

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 363 786 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

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

22.12.2004 Patentblatt 2004/52

(51) Int Cl.7: **B41M 5/40**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP2002/001756

(21) Anmeldenummer: **02722100.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 2002/068207 (06.09.2002 Gazette 2002/36)

(22) Anmeldetag: **20.02.2002**

(54) **WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL UND SEINE VERWENDUNG**

THERMOSENSITIVE RECORDING MATERIAL AND USE THEREOF

MATERIAU D'ENREGISTREMENT SENSIBLE A LA CHALEUR 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:

- **GERECHT, Bernd**
49086 Osnabrück (DE)
- **MARX, Matthias**
24589 Nortorf (DE)

(30) Priorität: **23.02.2001 DE 10108982**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

26.11.2003 Patentblatt 2003/48

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 344 705 EP-A- 0 373 903
DE-C- 19 713 590 JP-A- 11 105 422
US-A- 5 843 864

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

EP 1 363 786 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 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und einer auf der Aufzeichnungsschicht ausgebildeten Schutzschicht sowie seine Verwendung als Ticket.

[0002] Ein wärmeempfindlicher Aufzeichnungsbogen der genannten Art ist aus der **EP-B-0 909 242**, entsprechend der **DE-C-197 13 590**, bekannt: Die Schutzschicht des als Etikett, Kassenbon oder Fahrausweis einzusetzenden und im Nassoffsetverfahren gut bedruckbaren Aufzeichnungsbogens weist bei einem Pigmentanteil von 20 bis 40 Gew.-% insbesondere Bentonit als Pigment auf, während der Bindemittelanteil zu größeren Teilen aus wasserunlöslichem Bindemittel in Form einer Polymerdispersion und zu geringeren Teilen aus einer wässrigen Lösung eines Polymers besteht. Offenbart werden in dieser Schrift als weitere Pigmente in der Schutzschicht natürliches Calciumcarbonat, gefälltes Calciumcarbonat, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Titanoxid. Während als wasserlösliches Bindemittel bevorzugt Polyvinylalkohol genannt wird, handelt es sich bei den wasserunlöslichen Bindemitteln bevorzugt um selbstvernetzende Copolymere aus Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester. Hinweise auf den möglichen Auftrag einer Spotbeschichtung sind der Schrift nicht zu entnehmen.

[0003] 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 Methacrylat-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.

[0004] 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. Genauso fehlt der Schrift jede Offenbarung hinsichtlich einer Spotbeschichtung im Sinne dieser Erfindung.

[0005] Zweifellos haben sich die bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in zahlreichen Anwendungsbereichen beispielsweise als Büropapiere wie auch als Tickets bewährt, jedoch erfordern immer wieder neue, sich oft widersprechende Anforderungsprofile völlig neue, mit den bekannten Lösungsansätzen brechende innovative Produkte.

[0006] Mit der bereits bekannten Verwendung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien als Ticket und insbesondere als Fahrschein wuchs der Bedarf an solchen Materialien, die einerseits eine hohe Umweltresistenz aufweisen. Hierunter ist die herausragende Beständigkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber Wasser, Weichmachern, Ölen und Fetten zu verstehen. Die Forderung nach Beständigkeit gegenüber Wasser erwächst aus der Tatsache, dass auf einem Fahrschein mittels Wärmezufuhr erzeugte Schriftbilder auch dann für die Dauer eines Nutzungsintervalls entziffer- und kontrollierbar bleiben müssen, wenn der Fahrschein an Regentagen nicht geschützt aufbewahrt werden kann. Genauso darf der Fahrschein seine Schriftbilder bei Kontakt mit Fetten und Ölen nicht verlieren. Da häufig Fahrausweise in Einsteckhüllen aufbewahrt werden, um sie vor mechanischer Zerstörung zu schützen, ist es ferner notwendig, dass die so genutzten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eine hohe Beständigkeit gegenüber Weichmachern aufweisen, wie sie üblicherweise in Einsteckhüllen enthalten sind.

[0007] Andererseits besteht die Forderung nach einer im Vergleich zum Stand der Technik erhöhten Wischfestigkeit und damit einer zuverlässigeren Entwertbarkeit, worunter im Sinne der dieser Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe zu verstehen ist, dass aufgestempelte Entwerterzeichen nach ca. 10 Sekunden weder trocken noch genässt verwischt werden können. Bis jetzt sind nur solche wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bekannt, bei denen die auf die Schutzschicht aufgetragene Entwerterstempelfarbe sich zwar weder trocken noch nass vollständig von der Schutzschicht abwischen lässt, die Wischfestigkeit jedoch insofern noch nicht voll befriedigt, als Wischen zu einem erkennbar unschärferen Druckbild im Vergleich zum gleichen Druckbild vor dem Wischen führt.

