

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 527 900 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.05.2005 Patentblatt 2005/18

(51) Int Cl.7: **B41M 5/30**

(21) Anmeldenummer: **04025536.6**

(22) Anmeldetag: **27.10.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL HR LT LV MK

(30) Priorität: **28.10.2003 DE 10350406**

(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg**

GmbH

24941 Flensburg (DE)

(72) Erfinder:

- **Wagner, Wolfgang, Dr.**
24943 Flensburg (DE)
- **Stork, Gerhard, Dr.**
24943 Flensburg (DE)

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, seine Verwendung und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Es wird ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende obere Schicht vorgeschlagen, wobei die Aufzeichnungsschicht

- a) ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,
 - b) als Entwickler eine Verbindung aus der Gruppe der N-p-toluenesulfonyl-N'-(3-p-toluenesulfonyloxyphenyl) Harnstoffe, der unter Einfluss von Wärme eine farbbildende Reaktion mit dem oder den Farbstoffvorläufer(n) eingeht,
 - c) Calciumcarbonat,
 - d) und Bindemittel enthält,
- und wobei
- e) die Aufzeichnungsschicht einen polaren Teil der Oberflächenspannung von 5 bis 9,5 mN/m nach Owens-Wendt aufweist und das Verhältnis des di-

spersen Teils zum polaren Teil zwischen 3,5 : 1 und 7,0 : 1 liegt,

f) das Verhältnis von Calciumcarbonat : Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 1,8 : 1 bis 3,3 : 1 liegt und

g) Calciumcarbonat als einziges Pigment in der Aufzeichnungsschicht vorliegt.

EP 1 527 900 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende obere Schicht. Dabei enthält die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht neben Calciumcarbonat und Bindemittel einen oder mehrere Farbstoffvorläufer sowie eine Verbindung aus der Gruppe der N-p-toluenesulfonyl-N'-(3-ptoluenesulfonyloxy-phenyl)-Harnstoffe, die als Entwickler unter dem Einfluss von Wärme eine farbbildende Reaktion mit dem oder den Farbstoffvorläufer(n) eingeht.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Aus den die Herstellung der vorstehend genannten Entwickler betreffenden **WO 00 / 35679 A1** und **US 6,624,117 B1** ist auch ein Aufzeichnungsmaterial der eingangs beschriebenen Art bekannt. Ein Einsatzgebiet für das bekannte Aufzeichnungsmaterial ist aus der Schrift nicht ersichtlich. Es wird offenbart, dass die neben Calciumcarbonat weitere Pigmente aufweisende Aufzeichnungsschicht bevorzugt mit einer Schutzschicht abzudecken ist.

[0003] Mit dem Ziel, ein hochsensitives wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das über eine hervorragende Lagerungsstabilität und Beständigkeit gegenüber Chemikalien verfügen soll und mit dem ein dichtes Druckbild unter Minimierung einer Hintergrundvergrauung ermöglicht wird, schlägt die **EP 1 321 306 A2** für eine sehr spaltfeste Beschichtungsstruktur die Einstellung eines bestimmten Benetzungsvermögens an der Oberfläche des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials vor. Beschrieben wird dieses Benetzungsvermögen durch eine Oberflächenspannung mit einem Mindestkontaktwinkel von 20° bei Verwendung von destilliertem Wasser. Das bekannte Aufzeichnungsmaterial weist mit Blick auf die zugrunde liegende Aufgabe bevorzugt eine Schutzschicht sowie zwingend Vernetzungs- und verklebende Mittel in der oberflächennahen Schicht auf.

[0004] Die **EP-A-1 208 994** offenbart für eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht die Kombination von Entwicklern der benannten Gruppe mit einem oder mehreren Pigmenten aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumhydroxid, amorphem Siliziumdioxid, Kaolin und Talkum. Als Ziele dieser Schrift werden die Beständigkeit gegenüber Wasser, Hitze, Licht und Weichmacher sowie eine hohe Aufzeichnungsempfindlichkeit angegeben. Da gemäß den Beispielen dieser Schrift die Aufzeichnungsschicht mit einer die Herstellungskosten verteuernenden Schutzschicht abgedeckt ist, lassen die erzielten Ergebnisse darauf schließen, dass die Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen noch nicht voll befriedigend ist.

