosslinking agent/binder ratio is in a range between 1:5 and 1:7.
7. Recording sheet according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the crosslinking agent is selected from the group comprising cyclic urea, methylol urea, polyamide-epichlorohydrin resin and ammonium zirconium carbonate.
8. Recording sheet according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the protective layer has a Bekk smoothness in a range from 1200 to 5500 seconds.
9. Recording sheet according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the protective layer has a Bekk smoothness in a range from > 1500 to 2500 seconds.
10. Recording sheet according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the weight per unit area of the protective layer is in a range from 1.5 to 3.0 g/m².
11. Recording sheet according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** a pigment-containing intermediate layer is formed between the substrate and the heat-sensitive recording layer.
12. Recording sheet according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** the substrate has a reverse side coating on that side which is located opposite the heat-sensitive recording layer.
13. Recording sheet according to any one of claims 1 to 12, **characterised in that** the recording sheet has a security feature or a combination of a plurality

of security features.

14. Use of a recording sheet according to any one of claims 1 to 13 as a ticket.

Revendications

1. Feuille de reproduction thermosensible, comprenant

- un substrat,
- une couche de reproduction thermosensible contenant des substances chromogènes et des absorbeurs de couleur, ainsi que
- une couche de protection déposée sur la couche de reproduction thermosensible, qui contient un liant formé par un polymère acrylique autoréticulant insoluble dans l'eau, un agent réticulant et un pigment formé de manière prépondérante par une bentonite préparée par voie alcaline,

caractérisée en ce que

- le pigment de la couche de protection est formé par un ou par plusieurs pigments minéraux et au moins 80 % en poids sont formés par une bentonite très pure préparée par voie alcaline,
- le liant de la couche de protection est formé par un ou par plusieurs polymères acryliques autoréticulants, insolubles dans l'eau,
- le rapport entre liant et pigment est égal à 6:1 ou se situe dans une plage entre 7:1 et 9:1,
- le rapport entre réticulant et liant est supérieur à 1:5 et
- la couche de protection présente un lissé d'au moins 900 secondes bekk.

2. Feuille de reproduction thermosensible selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le mélange de pigments contient d'autres pigments minéraux, choisis dans le groupe contenant le carbonate de calcium naturel ou précipité, le kaolin, l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, ainsi que la silice modifiée par aluminium.

3. Feuille de reproduction thermosensible selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la bentonite sous forme pulvérulente présente un rapport surface-arête dans une plage entre 15 et 70.

4. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le rapport entre réticulant et liant se situe dans une plage entre 1:5 et 1:40.

5. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une

quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le rapport entre réticulant et liant se situe dans une plage entre 1:5 et 1:10.

- 5 6. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le rapport entre réticulant et liant se situe dans une plage entre 1:5 et 1:7.

- 10 7. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'agent réticulant est choisi dans le groupe comprenant la carbamide cyclique, l'urée-méthylol, la résine épichlorhydrine polyamide, le carbonate d'ammonium et zirconium.

- 15 8. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** la couche de protection présente un lissé dans une plage de 1 200 à 5 500 secondes bekk.

- 20 9. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** la couche de protection présente un lissé dans une plage de 1 500 à 2 500 secondes bekk.

- 25 10. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** le grammage de la couche de protection se situe dans une plage de 1,5 à 3,0 g/m².

- 30 11. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** une couche intermédiaire contenant des pigments est réalisée entre le substrat et la couche de reproduction thermosensible.

- 35 12. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisée en ce que** le substrat comporte un revêtement dorsal sur la face opposée à la couche de reproduction thermosensible.

- 40 13. Feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** la feuille de reproduction thermosensible comporte un attribut de sécurité ou une combinaison de plusieurs attributs de sécurité.

- 45 14. Utilisation d'une feuille de reproduction thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 sous forme de billet.

55