[0008] Da Tickets und insbesondere Fahrscheine gewöhnlich mittels Flexo- oder insbesondere mittels Nass-Offset-Druckverfahren aufgebraute Aufdrucke aufweisen, ist die Bedruckbarkeit auf der gesamten Oberfläche der Schutzschicht an den Stellen, an denen ein Entwerteraufdruck nicht vorgesehen ist, eine weitere Forderung.

[0009] Nicht zu unterschätzen ist die Notwendigkeit, dass für den Einsatz als Fahrscheine geeignete Aufzeichnungsmaterialien preisgünstig herzustellen sein müssen. Keinem der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gelang es bisher, dieses Anforderungsspektrum vollständig zu erfüllen.

[0010] Zusammengefasst ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmate-

rial zur Verfügung zu stellen, das als Ticket und hier speziell als Fahrschein eine hervorragende lokal begrenzte Entwertbarkeit durch eine erhöhte Wischfestigkeit von Aufdrucken mit Entwerterstempelfarbe garantiert. Das neue Aufzeichnungsmaterial muss sich durch eine hohe Umweltresistenz auszeichnen. Wesentlich an dem neuen Aufzeichnungsmaterial muss ferner seine kostengünstige Herstellungsweise sein. Darüber hinaus sieht die Erfindung ihre Aufgabe darin, ein Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln, das neben dem oben aufgeführten Anforderungsspektrum auch eine hervorragende Bedruckbarkeit auf der gesamten Oberfläche der Schutzschicht an den Stellen, an denen ein Entwerteraufdruck nicht vorgesehen ist, aufweist.

[0011] Als Ergebnis umfangreicher Vorarbeiten erkannten die Erfinder, dass eine solche Vielzahl von sich teilweise widersprechenden Anforderungen durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, einer auf der Aufzeichnungsschicht ausgebildeten Schutzschicht und einer auf die Schutzschicht aufgedruckten vollflächigen, lokal begrenzten "Spot-" Beschichtung erfüllt werden kann, wobei zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine ein Pigment oder eine Pigmentmischung enthaltende Zwischenschicht ausgebildet ist und wobei die als "Spot-" Beschichtung aufgetragene Druckfarbe zu 60 bis 90 Gew.-% aus Pigmenten mit einer Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, besteht.

[0012] Dabei ist aus der **US-A- 58 43 864** bereits ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier mit einer auf der Aufzeichnungsschicht ausgebildeten Schutzschicht bekannt, die mit einer zonenweise aufgetragenen Beschichtung versehen ist. Die zonenweise Beschichtung soll eine erhöhte Wischfestigkeit für Stempelaufdrucke bewirken. Die bekannte Beschichtungsmasse für die zonenweise Beschichtung enthält Bindemittel wie Polyvinylpyrrolidon und/oder eine Acrylharzlösung. Typische Rezepturen enthalten Pigmente wie Siliziumdioxid oder Kaolin in Mengen bis zu 12 Gew. %. Vom Einsatz höherer Pigmentmengen wird abgeraten, weil erwartet wird, dass sich die Dichte der mittels wärmeempfindlicher Aufzeichnung erzeugten Bilder bis zu einem nichtakzeptablen Grad verringert und außerdem durch die Abrasion des Pigments eine die Bilddichte weiter verringende Beschädigung des Thermokopfes erfolgt.

[0013] Auch die als nächstkommender Stand der Technik zu betrachtende **JP 111 05 422 A** offenbart ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Schutzschicht mit einer bedruckbaren, vollflächig oder lokal begrenzten Beschichtung versehen ist. Zum Erreichen einer hohen Wischfestigkeit gegenüber einem aufgetragenen Entwerteraufdruck umfasst die Beschichtung, mit der die Schutzschicht versehen ist, 70 bis 95 Gew.-% und beispielhaft 85 Gew.-% Pigmente wie beispielsweise pyrogene Kieselsäure. Der Schrift sind keinerlei Anregungen zur besonderen Ausgestaltung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wie zum Beispiel der Ausbildung einer Pigment enthaltenden Zwischenschicht und erst recht nicht zur besonderen Auswahl von Pigmenten in dieser Zwischenschicht zu entnehmen.