[0005] Die vorliegende Erfindung hat die Aufgabe, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das über einen einfachen Aufbau verfügt und zu geringen Herstellungskosten herstellbar ist. Insbesondere soll das neue Aufzeichnungsmaterial keiner zusätzlichen Schutzschicht zur Abdeckung der Aufzeichnungsschicht bedürfen, aber gleichwohl eine hohe Lagerstabilität sowohl des Aufzeichnungsmaterials selbst als auch des erzeugten Schriftbildes aufweisen und einen guten Kontrast zwischen Schriftbild und unbeschrifteter Aufzeichnungsschicht gewährleisten.

[0006] Des weiteren soll das beschriftete Aufzeichnungsmaterial über eine gute Beständigkeit gegenüber Substanzen wie Fettungsmitteln, Wachsen, (Poly-) Glykolen und Polypropylenabkömmlingen verfügen, die üblicherweise bei Leder eingesetzt werden, das zur Herstellung von Geldbörsen, Brieftaschen und Einstecketuis für Führerscheine verwendet wird. Durch die Analyse von Verbrauchern und deren Verhalten wurde zuvor erkannt, dass speziell ein Bedarf an möglichst kostengünstigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien insbesondere mit den zuvor aufgeführten Beständigkeiten besteht, da Parktickets und Buchungsund/oder Kaufbelege oft wochenlang in den Geldbörsen bzw. Brieftaschen verweilen, bis sie später zum Nachweis getätigter Zahlungen vorgezeigt und noch über einen längeren Zeitraum archiviert werden. Dabei darf es auch nach längeren Aufbewahrungszeiten zu keinen nennenswerten Einschränkungen bei der Entzifferung ausgebildeter Thermodruckbilder kommen.

[0007] Folgerichtig sieht die Erfindung ein weiteres Ziel in der Entwicklung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das zur Ausstellung von Belegen wie Parktickets, Kassenbons, Garantiebelegen und Quittungen an einer Registrierkasse mit einem darin installierten Thermodrucker verwendet werden kann.

[0008] Schließlich will die Erfindung auch ein Verfahren zur Verfügung stellen, das eine einfache und kostengünstige Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ermöglicht.

[0009] Zur Lösung der Aufgabe sieht die Erfindung ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende obere Schicht vor, wobei die Aufzeichnungsschicht

- a) einen oder mehrere Farbstoffvorläufer,
 - b) als Entwickler eine Verbindung aus der Gruppe der N-p-toluenesulfonyl-N'-(3-p-toluenesulfonyloxyphenyl) Harnstoffe, der unter Einfluss von Wärme eine farbbildende Reaktion mit dem oder den Farbstoffvorläufer(n) eingeht,
 - c) Calciumcarbonat sowie
 - d) Bindemittel enthält
- und das Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass

- e) die Aufzeichnungsschicht einen polaren Teil der Oberflächenspannung von 5 bis 9,5 mN/m nach Owens-Wendt aufweist und das Verhältnis des dispersen Teils zum polaren Teil zwischen 3,5 : 1 und 7,0 : 1 liegt,
 f) das Verhältnis von Calciumcarbonat zu Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 1,8 : 1 bis 3,3 : 1 liegt und
 5 g) Calciumcarbonat als einziges Pigment in der Aufzeichnungsschicht vorliegt.

[0010] Die gute Beständigkeit beispielsweise gegenüber den Substanzen, die bei der Herstellung von Leder verwendet werden und die bei der Aufbewahrung von zum Beispiel Quittungen in Geldbörsen und Brieftaschen auf das mit einem durch Thermodruck beschriftete Aufzeichnungsmaterial einwirken, erklärt sich dadurch, dass durch die anionische Gruppe im Entwicklermolekül der elektrochemische Oberflächencharakter des Entwicklers stark beeinflusst wird. Hierdurch werden die polaren Gruppen abgebunden und der polare Anteil der Oberflächenspannung reduziert. Die Erfinder erkannten, dass sich dieser Effekt verstärkt zeigt, wenn in der Umgebung des Entwicklers Calciumcarbonat-Partikel im erhöhten Umfang vorliegen. Die in Bezug auf die Aufgabe besten Ergebnisse ergeben sich, wenn das Verhältnis von Calciumcarbonat zu Bindemittel in der auch den Entwickler und den einen oder mehrere Farbstoffvorläufer enthaltenden Aufzeichnungsschicht in dem erfindungsgemäßen Bereich von 1,8 : 1 bis 3,3 : 1 liegt.