[0014] Der in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht die farbbildende Reaktion der Farbbildner mit den Farbakzeptoren auslösende Thermokopf bewirkt ein Schmelzen der wachsartigen Bestandteile in der Aufzeichnungsschicht. Zur Vermeidung eines Anhaftens dieser wachsartigen Bestandteile als Schmelze am Thermokopf ist eine ein Pigment oder eine Pigmentmischung enthaltende Zwischenschicht zwischen wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Substrat ausgebildet, wobei die Pigmente dieser Zwischenschicht eine Absorption der Schmelze bewirken. Es ist dabei besonders vorteilhaft, wenn die Pigmente der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g und noch besser von 100 cm³/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweisen. Kalziniertes Kaolin hat sich aufgrund seines großen Absorptionsreservoirs in den Hohlräumen besonders bewährt. In zahlreichen Versuchen zeigte es sich, dass es vorteilhaft ist, in der Zwischenschicht Pigmente mit höherer Ölabsorption zu wählen als in der "Spot-" Beschichtung, das ist die auf die Schutzschicht aufgedruckte, vollflächige und lokal begrenzte Beschichtung. Da die Luft in den Hohlräumen der Pigmente der Zwischenschicht einen guten Wärmeisolator darstellt, wirkt eine so ausgebildete Zwischenschicht als Wärmereflektionsschicht, wodurch die Wärmeempfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials und somit die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker erhöht werden kann. Ferner kann eine solche Zwischenschicht einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert.

[0015] Besonders vorteilhaft wirkt sich die Ausbildung einer Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 5 bis 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 10 g/m² aus.

[0016] Eine besonders geeignete Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht aus wirtschaftlichen Überlegungen die einlagige Ausbildung der Schutzschicht vor.

[0017] Zur Ausbildung der Schutzschicht für das neue Aufzeichnungsmaterial eignet sich gut eine Streichfarbe, wie sie in der **EP-B-0 909 242** vorgeschlagen wird. Eine solche Schutzschicht verbindet hohe Umweltresistenz mit hervorragender Bedruckbarkeit im Nassoffsetverfahren. Auch ist die Schutzschicht relativ preisgünstig herzustellen und einlagig aufzutragen.

[0018] Zur Unterstützung der Entwertbarkeit des neuen Aufzeichnungsmaterials an lokal begrenzten Stellen und um es zu ermöglichen, dass nur ein möglichst dünner Druckauftrag der "Spot-" Beschichtung aufgetragen werden muss, was einer erhöhten Auflösung der durch Wärme induzierten Schutzbilder dienlich ist, hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn

- 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 der Schutzschicht in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1 liegt,
- das Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis in der Schutzschicht größer als 1 : 5 und bevorzugt zwischen 1 : 5 und 1 : 7 ist und
- die Schutzschicht eine Glätte von mindestens 900 Bekk-Sekunden aufweist.

Als weitere anorganische Pigmente sind für die Schutzschicht natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin oder Titanoxid möglich.

[0019] Als Vernetzungsmittel für die Schutzschicht bieten sich insbesondere zyklischer Harnstoff, Methylolharnstoff, Polyamidedipichlorhydrinharz, Amoniumzirkoniumkarbonat an.

Eine vorstehend erläuterte Ausführungsform gewährleistet ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dass über die gesamte Fläche ein gutes Druckkopferhalten aufweist und dessen Schutzschicht gleichzeitig über eine aufgabengemäß gute Umweltresistenz und eine hervorragende Bedruckbarkeit im Flexo- und Nassoffsetverfahren verfügt.

[0020] Es ist bevorzugt, die Schutzschicht mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,5 bis 6 g/m² und besonders zwischen 1,8 und 4 g/m² aufzutragen.

[0021] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial 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. Für die flächenbezogene Masse der Rückseitenbeschichtung haben sich Auftragsmengen in einem Bereich von 1 bis 3 g/m² und besonders zwischen 1,5 und 2,5 g/m² als vorteilhaft erwiesen.

[0022] Die vollflächige, lokal begrenzte sogenannte "Spot-" Beschichtung wird vorzugsweise in Form eines Rechtecks am Rand des als Fahrschein ausgerüsteten, d.h. bedruckten und geschnittenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials aufgedruckt. Wie bereits oben erläutert, ist es vorteilhaft, die Ölabsorption der Pigmente in der Zwischenschicht größer zu wählen als die Ölabsorption der Pigmente in der "Spot-" Beschichtung. Neben den Pigmenten mit einer Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g sind weitere Bestandteile der auf Wasserbasis hergestellten Druckfarben für die "Spot-" Beschichtung Alkohole wie Isopropanol oder Ethanol als Lösungsmittel sowie beispielsweise Maleinat-, Polyester- und Acrylatharze als Bindemittel, deren Carboxylgruppen mit wässrigem Ammoniak oder mit Aminen verseift und in wasserlösliche Salze überführt sind. Die so hergestellten Druckfarben sind hervorragend bestempelbar und die aufgebrachte Stempelfarbe ist nach ca. 10 Sekunden wischfest.

[0023] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier das Substrat, das sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und das im Sinne der Erfindung bevorzugt ist.

[0024] Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist hauptsächlich zur Verwendung als Ticket und hier insbesondere als Fahrschein konzipiert. Dabei wird der Fahrschein vom Fahrgast nach Kauf und vor Antritt der Fahrt so in einen dafür vorgesehenen Entwerterautomaten geschoben, dass der Entwerteraufdruck auf die vollflächige, lokal begrenzte sogenannte "Spot-" Beschichtung aufgebracht wird. Nach ca. 10 Sekunden ist der Entwerteraufdruck wischfest getrocknet, so dass keine Gefahr besteht, dass sich der Fahrgast an der unzureichend fixierten Druckfarbe verschmutzt. Gleichzeitig ist der Aufdruck zu Kontrollzwecken stets ohne Probleme gut zu entziffern.

Umfangreiche Untersuchungen zeigten, dass ein Druckfarbenauftrag mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1 bis 5 g/m² und besonders zwischen 2 und 3,5 g/m² besonders gute Ergebnisse liefert.

[0025] Da die vorgesehene Verwendung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Fahrschein mitunter auch Authentizitätsmerkmale erfordert, ist in einer bevorzugten Ausführungsform auch deren Einbindung vorgesehen. Eine Übersicht über sich anbietende, einzeln oder in Kombination anzuwendende Authentizitätsmerkmale gibt die **DE-A-199 36 030**, ohne jedoch auf die dort gemachten Vorschläge beschränkt zu sein.

[0026] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile.

[0027] Unter der hohen Umweltresistenz des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist dessen herausragende Beständigkeit gegenüber den Medien

- Wasser,
- Weichmachern sowie
- Ölen und Fetten

EP 1 363 786 B1

zu verstehen. Das zum Nachweis der Umweltresistenz angewendete Verfahren sieht vor, dass pro Beständigkeitsnachweis ein Meßzyklus aus 3 unabhängigen Einzelwertbestimmungen durchgeführt wird.

Eine Einzelwertbestimmung sieht vor, dass zunächst eine DIN A4-Probe geschnitten wird. Zur Bestimmung des Einzelwerts wird das 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 die Probe 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 die Probe über eine bestimmte Zeit dem entsprechenden Medium direkt ausgesetzt (Einwirkzeit siehe Tabelle). Anschließend wird das überschüssige Medium abgesaugt bzw. abgetupft. Von der Probe bereits aufgenommenes Medium lässt man über eine bestimmte Zeit einwirken (Ruhezeit vor Messung siehe Tabelle). Schließlich wird die dynamische Druckdichte ein zweites Mal bemessen.

Aus den so bestimmten 3 Einzelwerten wird das arithmetische Mittel gezogen. Die untersuchte Medienbeständigkeit ist als sehr gut zu bezeichnen, wenn das arithmetische Mittel der aus jeweils 2 Meßwerten bestimmten Quotienten als Einzelwerte größer als der "Grenzwert Schriftbildstabilität" lt. Tabelle 1 ist.