[0011] Insbesondere hat sich ein Verhältnis von Calciumcarbonat zu Bindemittel in einem Bereich von 2,2 : 1 bis 3,2 : 1 als geeignet erwiesen. Dabei beziehen sich die hier in der Beschreibung wie auch in den Ansprüchen gemachten Angaben zum Verhältnis von Calciumcarbonat zu Bindemittel jeweils auf das "atro"-Gewicht, das bedeutet auf absolut trockene Gewichtsteile.

[0012] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem in der Aufzeichnungsschicht vorliegenden Calciumcarbonat um gefälltes Calciumcarbonat.

[0013] In den dieser Schrift vorausgegangenen zahlreichen Versuchsreihen zeigte es sich als vorteilhaft und wird in Folge dessen besonders bevorzugt, wenn das Calciumcarbonat eine durchschnittliche Teilchengröße von $0,20 \mu\text{m} \pm$ Rundungskonvention, d. i. der Bereich von $0,15 \mu\text{m}$ bis $0,24 \mu\text{m}$, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 von $10 \text{ m}^2/\text{g} \pm$ Rundungskonvention, d. i. der Bereich von $5 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $14 \text{ m}^2/\text{g}$, aufweist.

[0014] Gemäß der vorliegenden Erfindung können als Bindemittel Stärke, Zellulosederivate wie CMC und Kunststoffdispersionen auf Basis von Acrylat, Butadienstyrol, Polyvinylacetat allein oder in Abmischung in der Aufzeichnungsschicht eingesetzt werden. Insbesondere ist jedoch Polyvinylalkohol allein oder in Abmischung mit anderen Bindemitteln geeignet. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante handelt es sich um teilweise oder vollständig verseiften Polyvinylalkohol, der alleine, in Kombination mit anderen Polyvinylalkoholen oder allgemein mit anderen Bindemitteln in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden ist.

[0015] Als besonders vorteilhaft hat sich überdies erwiesen, dass die Aufzeichnungsschicht mit einer relativ geringen Auftragsstärke vorliegen kann, nämlich mit einer flächenbezogenen Masse von 2,0 bis $3,8 \text{ g}/\text{m}^2$, insbesondere mit einer flächenbezogenen Masse $\leq 3,3 \text{ g}/\text{m}^2$, wobei sich die hier in der Beschreibung wie auch in den Ansprüchen gemachten Angaben zu den flächenbezogenen Massen der Aufzeichnungsschicht jeweils auf das "atro"-Gewicht, das bedeutet auf absolut trockene Gewichtsteile, beziehen. Zum Auftrag werden bevorzugt Vorhangbeschichter oder egalisierende Auftragswerke vom Messer- und Rollrakeltyp verwendet. So wird eine ebene Aufzeichnungsschicht bewirkt, die zu keinerlei Störungen beim Passieren des Thermokopfes während des Thermodruckprozesses führen kann. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform ist die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht genutzte Streichfarbe wässrig. Die anschließende Trocknung der Streichfarbe kann mittels Mikrowellenbestrahlung geschehen. Üblicherweise und bewährt ist ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner, wie beispielsweise Trockenzylinder, geschieht. Auch denkbar ist eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren.

[0016] Ohne auf die im Folgenden genannten Farbstoffvorläufer beschränkt zu sein, haben sich die folgenden Komponenten in einem besonderen Maße bewährt und gelten aus diesem Grund als besonders bevorzugt:

- 3-N-propyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran
- 6'-(dibutylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-spiro[isobenzofuran-1 (3H),9'-[9H]xanthen]-3-one sowie
- 3,3-Bis-(p-dimethyl-aminophenyl)-6-dimethylaminophthalid

sowie weitere Fluoranverbindungen, wie

- 3-(Ethylisoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran.