Tabelle 1

Medium	Wasser		Handcreme Pfeilring Lanolin Creme-Soft (Viva GmbH, D – 50858 Köln)	Fette und Öle	Trinkmilch (3,5% Fettan- teil)	Tesa-Graphik-Film 57410 (Bei- ersdorf, D – 21147 Hamburg)
	Weichmacher					
Auftrag	1 Tropfen	1 Tropfen	Satter Aufstrich	1 Tropfen		Hier andere Reihenfolge:
Einwirkzeit	30 Minuten, anschlie- ßend absaugen	30 Minuten, anschlie- ßend absaugen	10 Minuten, anschlie- ßend abtupfen	30 Minuten, anschlie- ßend absaugen		Schriftbild erzeugen wie beschrieben; dann Tesa- Film aufkleben und anschließend dynamische Druckdichte messen
Ruhezeit vor Messung	3 Stunden bei Raumkli- ma	3 Stunden bei Raumkli- ma	3 Stunden bei Raumkli- ma	3 Stunden bei Raumkli- ma		3 Stunden bei Raumkli- ma
Grenzwert Schriftbild- stabilität	> 90 %	> 95 %	> 90 %	> 90 %		> 85 %

[0028] Die nachfolgenden Beispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

Beispiel 1:

[0029] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlten 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.

[0030] Auf die Zwischenschicht wird eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m² aufgetragen.

[0031] 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 Schwankungsbereich zwischen 20 und 50 liegt. Es wird ein Bindemittel-/Pigmentverhältnis von 6 : 1 sowie ein Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis von 1 : 5 eingestellt. Als Vernetzungsmittel wird Polyamidepichlorhydrinharz, 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.

[0032] Die aufgetragene Streichmasse wird getrocknet und der soweit hergestellte Aufzeichnungsbogen mittels eines Kalenders geglättet, wobei eine Glätte von 2200 Bekk-Sekunden erzielt wird.

Anschließend werden auf die Schutzschicht jeweils 8 mm breite Streifen als "Spot-" Beschichtungen so mit einer flächenbezogenen Masse von 2,2 g/m² aufgedruckt, daß die "Spot-" Beschichtungsstreifen beim fertiggeschnittenen Fahrschein an zwei sich gegenüberliegenden Außenlinie des Fahrscheins angeordnet sind. Dabei wird die von GSB-Wahl GmbH, Buchenteich 1, D-73773 Aichwald, angebotene Druckfarbe "DG 9033 (Mattlack)" eingesetzt.

Die mit einer Schutzschicht versehene Seite des so hergestellten erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird an den nicht mit einer "Spot-" Beschichtung bedruckten Stellen hinsichtlich ihrer Umweltresistenz überprüft und als sehr gut bestimmt. Der Entwerteraufdruck wird nach 10 Sekunden mit einem angefeuchteten Finger auf seine Wischfestigkeit überprüft; der Entwerteraufdruck kann dabei nicht verwischt werden.

Beispiel 2 (Referenz):

[0033] Auf die Schutzschicht eines entsprechend Beispiel 1 der **EP-B-0 909 242** hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials werden jeweils 10 mm x 50 mm große "Spot-" Beschichtungsrechtecke so mit einer flächenbezogenen Masse von 3,2 g/m² aufgedruckt, daß die "Spot-" Beschichtungsrechtecke beim fertiggeschnittenen Fahrschein mit ihrer langen Seite parallel zu einer Außenlinie des Fahrscheins angeordnet sind. Dabei wird die von GSB-Wahl GmbH, Buchenteich 1, D-73773 Aichwald, angebotene Druckfarbe "DG 9033 (Mattlack)" eingesetzt.

Die mit einer Schutzschicht versehene Seite des so hergestellten erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird an den nicht mit einer "Spot-" Beschichtung bedruckten Stellen hinsichtlich ihrer Umweltresistenz überprüft und als sehr gut bestimmt. Der Entwerteraufdruck wird nach 10 Sekunden mit einem angefeuchteten Finger auf seine Wischfestigkeit überprüft; der Entwerteraufdruck kann dabei nicht verwischt werden.

Beispiel 3 (Referenz):

[0034] Auf die Schutzschicht eines entsprechend Beispiel 2 der **EP-B-0 909 242** hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials werden jeweils 10 mm x 50 mm große "Spot-" Beschichtungsrechtecke so mit einer flächenbezogenen Masse von 2,8 g/m² aufgedruckt, daß die "Spot-" Beschichtungstecketecke beim fertiggeschnittenen Fahrschein mit ihrer langen Seite parallel zu einer Außenlinie des Fahrscheins angeordnet sind. Dabei wird die von GSB-Wahl GmbH, Buchenteich 1, D-73773 Aichwald, angebotene Druckfarbe "DG 9032" eingesetzt.