[0017] Zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist zweckmäßigerweise eine Bindemittel und ölabsorbierendes Pigment enthaltende Zwischenschicht angeordnet. Als Pigmente der Zwischenschicht haben sich neben den anorganischen ölabsorbierenden Pigmenten bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Calciumcarbonat sowie

Aluminium(di)oxid und hier besonders Böhmit auch organische Hohlraumpigmente bewährt, wobei die Pigmente einzeln wie auch in Kombination untereinander eingesetzt werden können. Eine solche Zwischenschicht kann einerseits einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht noch weiter reduziert auf einen bevorzugten Bereich von 1,0 bis 3,0 g/m². Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Rakelstreichwerke. Andererseits können die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung. Aus diesem Grund umfasst die bevorzugt vorgesehene Zwischenschicht auch mindestens ein öl- bzw. wachsaufsaugendes Pigment. Die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 10 g/m² (atro).

[0018] Als Substrat zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist insbesondere eine Papierbahn geeignet, auch wenn die Erfindung nicht auf Papier als Substrat beschränkt ist. Dabei kann die Papierbahn auf der Seite, die der Seite mit der Aufzeichnungsschicht gegenüberliegt, mit einer Präparation bevorzugt auf Stärkebasis versehen sein, die idealerweise in einem Bereich von 0,1 bis 0,5 g/m² aufgetragen ist.

[0019] In geeigneter Weise weist das Aufzeichnungsmaterial zumindest auf seiner mit der Aufzeichnungsschicht versehenen Seite eine Bekkglätte von 400 bis 1000 sec auf.

[0020] Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Aufzeichnungsmaterial unmittelbar nach einer mit einer Energie von 10 bis 11,5 mJ/mm² durchgeführten Bedruckung bei 300 dpi Auflösung eine Bildichte von 1,20 bis 1,35 ODU (= Optical Density Units) aufweist.

[0021] Zur Gewährleistung eines guten Kontrasts zwischen Schriftbild und unbeschrifteter Aufzeichnungsschicht weist das Aufzeichnungsmaterial bevorzugt eine Weiße in einem Bereich von 90 bis 98 %, gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470, auf, wobei jedoch D65-Licht verwendet wird bei einem Betrachtungswinkel von 8°.

[0022] Eine Verwendung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist in vielen Bereichen möglich. Infolge der überraschend hohen Alterungsbeständigkeit des erzeugten Schriftbildes als auch des Aufzeichnungsmaterials bzw. seiner Aufzeichnungsschicht ist das Aufzeichnungsmaterial nach der vorliegenden Erfindung jedoch ganz besonders zur Ausstellung von Belegen insbesondere zur Erstellung von Quittungen und Garantiescheinen an einer mit einem Thermodrucker ausgerüsteten Registrierkasse geeignet. Hierbei ist der einfache Aufbau des Aufzeichnungsmaterials ohne Schutzschicht und die infolgedessen kostengünstige Herstellbarkeit von erheblichem Vorteil.

[0023] Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials in einer seiner möglichen Ausführungsformen umfasst zunächst die Bereitstellung eines Substrates. Hierzu bietet sich insbesondere eine Papierbahn an, die eine flächenbezogene Masse bevorzugt in einem Bereich von 40 bis 75 g/m² (atro) aufweist. Die Komponenten der Papierbahn sind im Sinne der Erfindung nicht eingeschränkt, jedoch bietet sich besonders zum einen ein Polyolefin beschichtetes Rohpapier oder ein in der Masse geleimtes Rohpapier mit aufgetragener Zwischenschicht in eingeebener Ausführung an. In diesem Fall weist das Rohpapier gewöhnlich aus gebleichten und gemahlenen Zellstoffen neben den üblichen Beischlagstoffen wie z.B. Retentionsmitteln bevorzugt Harzleim in einem Bereich von 0,3 bis 1,2 Gew.-% (atro) und noch besser von 0,45 bis 0,9 Gew.-% (atro), bezogen auf das Feststoffgewicht des Rohpapiers, auf. Die Zwischenschicht weist neben Bindemitteln in erster Linie ein oder mehrere anorganische Pigmente zur Ölabsorption und gegebenenfalls auch organische Hohlraumpigmente auf, die dann geeignet sind, vom Thermokopf zur Druckbildausbildung in der Aufzeichnungsschicht stammende Hitze, die zunächst durch die Aufzeichnungsschicht hindurch gedrungen ist, auf die Aufzeichnungsschicht zurück zu reflektieren. Eine solche Fähigkeit der Hohlraumpigmente in der Zwischenschicht trägt zu einer besseren Effektivität des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei. Bei vorgesehener Zwischenschicht geschieht die Auftragung der Zwischenschicht in der Regel mit einem egalisierenden Streichwerk, wie es z.B. ein Walzenstreichwerk, ein Streichmesser- oder (Roll) Rakelstreichwerk darstellt.

[0024] Das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials entsprechend der vorliegenden Erfindung umfasst dann das flächige Auftragen einer bevorzugt wässrigen Beschichtungsmasse für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit

- einem oder mehreren Farbstoffvorläufer(n),
- einer Verbindung aus der Gruppe der N-p-toluenesulfonyl-N'-(3-ptoluenesulfonyloxyphenyl) Harnstoffe als Entwickler, der unter Einfluss von Wärme eine farbbildende Reaktion mit dem oder den Farbstoffvorläufer(n) eingeht,
- Calciumcarbonat, insbesondere gefälltes Calciumcarbonat, als einziges Pigment,
- Bindemittel, wobei hier insbesondere teilweise oder vollständig verseifter Polyvinylalkohol bevorzugt ist,

wobei das Verhältnis von Calciumcarbonat zu Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 1,8 : 1 bis 3,3 : 1 liegt (atro).

[0025] Die flächenbezogene Masse, mit der die Aufzeichnungsschicht aufgetragen wird, soll dabei bevorzugt in ei-

nem Bereich von 2,0 bis 3,8 g/m² bzw. kleiner gleich 3,3 g/m² und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 2,0 bis 3,3 g/m² (atro) liegen. Die Aufzeichnungsschicht wird dabei bevorzugt mit einem Vorhangbeschichter, einem Streichmesser- oder einem Rollraketel-Auftragswerk aufgetragen. Die sich anschließende Trocknung geschieht bevorzugt mit einem Heizluft-Schwebetrockner in Kombination mit Trockenzylindern, zwischen denen das ausgebildete Aufzeichnungsmaterial mäanderförmig durchgeführt wird. Zwischen Heizluft-Schwebetrockner und Trockenzylindern kann das Aufzeichnungsmaterial nochmals ein- oder beidseitig befeuchtet werden. Diese Befeuchtung kann mit einem Dampfblaskasten oder mittels Befeuchtungszylindern bzw. -auftragswerken geschehen. Vor der endgültigen Aufrollung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird dieses bevorzugt zunächst einer Glättwerkbehandlung und zusätzlich einer Kalandrierbehandlung unterzogen. Während das Aufzeichnungsmaterial bei der Glättwerkbehandlung durch die Spalten (Nips) von jeweils zwei, gegebenenfalls unterschiedlich beschichteten, Stahlwalzen durchgeführt wird, sieht die Kalandrierbehandlung eine Durchführung des Aufzeichnungsmaterials durch die Spalten (Nips) von jeweils einer papierbeschichteten Walze und einer Stahlwalze vor. Dabei umfassen sowohl Glättwerk wie auch Kalandrier jeweils mehrere Nips, bei denen die Walzen zur Einstellung einer geeigneten Friktion untereinander und auch in Bezug auf das durchgeführte Aufzeichnungsmaterial unterschiedliche Geschwindigkeiten aufweisen können.

[0026] Die Bestimmung der Oberflächenspannung nach Owens Wendt erfolgt wie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, 1969, Seiten 1741-1747: Estimation of the Surface Free Energy of Polymers; D.K. Owens, R.C. Wendt angegeben.

[0027] Die nachfolgenden Beispiele 1 bis 3 dienen der Erläuterung der Erfindung:

Herstellung einer Substrat-Bahn:

[0028] Eine Substratbahn wird aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholz Zellstoffen unter Zugabe von 0,6 Gew.-% (atro) Harzleim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe, bezogen auf den Feststoffgehalt (atro) der Substratbahn, mit einer flächenbezogenen Masse von (A) g/m² hergestellt. Frontseitig wird auf die jeweiligen Substratbahnen der Beispiele 1 und 2 eine kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel und Stärke als Cobinder neben weiteren Hilfsmitteln aufweisende Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m² aufgebracht; rückseitig wird das Trägerpapier mit einer Stärkepräparation mit einer flächenbezogenen Masse von 0,2 g/m² versehen.

Herstellung und Auftrag der Aufzeichnungsschicht:

[0029] Auf die Zwischenschicht wird mittels einer Beschichtungsvorrichtung (B) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von (C) g/m² mit der Tabelle 1 zu entnehmenden Zusammensetzung aufgetragen, wobei alle Angaben als atro- Gewichtsteile, zu verstehen sind.

[0030] Nach Trocknung der Beschichtungsmasse wird die Papierbahn auf einem Superkalandrier behandelt, so dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine Bekkglätte von (D) sec aufweist. Die Bekkglätte wird nach dem in der DIN 53107 angegebenen Verfahren bestimmt. Zu den Einzelheiten des Messverfahrens wird auf die **DE 100 14 351 A1** verwiesen.

[0031] Zur Erklärung der Zusammensetzungen der Beschichtungsmassen für die Aufzeichnungsschicht, deren Auftragsgewicht, zu den eingesetzten Beschichtungsvorrichtungen und zu den erzielten Prüfdaten wird auf die Tabellen 1 und 2 bzw. deren Anhang verwiesen.

Tabelle 1

Polyvinylalkohol *	11,5
Entwickler**	20,0
Farbstoffvorläufer*** (X)	8,7
Sensibilisator (BNE)**** TM	20,0
Pigment*****	25,0
Optischer Aufheller	0,5

Anhang zu Tabelle 1

*Mowiol 15-99™ ; Verseifungsgrad 99%

**N-p-toluenesulfonyl-N'-(3-p-toluenesulfonyloxyphenyl) Harnstoff (C₂₁ H₂₀ O₆ N₂ S₂)

*** siehe Tabelle 2

****Benzyl-naphthylether

*****gefälltes Calciumcarbonat, Teilchengröße D₅₀-Wert 0,2 µm

Tabelle 2.

Beispiele 1- 3:				
Beispiel	1	2	3	Einheit
A	41	43	45	g/m ²
B	Vorhangbeschichter	Rollraket	Rollraket	
C	2,5	2,8	3,0	g/m ²
D	900	620	650	sec
E	1,34	1,31	1,28	ODU
X	ODB2™: 8,7	ODB2™: 8,7	ODB2™: 7,8 & 0,9 S205™	Gew.- Teile
Y	6,3	8,3	7,9	mN/m
Z	5,65 : 1	4,14 : 1	4,25 : 1	

[0032] Es wird ein Thermoprobeausdruck mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Fa. Atlantek (USA) durchgeführt und die Druckdichte mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz).

Dabei wurde mit einem Thermokopf mit 300 dpi bei 11mJ/mm² eine Druckdichte von (E) ermittelt.

[0033] Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte mit einem Gerät des Typs DSA10 MK2 der Firma KRÜSS GmbH (Hamburg).

Es wurde ein polarer Anteil der Oberflächenspannung von (Y) in mN/m sowie ein Verhältnis des dispersen Teils zum polaren Teil der Oberflächenspannung von (Z) ermittelt.

[0034] Die im Rahmen der Beispiele 1 bis 3 hergestellten, erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verfügen über den geforderten einfachen Aufbau, weisen jedoch gleichwohl eine hohe Lagerstabilität sowohl des Aufzeichnungsmaterials selbst als auch des erzeugten Schriftbildes auf und gewährleisten einen guten Kontrast zwischen Schriftbild und unbeschrifteter Aufzeichnungsschicht. Ferner überzeugen die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien durch gute Beständigkeit gegenüber Substanzen wie Fettungsmitteln, Wachsen, (Poly-) Glykolen und Polypropylenabkömmlingen, wie sie üblicherweise bei Leder für Geldbörsen und Brieftaschen eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende obere Schicht, enthaltend:

- a) ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,
- b) als Entwickler eine Verbindung aus der Gruppe der N-p-toluenesulfonyl-N'-(3-p-toluenesulfonyloxyphenyl) Harnstoffe, der unter Einfluss von Wärme eine farbbildende Reaktion mit dem oder den Farbstoffvorläufer(n) eingeht,
- c) Calciumcarbonat,
- d) Bindemittel,
- dadurch gekennzeichnet, dass**
- e) die Aufzeichnungsschicht einen polaren Teil der Oberflächenspannung von 5 bis 9,5 mN/m nach Owens-Wendt aufweist und das Verhältnis des dispersen Teils zum polaren Teil zwischen 3,5 : 1 und 7,0 : 1 liegt,
- f) das Verhältnis von Calciumcarbonat : Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 1,8 : 1 bis 3,3 : 1 liegt und
- g) Calciumcarbonat als einziges Pigment in der Aufzeichnungsschicht vorliegt.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Calciumcarbonat gefälltes Calciumcarbonat ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel Polyvinylalkohol ist oder enthält.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Calciumcarbonat eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,20 µm und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 von 10 m²/g aufweist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 2,0 bis 3,8 g/m² aufgebracht ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse ≤ 3,3 g/m² aufgebracht ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat eine Bindemittel und ölabsorbierendes Pigment enthaltende Zwischenschicht angeordnet ist.

8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest die mit der Aufzeichnungsschicht versehene Seite des Aufzeichnungsmaterials eine Bekkglätte von 400 bis 1000 sec aufweist.

9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial unmittelbar nach einer mit einer Energie von 10 bis 11,5 mJ/mm² durchgeführten Bedruckung bei 300 dpi Auflösung eine Bildichte von 1,20 bis 1,35 ODU aufweist.

10. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine Weiße in einem Bereich von 90 bis 98 % nach ISO 2469 / ISO 2470 aufweist.

11. Verwendung des Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Ausstellung von Belegen an einer mit einem Thermodrucker ausgerüsteten Registrierkasse.

12. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfassend folgende Verfahrensschritte:

- Flächiges Auftragen einer die in den Ansprüchen 1 bis 4 angegebenen Komponenten enthaltenden wässrigen Beschichtungsmasse auf ein Substrat, insbesondere eine Papierbahn, mit einer flächenbezogenen Masse, wie in den Ansprüchen 5 und 6 angegeben,
- Egalisierung und Trocknung der aufgetragenen Beschichtungsmasse

dadurch gekennzeichnet,

- **dass** das Aufzeichnungsmaterial zumindest auf seiner mit der Beschichtungsmasse beaufschlagten Seite geglättet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 02 5536

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	US 6 624 117 B1 (M.HENEGHAN ET AL.) 23. September 2003 (2003-09-23) * Anspruch 3; Beispiele 1-49; Tabelle 1 * -----	1-12	B41M5/30
A,D	EP 1 208 994 A (OJI PAPER COMPANY LIMITED) 29. Mai 2002 (2002-05-29) * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 20 * * Ansprüche 1,2,7,12; Beispiele 7-14 * -----	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26. Januar 2005	Prüfer Bacon, A
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 Patentdokument, 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 04 02 5536

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

26-01-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6624117 B1	23-09-2003	AT 276111 T	15-10-2004
		AU 769040 B2	15-01-2004
		AU 2095200 A	03-07-2000
		BR 9916316 A	14-08-2001
		DE 69920265 D1	21-10-2004
		EP 1140515 A1	10-10-2001
		JP 2002532441 T	02-10-2002
		CN 1330593 T	09-01-2002
		WO 0035679 A1	22-06-2000
		ID 30230 A	15-11-2001
		ZA 200104863 A	14-06-2002
EP 1208994 A	29-05-2002	JP 2002160459 A	04-06-2002
		JP 2002160461 A	04-06-2002
		DE 60102055 D1	25-03-2004
		DE 60102055 T2	09-12-2004
		EP 1208994 A1	29-05-2002
		US 2002094933 A1	18-07-2002

EPO FORM P0461

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