Die mit einer Schutzschicht versehene Seite des so hergestellten erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird an den nicht mit einer "Spot-" Beschichtung bedruckten Stellen hinsichtlich ihrer Umweltresistenz überprüft und als sehr gut bestimmt. Der Entwerteraufdruck wird nach 10 Sekunden mit einem angefeuchteten Finger auf seine Wischfestigkeit überprüft; der Entwerteraufdruck kann dabei nicht verwischt werden.

Beispiel 4 (Referenz):

[0035] Auf die Schutzschicht eines entsprechend Beispiel 3 der **EP-B-0 909 242** hergestellten wärmeempfindlichen

Aufzeichnungsmaterials werden jeweils 10 mm x 50 mm große "Spot-" Beschichtungsrechtecke so mit einer flächenbezogenen Masse von 3,3 g/m² aufgedruckt, daß die "Spot-" Beschichtungsrechtecke beim fertiggeschnittenen Fahrschein mit ihrer langen Seite parallel zu einer Außenlinie des Fahrscheins angeordnet sind. Dabei wird die von Akzo Nobel, Kreuzauer Straße 46, D-52301 Düren angebotene Druckfarbe HK 9035 eingesetzt.

Die mit einer Schutzschicht versehene Seite des so hergestellten erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird an den nicht mit einer "Spot-" Beschichtung bedruckten Stellen hinsichtlich ihrer Umweltresistenz überprüft und als sehr gut bestimmt. Der Entwerteraufdruck wird nach 10 Sekunden mit einem angefeuchteten Finger auf seine Wischfestigkeit überprüft; der Entwerteraufdruck kann dabei nicht verwischt werden.

[0036] Unter Bezugnahme auf die beiden Figuren 1 und 2 wird die Erfindung nachfolgend weiter erläutert.

[0037] Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials im Querschnitt. Auf der Unterseite des Substrats (1) ist eine Rückseitenbeschichtung (2) aufgetragen. Frontseitig sind auf das Substrat (1) in der hier wiedergegebenen Reihenfolge eine Zwischenschicht (3), eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (4) sowie eine Schutzschicht (5) aufgetragen. Auf der Schutzschicht ist schließlich ein vollflächiger, lokal begrenzter Druckauftrag (6) angeordnet.

[0038] Figur 2 zeigt beispielhaft das zum Fahrschein geschnittene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial in der Aufsicht. Auf der in der Aufsicht ausschließlich zu erkennenden Schutzschicht (5) ist der vollflächige, lokal begrenzte Druckauftrag (6) in Form eines Rechtecks aufgetragen, das mit seiner langen Seite parallel zu einer Außenlinie des Fahrscheins angeordnet ist.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, einer auf der Aufzeichnungsschicht ausgebildeten Schutzschicht und einer auf die Schutzschicht aufgedruckten vollflächigen, lokal begrenzten "Spot-" Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine ein Pigment oder eine Pigmentmischung enthaltende Zwischenschicht ausgebildet ist und dass die als "Spot-" Beschichtung aufgebrachte Druckfarbe zu 60 bis 90 Gew.-% aus Pigmenten mit einer Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g besteht.
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aufgebrachte Druckfarbe Bindemittel auf Polyesteroder Acrylharzbasis enthält.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht einlagig ausgebildet ist.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht eine Glätte von mindestens 900 Bekk-Sekunden aufweist.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pigmente in der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g aufweisen.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pigmente in der Zwischenschicht eine größere Ölabsorption als die Pigmente in der "Spot-" Beschichtung aufweisen.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Seite des Substrates, die der Seite mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gegenüberliegt, eine Rückseitenbeschichtung aufgetragen ist.
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat Papier ist.
9. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Ticket.
10. Verwendung eines Tickets nach Anspruch 9 zum Aufbringen mindestens eines Entwerteraufdruckes auf der vollflächigen, lokal begrenzten Beschichtung.

Claims

1. Heat-sensitive recording material having a substrate, a heat-sensitive recording layer comprising colour formers and colour acceptors, a protective layer formed on the recording layer, and a locally limited, continuous "spot" coating printed on to the protective layer, **characterised in that** an intermediate layer comprising a pigment or pigment mixture is formed between the substrate and the heat-sensitive recording layer and **in that** the printing ink applied as the "spot" coating comprises from 60 to 90 % by weight pigments having an oil absorption of at least 80 cm³/100 g.
2. Heat-sensitive recording material according to claim 1, **characterised in that** the applied printing ink comprises binders based on polyester or acrylic resin.
3. Heat-sensitive recording material according to either claim 1 or claim 2, **characterised in that** the protective layer is in the form of a single layer.
4. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the protective layer has a smoothness of at least 900 Bekk seconds.
5. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the pigments in the intermediate layer have an oil absorption of at least 80 cm³/100 g.
6. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the pigments in the intermediate layer have a greater oil absorption than the pigments in the "spot" coating.
7. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** a backing coating has been applied to the side of the substrate opposite the side having the heat-sensitive recording layer.
8. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the substrate is paper.
9. Use of a heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 8 as a ticket.
10. Use of a ticket according to claim 9 for applying at least one cancellation imprint to the locally limited, continuous coating.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement thermosensible, comportant un substrat, un matériau d'enregistrement thermosensible contenant des agents de formation de couleurs et des accepteurs de couleurs, une couche de protection disposée sur la couche d'enregistrement et un revêtement "spot" s'étendant sur toute la surface, délimité localement et imprimé sur la couche de revêtement, **caractérisé en ce qu'**entre le substrat et la couche d'enregistrement thermosensible est formée une couche intercalaire contenant un pigment ou un mélange de pigments, et que la couleur d'impression déposée en tant que revêtement "spot" est constituée de 60 à 90 % en poids de pigments avec une absorption d'huile d'au moins 80 cm³/100 g.
2. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couleur d'impression appliquée contient un liant à base de polyester ou de résine acrylique.
3. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche de protection est réalisée sous la forme d'une seule couche.
4. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le revêtement possède un lissé d'au moins 900 Bekk-secondes.
5. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les pigments contenus dans la couche intermédiaire possèdent une absorption d'huile d'au moins 80 cm³/100 g.

EP 1 363 786 B1

6. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les pigments contenus dans la couche intercalaire possèdent une absorption d'huile supérieure à celle des pigments dans le revêtement "spot".

5 7. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** sur la face du substrat, qui est située à l'opposé de la face comportant la couche d'enregistrement thermosensible, est appliqué un revêtement arrière.

10 8. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le substrat est du papier.

9. Utilisation d'un matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 8, en tant que ticket.

15 10. Utilisation d'un ticket selon la revendication 9, pour l'application d'au moins une impression de compostage sur le revêtement s'étendant sur toute la surface et limité localement.

20

25

30

35

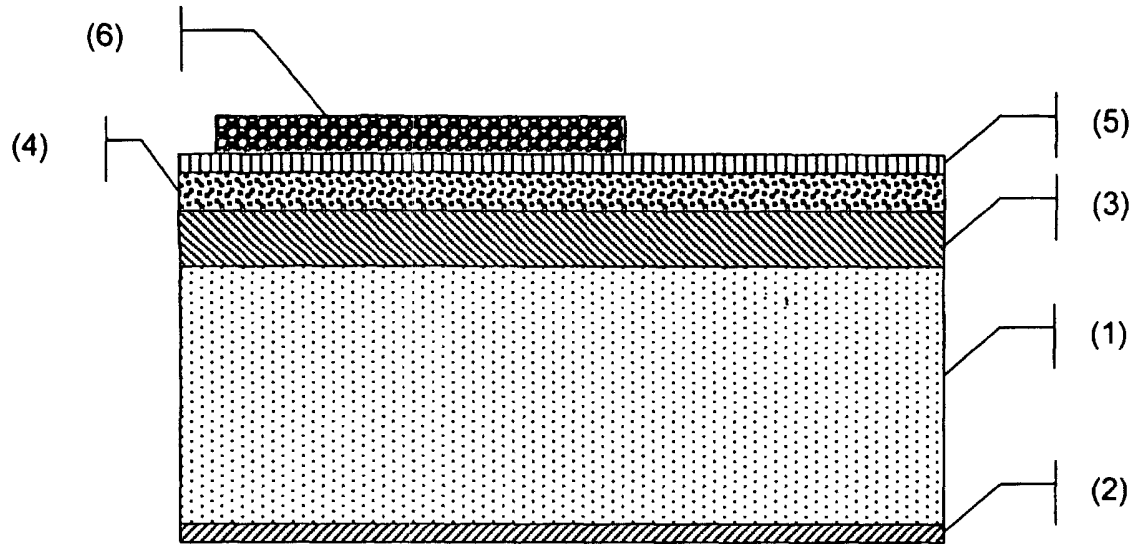
40

45

50

55

Figur 1:



Figur 2:

