



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 543 984 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
22.06.2005 Patentblatt 2005/25

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

(21) Anmeldenummer: **04027595.0**

(22) Anmeldetag: **19.11.2004**

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

(30) Priorität: **18.12.2003 DE 10359978**

(71) Anmelder: **Mitsubishi Hitec Paper Flensburg
GmbH
24941 Flensburg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Lerius, Karsten
24960 Munkbrarup (DE)**

- **Schreiber, Annette
24354 Kosel (DE)**
- **Hiller, Volker
24944 Flensburg (DE)**
- **Stork, Gerhard Dr.
24943 Flensburg (DE)**
- **Masuda, Takao
24943 Flensburg (DE)**
- **Neukirch, Matthias
24943 Flensburg (DE)**
- **Wagner, Wolfgang Dr.
24943 Flensburg (DE)**

(54) **Wärmempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur beidseitigen Bedruckung**

(57) Es wird ein wärmempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen mit einem bahnförmigen Substrat,

- wobei das bahnförmige Substrat auf seiner ersten Seite eine wärmempfindliche Aufzeichnungsschicht mit

- (i) mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor als unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierende Komponenten,
- (ii) mindestens einem Pigment und
- (iii) mindestens einem Bindemittel

- sowie eine die wärmempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht trägt
- und wobei das bahnförmige Substrat auf seiner der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite ei-

ne pigmenthaltige Rückseitenbeschichtung trägt,
dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 35 bis 58 Gew.-% (atro) liegt, und
- das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1 liegt.

EP 1 543 984 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit einem bahnförmigen Substrat, auf dessen erste Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht aufgebracht sind. Die Aufzeichnungsschicht enthält neben Pigment und Bindemittel mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen Farbakzeptor als unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierende Komponenten. Auf der Seite des Substrats, die der Seite des Substrates mit der Aufzeichnungsschicht gegenüberliegt, trägt das bahnförmige Substrat eine Rückseitenbeschichtung.

Im gleichen Maße betrifft die Erfindung die Verwendung des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zur Bedruckung mit einem Analogdruck-Verfahren.

[0002] Aus der **DE-C-38 36 660** ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Substrat und vorderseitig auf das Substrat aufgetragener Aufzeichnungsschicht, die gegebenenfalls durch eine Schutzschicht abgedeckt ist, bekannt. Rückseitig trägt das Substrat eine Beschichtung aus wasserlöslichen Hochpolymeren, wie Stärke, Gelatine, Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymer-Hydrolysaten oder Polyvinylalkohol sowie aus wasserunlöslichen Polymeren, wie Latices. Die Polymere werden dabei allein oder als Mischung verwendet. Mit der bekannten Rückseitenbeschichtung soll verhindert werden, dass bei der Verwendung des bekannten Aufzeichnungsmaterials als Etikett insbesondere Weichmacher, die auf einem mit dem Etikett zu vershenden Blatt vorhanden sind, von der Rückseite aus in die Aufzeichnungsschicht eindringen können und so eine Schwächung bzw. Löschung eines möglichen Schriftbildes bewirken. Beispielfhaft enthält die Aufzeichnungsschicht des bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials einen sehr hohen Anteil an Calciumcarbonat als Pigment sowie einen im Verhältnis zum Pigmentanteil sehr gering ausfallenden Anteil an Bindemittel aus Polyvinylalkohol und Methylcellulose.

[0003] Eine vergleichbare Schutzwirkung erhofft sich die **DE-A-37 20 171** für die rückseitig aufgebrachte Sperrschicht eines vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das eine gefärbte Fluoreszenzfarbstoffzusammensetzung in seiner Aufzeichnungsschicht aufweist. Die Sperrschicht umfasst im wesentlichen wasserlösliche Polymermaterialien, wie Polyvinylalkohol, verschiedene Zelluloseether, Stärke, Gelatine, Kasein und Polyvinylpyrrolidon sowie in Wasser dispergierte Harze, wie beispielsweise Polystyrol emulsionen. Die Funktion der Sperrschicht besteht im Schutz vor Materialien, wie Ölen und Weichmachern, von denen bekannt ist, dass sie zur Verund/oder Entfärbung der in der Aufzeichnungsschicht entwickelten Bilder führen können.

[0004] Gegenstand der **US 2003/0073576 A 1** ist ein für medizinische Zwecke bestimmtes lichtdurchlässiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Aufzeichnungsschicht mit einer Schutzschicht überzogen ist. Diese Schutzschicht soll zur Verbesserung der Beständigkeit des bekannten Aufzeichnungsmaterials gegenüber Chemikalien, Wasser und Licht dienen und besteht vorzugsweise vollständig aus einem Harz, für das es in der namentlichen Aufzählung kaum Grenzen gibt; unter anderem wird auch Diisocyanat als mögliches Material aufgezählt. Zur Härteverbesserung werden in das Harz der Schutzschicht auch Pigmente einbezogen, für die alle bekannten anorganischen Pigmente als geeignet erscheinen. Soll das bekannte Aufzeichnungsmaterial mit einer Rückseitenbeschichtung versehen sein, werden die Komponenten der Schutzschicht auch als geeignet für die Rückseitenbeschichtung angesehen, ohne das es hierfür beispielhafte Ausführungsvarianten gibt.

Als erfindungswesentliche Komponente offenbart diese Schrift einen Farbentwickler auf Basis von Salizylsäure. Der Bindemittelanteil in der Aufzeichnungsschicht ist nicht limitiert; es werden bis zu 65 Gew.-% als geeignet betrachtet. Zum Anteil an Pigmenten in der Aufzeichnungsschicht werden keine Angaben gemacht. Oberflächeneigenschaften oder andere Verwendungsmöglichkeiten des so vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials werden nicht offenbart.

[0005] Die gewünschte rückseitige Bedruckung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials im Offset- und Flexodruckverfahren ist Grund für die gestellte Aufgabe in der **WO 99/14056 A 1** nach einer Rückseitenbeschichtung, die gegenüber den im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen, insbesondere organischen Lösungsmitteln, sowie gegenüber Weichmachern, Ölen und Fetten eine gute Sperrwirkung aufweist. Zur Lösung weist die Rückseitenbeschichtung des bekannten Aufzeichnungsmaterials eine Mischung auf, die Stärke, ein keine Styrol- oder Vinylacetatkomponenten umfassendes Acrylatcopolymer mit einer Filmbildungstemperatur kleiner 5°C und bevorzugt kleiner 2°C sowie einen alkalischen Katalysator, wie beispielsweise Calciumcarbonat, enthält.

[0006] Gerade aus der zuletzt gewürdigten Schrift ist es also bekannt, die Rückseite von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien als Träger für Offset-Bedruckungen zu nutzen. Die aus dem Stand der Technik bekannten Aufzeichnungsmaterialien haben sich, was die Sperrwirkung gegenüber den hierbei zum Einsatz kommenden Chemikalien betrifft, durchaus bewährt. Sind hingegen hochwertige, pigmenthaltige Rückseitenbeschichtungen beispielsweise zur vollflächigen Darstellung von Vielfarbdrukken gewünscht, mussten gelegentlich Schwierigkeiten beim eigentlichen Druckvorgang mit seinen Anforderungen an die zu bedruckende Oberfläche beobachtet werden, da Ablagerungen auf dem Gummituch eine störungsfreie und somit effektive Bedruckung erschweren.

[0007] Somit sind grundsätzlich aus dem bisherigen Stand der Technik wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bekannt, die mittels verschiedener Drucktechniken zu bedrucken sind. Nachteilig an den bekannten Aufzeichnungsmaterialien ist jedoch, dass sie häufig nicht die notwendige Spaltfestigkeit aufweisen, um den insbesondere bei

schnell laufenden, modernen Druckmaschinen im Offset-Verfahren auftretenden hohen Adhäsionskräften beim abrupten Abziehen des Gummituchs von der zu bedruckenden Oberfläche zu widerstehen. Durch immer neue Anwendungen besteht zunehmend auch ein Bedarf an wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, die sowohl vorderseitig als auch rückseitig beispielsweise im Offsetverfahren problemlos und mit hohen Druckmaschinengeschwindigkeiten zu bedrucken sind. So werden zum Beispiel wirtschaftlicher herzustellende weil schneller zu bedruckende Eintrittskarten ermöglicht, die vorderseitig neben den durch Wärme induzierten Druckbildern mit individuellen Eintrittsparametern auch aufgedruckte generelle Eintrittsinformationen enthalten, während auf der Rückseite allgemeine Informationen wie zum Beispiel Werbung aufgedruckt ist.

[0008] Die vorliegende Erfindung sieht somit einen ersten Aufgabenaspekt darin, ein Aufzeichnungsmaterial mit vorderseitig aufgebracht wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht zur Verfügung zu stellen, das vorderseitig über eine hohe Beständigkeit gegenüber im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen und insbesondere gegenüber organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, gegebenenfalls Photoinitiatoren bei der Bedruckung mit UV-vernetzenden Druckfarben, Ölen und Fetten verfügt und gleichzeitig im Offset- und Flexodruckverfahren ohne Probleme und mit hohen Geschwindigkeiten gut zu bedrucken ist.

[0009] Ein zweiter Aufgabenaspekt zielt darauf, ein Aufzeichnungsmaterial mit vorderseitig aufgebracht wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht zu schaffen, das neben den oben geschilderten vorderseitigen Eigenschaften gleichzeitig auf seiner Rückseite über eine hohe Sperrwirkung gegenüber im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen und insbesondere gegenüber organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, Ölen und Fetten verfügt und das rückseitig genauso wie vorderseitig im Offset- und Flexodruckverfahren ohne Probleme und mit hohen Geschwindigkeiten gut zu bedrucken ist.

[0010] Nach intensiven Überlegungen erkannten die Erfinder, dass die Aufgabe gelöst werden kann durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat,

- wobei das bahnförmige Substrat auf seiner ersten Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit
 - (i) mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor als unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierende Komponenten,
 - (ii) mindestens einem Pigment und
 - (iii) mindestens einem Bindemittel
- sowie eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht trägt
- und wobei das bahnförmige Substrat auf seiner der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite eine pigmenthaltige Rückseitenbeschichtung trägt,

dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 35 bis 58 Gew.-% (atro) liegt, und
- das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1 liegt.

[0011] Dabei beziehen sich die oben gemachten Angaben zu den Gew.-% der farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Genauso beziehen sich die gemachten Angaben zum Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) jeweils auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0012] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist neben den anderen Merkmalen des Anspruchs 1 insbesondere einen besonders hohen Anteil an den farbbildenden Komponenten Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf. Dagegen ist der Pigmentanteil in der Aufzeichnungsschicht bewusst gering gehalten. Durch diese Maßnahmen konnte ein im Hinblick auf die zu lösende Aufgabe besonders geeignetes und erfindungswesentliches Pigment/Bindemittel-Verhältnis in der Aufzeichnungsschicht realisiert werden. Den ergriffenen Maßnahmen liegt die Erkenntnis zugrunde, dass wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bei der Bedruckung in schnell laufenden Offsetdruckmaschinen unter dem Einfluss der stark wirkenden Adhäsionskräfte insbesondere in den Aufzeichnungsschichten spalten. Hingegen sind die auf die Aufzeichnungsschichten aufgetragenen Schutzschichten weniger problematisch, sowohl was deren eigene Spaltfestigkeit wie auch was deren Haftung auf den Aufzeichnungsschichten betrifft.

[0013] Eine bevorzugte Ausführungsform des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials sieht einen Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeich-

nungsschicht in einem Bereich von 36,5 bis 48 Gew.-% (atro) und insbesondere von 37,5 bis 42 Gew.-% (atro) vor. Dabei beziehen sich die oben gemachten Angaben zu den Gew.-% der farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erneut auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0014] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,65:1 bis 1,45:1 liegt. Auch hier beziehen sich die gemachten Angaben zum Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) jeweils auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Daneben gilt ein Verhältnis der farbbildenden Komponenten in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 1,5:1 bis 12:1 und besonders zwischen 1,85:1 und 4:1 als bevorzugt. Auch hier beziehen sich die gemachten Angaben zum Verhältnis der farbbildenden Komponenten in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) jeweils auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0015] Als geeignete Pigmente in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gelten solche, die einen guten Kompromiss aus Weiße, Ölabsorptionsverhalten und Wirtschaftlichkeit darstellen. Als in diesem Sinne bevorzugte Beispiele für insbesondere anorganische ölabsorbierende Pigmente seien aufgeführt: natürliches wie kalziniertes Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit, wobei die Pigmente einzeln wie auch in Kombination untereinander eingesetzt werden können. Als besonders bevorzugtes Pigment mit den am meisten ausgewogenen Eigenschaften im Sinne dieser Erfindung gilt dabei Calciumcarbonat.

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung können als Bindemittel in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht Stärke, Zellulosederivate wie CMC und Kunststoffdispersionen auf Basis von Acrylat, Butadienstyrol, Polyvinylacetat sowie besonders bevorzugt Polyvinylalkohol allein oder in Abmischung untereinander in der Aufzeichnungsschicht eingesetzt werden. Unter den Polyvinylalkoholen werden teilweise oder besser noch vollständig verseifte Polyvinylalkohole sowie Ethylen-Vinylalkohol Copolymere als geeignet angesehen.

[0017] Wegen des hohen Anteils an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kann diese mit einer relativ geringen Auftragsstärke aufgetragen sein, nämlich mit einer flächenbezogenen Masse bevorzugt in einem Bereich von 1,9 bis 3,5 g/m², insbesondere mit einer flächenbezogenen Masse $\leq 3,3$ g/m², 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 Infrarotbestrahlung geschehen. Genauso bewährt sind Heißluft-Schwebetrockner und Kontaktrockner, wie beispielsweise Trockenzylinder. Dabei können die verschiedenen Trocknungsmöglichkeiten in beliebiger Art und Reihenfolge miteinander kombiniert werden.

[0018] Die Ausbildung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden, gegebenenfalls auch mehrlagig ausgeführten Schutzschicht lässt die Entfernung zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem das Druckbild hervorrufenden Thermokopf eines Thermodruckers zwangsweise anwachsen. Mit größer werdender Entfernung zwischen Aufzeichnungsschicht und Thermokopf wird zwangsläufig die Auflösung schlechter, wobei sich die Auflösung etwa umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung zwischen Aufzeichnungsschicht und Thermokopf verhält. Einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die diesem physikalischen Effekt wirkungsvoll entgegenwirkt, in dem sie eine optimierte Auflösung sowie eine besonders gute Druckdynamik, das bedeutet, ein schnelles Ansprechen auch schon auf geringe Hitzeeinwirkung, garantiert, kommt vor diesem Hintergrund eine besondere Bedeutung zu. Grundsätzlich kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht alle bekannten Farbstoffvorläufer sowie dazu im Einzelnen passende Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Ohne auf die im Folgenden genannten Farbstoffvorläufer beschränkt zu sein, haben sich die folgenden Farbstoffvorläufer in einem besonderen Maße bewährt und gelten aus diesem Grund, einzeln wie in Kombination mit anderen gegebenenfalls auch hier genannten Farbstoffvorläufern eingesetzt, 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
- 2-Anilino-6-(dibutylamino)-3-methylfluoran
 - 3-(Ethylisoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran.

[0019] Für die Farbstoffvorläufer empfiehlt sich eine mittlere Teilchengröße in einem Bereich von größer 0,3 µm bis maximal 1 µm, insbesondere von 0,45 µm bis 0,9 µm. Die Grenzen werden nach oben durch eine zu geringe Empfindlichkeit und nach unten durch eine sonst zu starke Neigung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zur Vergrauung vorgegeben.

[0020] Folgende Farbakzeptoren, einzeln wie in Kombination mit anderen gegebenenfalls auch hier genannten Farbakzeptoren eingesetzt, gelten als besonders bevorzugt:

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propane,
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenole,
- 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfone,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoffe,
- 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfone,
- N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]Acetamide.

[0021] Neben den bereits abgehandelten Pigmenten, Bindemitteln sowie den Farbstoffvorläufern und Farbakzeptoren als farbbildende Komponenten, umfasst die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als weitere Bestandteile insbesondere

- Reaktionsbeschleuniger (Sensitizer), die den Schmelzpunkt der Farbakzeptoren herunterzusetzen vermögen,
- Gleitmittel, die sowohl während der Satinage mittels Glättwerk oder Kalander während des Herstellungsprozesses des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wie auch bei dessen Verwendung beim Passieren der Thermoköpfe von Thermodruckern von Vorteil sind,
- und Vernetzer für die Bindemittel.

Die oben aufgeführten Bestandteile können bis zu 35 Gew.-% (atro) bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmachen. Davon entfallen allein auf den oder die Reaktionsbeschleuniger 25 Gew.-% bis zu 30 Gew.-% (atro), ohne jedoch darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0022] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein irreversibles wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in der Aufzeichnungsschicht unter Einwirkung von Wärme ein permanentes Farb- bzw. Schriftbild ausbilden kann.

[0023] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht auf, die diese bevorzugt ganz abdeckt. Die Schutzschicht nimmt dabei eine Aufgabe wahr, wie sie auch teilweise von der Rückseitenbeschichtung erfüllt werden muss, nämlich zum einen den Schutz der unter ihr angeordneten Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen wie Öle, Fette, Wasser und Weichmacher und zum anderen die Verbesserung der Bedruckbarkeit insbesondere im Offset- und Flexodruck. Zu diesem Zweck enthält sie bevorzugt die Druckfarbe aufnehmende Pigmente und ist besonders spaltfest ausgeführt. Die Schutzschicht selbst kann mittels üblicher Streichwerke aufgetragen oder alternativ aufgedruckt sein, wobei eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 0,5 bis 4,5 g/m² bevorzugt ist. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die vernetzbar und mittels energiereicher Strahlung vernetzt sind. Unter dem Begriff energiereiche Strahlung sind Wärme-, IR-, UV- oder ionisierende Strahlen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

[0024] Zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist zweckmäßigerweise eine Zwischenschicht angeordnet, die neben Bindemittel anorganische ölabsorbierende und gegebenenfalls auch organische (Hohlkörper-) Pigmente enthält. Als bevorzugte Beispiele für die anorganischen ölabsorbierenden Pigmenten seien genannt natürliches wie kalziniertes Kaolin, Silizium(dio)xid, Bentonit, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit, wobei die Pigmente einzeln wie auch in Kombination untereinander eingesetzt werden können. Werden in die Zwischenschicht neben den anorganischen Pigmenten auch organische, so genannte Hohlkörperpigmente, die in ihrem Inneren Luft aufweisen und folglich einen guten Wärmeisolator darstellen, eingebunden, wirkt eine solche Zwischenschicht wie eine Wärmereflektor, der die vom Thermokopf emittierte Hitze, welche die Aufzeichnungsschicht und zuvor die sie abdeckenden Schutz- und Druckschichten durchdringt, auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht fokussiert. Neben ihren wärmereflektierenden Eigenschaften kann die Zwischenschicht des weiteren einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeich-

nungsschicht gegebenenfalls noch weiter reduzieren kann. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Rakelstreichwerke. Auch 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. wachsabsorbierendes 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).

[0025] Werden in der Zwischenschicht sowohl anorganische ölabsorbierende wie organische (Hohlkörper-) Pigmente eingesetzt, stellt das Mengenverhältnis zwischen beiden Pigmentarten einen Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte dar, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 15 bis 50 Gew.-%, noch besser zu 18 bis 25 Gew.-%, aus organischem und zu 85 bis 50 Gew.-% und noch besser zu 82 bis 75 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht.

[0026] Die als D₅₀-Wert bestimmte Teilchengröße der in der Zwischenschicht vorliegenden organischen Pigmente liegt in einem Bereich von 0,75 µm bis kleiner 1,5 µm, bevorzugt in einem Bereich von 0,8 µm bis 1,1 µm. Teilchengrößen unterhalb von 0,75 µm verbieten sich auf Grund rheologischer Verarbeitungsschwierigkeiten. Teilchengrößen oberhalb von 1,5 µm zeigen ein zu grobkörniges Verhalten und verhindern eine bevorzugte egalisierende Wirkung der Zwischenschicht. Für die anorganischen Pigmente ist die Teilchengröße idealerweise kleiner 2 µm, bestimmt als D₅₀-Wert. Als vorteilhaft haben sich Pigmente erwiesen, bei denen eine Teilchengrößenverteilung von 34 bis 40 Gew.-% kleiner 1 µm und 57 bis 63 Gew.-% kleiner 2 µm vorliegt.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsvariante weist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial eine Rückseitenbeschichtung mit mindestens einer als Vernetzer wirkenden Substanz auf, die Diisocyanat als wirksame Komponente enthält. Besonders bevorzugt ist es, wenn ein solcher Vernetzer auf der Basis von Hexamethyldiisocyanat als wirksame Komponente vorgesehen ist.

[0028] Die Erfinder erkannten, das die beobachteten Druckprobleme auf den Rückseiten der bekannten Aufzeichnungsmaterialien mit einer zu geringen Wasserresistenz der zu bedruckenden Oberfläche einhergehen. Kommt es dann während des Druckprozesses im Offset-Verfahren zunächst zu einer Kontaktierung der zu bedruckenden Oberfläche mit dem feuchten Gummituch und anschließend zu einem, insbesondere bei schnell laufenden, modernen Druckmaschinen schnellen, abrupten Abziehen des Gummituchs von der Druckoberfläche, wirken höchste Adhäsionskräfte auf diese Druckoberfläche. Lose bzw. angelöste Partikel der Rückseitenbeschichtung können so auf den Gummitüchern der Offset-Druckwerke ablegen. Nach dem Erkennen dieser - vereinfacht dargestellten - Zusammenhänge wurden verschiedene, als Vernetzer wirkende Substanzen getestet, ohne dass die Mindestanforderungen an eine solche Substanz, nämlich

- wirkungsvolles Vernetzen der zur Ausbildung der Rückseitenbeschichtung zu benutzenden Streichfarbe,
- geringe Viskositätserhöhung bei Einbringen in die Streichfarbe und
- langsame Entfaltung der vernetzenden Wirkung,

von den zunächst getesteten und bekannten Substanzen erfüllt werden konnten. Gerade die beiden letzten Punkte sind dabei von elementarer Wichtigkeit, was die Handhabbarkeit in der produktionstechnischen Umsetzung einer Streichfarbe angeht: die Streichfarbe muss problemlos zusammengemischt und zum Streichwerk gefördert werden können, muss einheitlich ohne Aufbau von Verkrustungs- und Schmutznestern mit dem Streichwerk verarbeitbar sein und darf nicht schon während der Misch- und Verarbeitungsphase anfangen, auszuhärten. Einzig die im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung gefundenen Substanzen mit Diisocyanat und insbesondere mit Hexamethyldiisocyanat als wirksame Komponenten konnten überzeugen und helfen, eine Rückseitenbeschichtung für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien zur Verfügung zu stellen, die den vollen Anforderungskatalog erfüllt.

[0029] Neben den drei oben aufgelisteten Mindestanforderungen an eine als Vernetzer wirkende Substanz war es den Erfindern, auch mit Blick auf die Notwendigkeit, eine möglichst große Flexibilität im Produktionsprozess von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zu gewährleisten, wichtig, dass diese Substanz hilft, eine Streichfarbe für die Rückseitenbeschichtung auszubilden, die über einen vergleichsweise langen Zeitraum stabil ist, was bedeutet, dass sie nicht übermäßig bakteriell befallen wird und/oder eindickt. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist in einer bevorzugten Ausführungsform eine Rückseitenbeschichtung aus einer Streichfarbe auf, die vor ihrem Auftrag über 3 Tage bei mäßigem Rühren lagerungsstabil ist und dabei auch nicht beginnt, auszuhärten.

[0030] Als Pigmente in der Rückseitenbeschichtung haben sich insbesondere Calciumcarbonat - bevorzugt mit einer Teilchengröße in einem kolloidalen Bereich von 60% < 2 µm bis 90% < 2 µm - und Magnesiumcarbonat als geeignet erwiesen. Auch die folgenden Pigmente konnten mit positiven Versuchsergebnissen überzeugen:

- natürliches wie kalziniertes Kaolin, bevorzugt im kolloidalen Teilchengrößenbereich von 60% bis 90% < 2 µm,

EP 1 543 984 A2

- Clay, Kieselsäure, Siliziumoxid, letzteres mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 6 bis 10 μm ,
- Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit, letzteres bevorzugt mit einer mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 10 bis 100 nm,
- sowie in einem besonderen Maße Talkum mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 1 bis 10 μm .

In zahlreichen, den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchen wurden auch Mischungen insbesondere der hier genannten Pigmente erfolgreich eingesetzt.

[0031] Neben den Pigmenten und dem Diisocyanat und in einer bevorzugten Ausführungsform Hexamethylendiisocyanat umfasst die Rückseitenbeschichtung Bindemittel und hier insbesondere Stärke, Styrolbutadienlatex und Carboxy-Methylcellulose. Auch die Mischung verschiedener Bindemittel in mitunter stark divergierenden Mischungsverhältnissen ist möglich und bevorzugt. Ferner sind optische Aufheller und Entschäumer nach den jeweiligen Erfordernissen übliche Zuschlagstoffe.

[0032] Es ist bevorzugt, dass die Rückseitenbeschichtung, bezogen auf ihren Gesamtfeststoffgehalt (atro),

- zu 75 bis 90 Gew.-% (atro) Pigmente,
- zu 5 bis 22 Gew.-% (atro) Bindemittel,
- sowie zu 0,5 bis 8 Gew.-% (atro) und ganz besonders bevorzugt
- zu 1 bis 4 Gew.-% (atro) Vernetzer mit Diisocyanat bzw. in einer bevorzugten Ausführungsform mit Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponente enthält.

[0033] Liegt das Bindemittel in der Rückseitenbeschichtung entsprechend vorherstehender Ausführungen als Mischung vor, weist die Rückseitenbeschichtung bevorzugt zu 1 bis 7 Gew.-% (atro) Stärke und dabei besonders bevorzugt kationische MaisStärke und zu 4 bis 15 Gew.-% (atro) Styrolbutadienlatex auf, während Carboxy-Methylcellulose nur in Bereichen unterhalb von 0,5 Gew.-% (atro) Eingang in die Bindemittelmischung findet.

[0034] In den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreihen wurde herausgefunden, dass eine Rückseitenbeschichtung mit

- einem Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 18:1 bis 3,4:1 und besser zwischen 11:1 bis 4,5:1 sowie
- einem Verhältnis von Bindemittel in Gew.-% (atro) zu Vernetzer in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 20:1 bis 1:1 und besser zwischen 8,5:1 bis 2,5:1

die an sie gestellten Anforderungen besonders gut erfüllt. Dabei beziehen sich die oben gemachten Angaben zu den Gew.-% der Pigmente, Bindemittel und Vernetzer in der Rückseitenbeschichtung auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der Rückseitenbeschichtung.

[0035] Besonders positive Ergebnisse lassen sich mit einem Auftragsgewicht für die Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 2 bis 15 g/m^2 , bevorzugt in einem Bereich von 8 bis 12 g/m^2 , erreichen. Als zum Auftrag der Rückseitenbeschichtung besonders geeignete Streichwerke kommen insbesondere egalisierende Auftragsvorrichtungen wie Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerke sowie Walzenstreichwerke in Betracht, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0036] Die Erfinder erkannten, dass sich ein besonders hochwertiges Druckbild auf der Rückseite des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gewinnen lässt, wenn die Rückseitenbeschichtung in zwei Lagen ausgebildet ist, von denen die erste, zum Substrat hin orientierte Lage als reiner Bindemittel-Pigmentstrich ausgebildet sein kann, während die zweite außen liegende Lage die als Vernetzer wirkende Substanz mit Diisocyanat oder noch besser mit Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponente enthält. In diesem Fall ist es möglich, dass nur eine Lage mit einer egalisierenden Auftragsvorrichtung aufgetragen ist, während sich für die zweite Lage als Auftragsvorrichtung auch Luftbürste und Curtain-Coater anbietet.

[0037] Als bahnförmiges Substrat zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist insbesondere eine Papierbahn geeignet, auch wenn die Erfindung nicht auf Papier als Substrat beschränkt ist. Hierbei ist in der Masse geleimtes Papier in einem besonderen Maße bevorzugt. Alternativ oder zusätzlich kann das Papier auf der Seite, die anschließend optional mit der pigmentierten Zwischenschicht sowie mit der Aufzeichnungsschicht zu versehen ist, mit einer Polyolefin-Beschichtung zur Versiegelung versehen sein.

[0038] Die hier vorliegende Erfindung umfasst auch die Verwendung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen

Aufzeichnungsmaterials in all seinen vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten in Form seiner Bedruckung mit einem Analogdruck-Verfahren, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Offsetdruck, Tiefdruck, Siebdruck und Flexodruck. Dabei kann die Bedruckung vorderseitig und/oder rückseitig erfolgen zur Herstellung beispielsweise von Werbungs-
 5 informationen umfassenden Eintrittskarten, Quittungen bzw. Einkaufsbelegen, Garantiekunden, Fahr-
 scheinen für öffentliche Verkehrsmittel wie Busse, Bahnen, Schiffe, Flugzeuge, genauso wie für Skilifte.

[0039] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (GewichtsTeilen) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. In den Ausführungen zu den organischen (Hohlkörper-) Pigmenten der pigmenthaltigen Zwischen-
 10 schicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "lutro"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

[0040] Die nachfolgenden Beispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

[0041] 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. Zur Masseleimung wird dabei eine Mischung aus verschiedenen Baumharzen in einer
 15 Zugabemenge von 0,5 Gew.-% (atro) bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der Papierbahn eingesetzt. Mittels eines Streichmesser-Auftragwerkes innerhalb der Papiermaschine wird frontseitig auf das Substrat eine Zwischenschicht von 9 g/m² aufgetragen. Die Zwischenschicht umfasst eine Pigmentmischung aus 20 Gew.-% (atro) organischem Pigment mit einer Teilchengröße (D50) von 1 µm und 80 Gew.-% (atro) calciniertem Kaolin mit einer Teilchen-
 20 gröÙe (D50) von 0,9 µm und einer Ölabsorption von 110 cm³/100g. Die Zwischenschicht umfasst ferner eine Bindemittelmischung aus 75 Gew.-% Styrol-Butadien-Latex und 25 Gew.-% Stärke, jeweils (atro).

[0042] Im Rahmen einer die ersten 3 Einzelversuche umfassenden ersten Versuchsreihe werden auf die Zwischenschicht in dieser Reihenfolge mittels Rollraket eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 3,0 g/m² sowie eine Schutzschicht von 1,9 g/m² auf-
 25 tragen. Dabei sieht die Rezeptur für die Schutzschicht in allen 3 Fällen als Pigment einen hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit mit Plättchenstruktur vor, 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
 30 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.

[0043] Für die Aufzeichnungsschicht werden die folgenden Rezepturen auf Wasserbasis eingesetzt:

Tabelle 1

Beispiel		1*1	2*1	3*2
Farbstoffvorläufer		2-Anilino-6-(dibutylamino)-3-methylfluoran		
	Gew.-% (atro)	12,83	12,91	9,69
Farbakzeptor		N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff		
	Gew.-% (atro)	27,56	25,73	20,81
Reaktionsbeschleuniger		Benzyl-2-Naphthylether		
	Gew.-% (atro)	27,56	28,10	24,38
Pigment		Calciumcarbonat		
	Gew.-% (atro)	15,75	11,88	26,02
Gleitmittel		Mischung aus Wachs und einer Zinkstearatemulsion		
	Gew.-% (atro)	3,94	3,96	5,74
Bindemittel		vollständig verseifert Polyvinylalkohol	Ethylen-Vinylalkohol Copolymer	vollständig verseifert Polyvinylalkohol
	Gew.-%(atro)	11,81	16,63	12,80

*1) erfindungsgemäÙe Beispiel

*2) Vergleichsbeispiel

EP 1 543 984 A2

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiel		1*1	2*1	3*2
Vernetzer für Bindemittel		Dimethylolharnstoff		
	Gew.-% (atro)	0,55	0,79	0,56

*1) erfindungsgemäße Beispiel

*2) Vergleichsbeispiel

5
10 **[0044]** Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 wird in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten von 40,39 Gew.-% bzw. 38,64 Gew.-% (atro) festgestellt, bei Vergleichsbeispiel 3 liegt dieser Anteil nur bei 30,50 Gew.-% (atro). Das in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausgebildete Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) liegt bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 bei 1,33: 1 bzw. 0,71:1, bei Vergleichsbeispiel 3 beträgt dieser Wert 2,03:1. Zur Bestimmung der Spaltfestigkeit sollen die im Offsetdruckverfahren auftretenden hohen Adhäsionskräfte simuliert werden.

15 **[0045]** Zu diesem Zweck werden jeweils die Muster des zu untersuchenden Aufzeichnungsmaterials mit der Rückseite auf eine Glasplatte gelegt. Jeweils ein ca. 25 cm langer Klebefilmstreifen (Scotch 810 Magic Tape, Art.-Nr. 11257) wird mittels einer Finat-Standard-Anpreßrolle mit einer Masse von $2 \pm 0,05$ kg auf die Schutzschicht des Aufzeichnungsmaterials geklebt, wobei nach dem Aufkleben des Klebefilmstreifens noch 3 mal die Anpressrolle über den Klebefilmstreifen geführt wird. Die Ausrichtung des Klebefilmstreifens hat in Maschinenlaufrichtung des Aufzeichnungsmaterials zu erfolgen. Als Maschinenlaufrichtung gilt bei der Herstellung eines Aufzeichnungspapiers die Laufrichtung der Papierbahn in der Papier- bzw. Streichmaschine. Ferner darf der Klebefilmstreifen nicht über die Ränder der Muster hinausragen.

20
25 Schließlich ist der Klebefilmstreifen gleichmäßig und beginnend mit dem Ende, das zuletzt aufgeklebt wurde, in einem Winkel von 45° vom Muster abzuziehen. Der abgelöste Klebefilmstreifen wird auf einen schwarzen Kartonbogen geklebt. Die Abrissstelle auf dem jeweiligen Muster wird mit einer Lösemitteltinktur bestrichen. Zeigen sich auf dem schwarzen Kartonbogen herausgerissene Rückstände des Musters (einzelne Partikel, kleinere oder größere Schutzschicht- und/oder Aufzeichnungsschichtfragmente) bzw. zeigen sich Verfärbungsreaktionen im Bereich der Abrissstelle in Reaktion auf die aufgebrauchte Lösemitteltinktur, ist die Spaltfestigkeit des jeweiligen Aufzeichnungsmaterialmusters gering und die Versuchsergebnisse sind als schlecht zu bewerten. Ohne eine Aufspaltung des Aufzeichnungsmaterialmusters werden nur ganz vereinzelt oder gar keine Partikel oder Schichtfragmente herausgerissen und die Schichtstruktur des Aufzeichnungsmaterials bleibt erhalten. Es werden kaum oder keine Verfärbungsreaktionen im Bereich der Abrissstelle in Reaktion auf die aufgebrauchte Lösemitteltinktur festgestellt und die Versuchsergebnisse sind als gut zu bewerten.

30
35 **[0046]** Die hier gemachten Versuche zeigen sehr gute Ergebnisse bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2. Das Aufzeichnungsmaterial lt. Vergleichsbeispiel 3 wird beim Abziehen des Klebefilmstreifens innerhalb der Aufzeichnungsschicht gespalten, das Versuchsergebnis ist schlecht: ein solches Aufzeichnungsmaterial könnte vermehrt Probleme bei der Bedruckung mit schnell laufenden Offsetdruckmaschinen bereiten.

40 **[0047]** Ausgehend von einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial gemäß des erfindungsgemäßen Beispiels 2 werden im Rahmen einer 30 weitere Einzelversuche umfassenden zweiten Versuchsreihe die folgenden Beschichtungsmassen zur jeweiligen Ausbildung einer Rückseitenbeschichtung nach den, der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmenden Rezepturen hergestellt und mittels eines Streichmessers mit einer flächenbezogenen Masse von $10,1 \text{ g/m}^2$ rückseitig auf das Substrat aufgetragen.

45 **[0048]** Die Versuchserkenntnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Neben den pH-Werten wird die Viskosität der zusammengemischten Beschichtungsmassen nach Brookfield (Spindel 3 / 100 rpm (das bedeutet: Umdrehung pro Minute) / 23 °C) bestimmt, letztere gemessen nach einer Minute Rührzeit mit angegebener Rührfrequenz, um so Aussagen über die Lagerfähigkeit der verschiedenen Streichfarbenproben zu erhalten. Hier fallen mit jeweils zwei Fällen insbesondere die Vernetzer auf Epichlorhydrinharzbasis und Ammoniumzirkoniumcarbonat auf, bei deren Verwendung die Gefahr einer stark erhöhten Viskosität beobachtet werden kann. Die Verwendung von Vernetzer auf Oxalaldehydbasis kann die Gefahr der Agglomerat- und Fraktionsbildung mit sich bringen. Einzig der versuchte Vernetzer mit Hexamethylen-diisocyanat kann in punkto geringe Viskositätserhöhung und verzögerte Entfaltung der vernetzenden Wirkung in allen Beispielen überzeugen. Die Wirksamkeit der in den Beispielen eingesetzten Vernetzer wird untersucht, indem 3 Tage nach Herstellung der Aufzeichnungsmaterialproben diese mit wenigen Tropfen Wasser auf einer Messfläche benetzt werden und mit einem Finger unter mäßigem Druck in kreisender Bewegung auf der so angefeuchteten Messfläche gerieben wird. Als gut ist zu bewerten, wenn die Messfläche jeweils oberflächenglatt bleibt und keine Partikel ausgelöst werden, schlecht sind solche Proben, bei denen Partikel aus der Oberfläche ausgelöst werden oder sich gar die ganze Oberfläche auflöst. Auch hier kann einzig der versuchte Vernetzer mit Hexamethylen-diisocyanat überzeugen. Die an-

EP 1 543 984 A2

deren Vernetzer haben in einigen Beispielen kaum ergebnissteigernde Wirkung.

[0049] Die vorstehend beschriebenen Versuche schildern so in anschaulicher Weise die überlegenen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials in all seinen beanspruchten Ausführungsformen und -varianten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2:

Beispiel	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	Gew.-% [foto]															
Pigment	Calciumcarbonat ¹	86	86	86	86	88	86	86	86	86	80,43	80,43	80,43	80,43	82,56	
	Calciumcarbonat ²															
	Siliziumoxid ³															
	Kaolin ⁴															
	Böhmite ⁵															
	Talkum ⁶															
Kationische Maisstärke	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	
	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	14,48	14,48	14,48	14,48	14,48	
	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	---	---	---	---	---	
Vernetzer	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,13	2,13	2,13	2,13	---	
	
	Derivat des Epichlorhydrinharzes															
	Ammoniumzirkoniumcarbonat															
	Oxalaldehyd															
Keine Zugabe																
Optischer Aufheller	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	
	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	
Entschäumer											0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	
											Natronlauge					

- 1: Teilchengröße: 60% < 2 µm
- 2: Teilchengröße: 90% < 2 µm
- 3: mittlere Teilchengröße: 8 µm
- 4: Teilchengröße: 80% < 2 µm
- 5: mittlere Teilchengröße: 26 nm
- 6: mittlere Teilchengröße: 3 µm

Tabelle 2, Fortsetzung

Beispiel	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33						
	Gew.-% [otro]																				
Pigment	Calciumcarbonat ¹	/																			
	Calciumcarbonat ²																				
	Siliziumoxid ³																				
	Kaolin ⁴																86	86	86	86	88
	Böhmit ⁵																87	87	87	87	89
	Talkum ⁶																86	86	86	86	88
Kationische Maisstärke	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	---	---	---	---	---	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60						
	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	8,75	8,75	8,75	8,75	9,15	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65						
	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	---	---	---	---	---	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25						
Vernetzer	Carboxy-Methylcellulose	2,25	2,25	2,25	2,25	2,45	2,45	2,45	2,45	---	2,25	2,25	2,25	2,25	---						
	... mit Hexamethylendiisocyanat	2,25	2,25	2,25	2,25	2,45	2,45	2,45	2,45	---	2,25	2,25	2,25	2,25	---						
	Derivat des Epichlorhydrinharzes	2,25	2,25	2,25	2,25	2,45	2,45	2,45	2,45	---	2,25	2,25	2,25	2,25	---						
	Ammoniumzirkoniumcarbonat	2,25	2,25	2,25	2,25	2,45	2,45	2,45	2,45	---	2,25	2,25	2,25	2,25	---						
	Oxalaldehyd	2,25	2,25	2,25	2,25	2,45	2,45	2,45	2,45	---	2,25	2,25	2,25	2,25	---						
Keine Zugabe	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---						
Optischer Aufheller	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	---	---	---	---	---	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35						
	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15						
Entschäumer	Milchsäure																				
	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,8	1,75	1,75	1,75	1,75	1,8						

- 1: Teilchengröße: 60% < 2 µm
- 2: Teilchengröße: 90% < 2 µm
- 3: mittlere Teilchengröße: 8 µm
- 4: Teilchengröße: 80% < 2 µm
- 5: mittlere Teilchengröße: 26 nm
- 6: mittlere Teilchengröße: 3 µm

EP 1 543 984 A2

Tabelle 3

Versuch	PH-Wert	Viskosität [Brookfield (Spindel 3 / 100 rpm / 23°C)]	Fingerwischtest (nach 3 Tagen)	Kommentare
4 *1	7,7	440 nach einem Tag	Gut	
5 *2	6,9	880 nach einem Tag	Schlecht	
6 *2	8,4	180 nach einem Tag	Nicht ausreichend *3	
7 *2	7,1	2000 nach einem Tag	Nicht ausreichend *3	Wg. Zu hoher Viskosität nicht einsetzbar
8 *2	7,5	250 nach einem Tag	Schlecht	
9 *1	7,5	640 nach 3 Stunden	Gut	
10 *2	6,9	1800 nach 3 stunden	Nicht ausreichend *3	
11 *2	8,3	430 nach 3 stunden	Nicht ausreichend *3	
12 *2	7,1	590 nach 3 stunden	Nicht ausreichend *3	
13 *2	7,4	470 nach 3 Stunden	Schlecht	
14 *1	7,3	40 nach 2 Tagen	Gut	
15 *2	6,8	150 nach 2 Tagen	Schlecht	Geringe Fraktionsbildung in Streichfarbe
16 *2	7,5	Fest	Schlecht	Fester Bodensatz
17 *2	7,2	25 nach 2 Tagen	Mäßig Mäßig	Starke Fraktionsbildung mit festem Bodensatz
18 *2	7,4	80 nach 2 Tagen	Schlecht	Starke Fraktionsbildung in Streichfarbe
19 *1	7,1	20 nach einem Tag	Gut	
20 *2	5,6	210 nach einem Tag	Schlecht	
21 *2	8,8	20 nach einem Tag	Schlecht	
22 *2	6,4	20 nach einem Tag	Mäßig	
23 *2	6,7	20 nach einem Tag	Schlecht	
24 *1	5,7	290 nach 3 stunden	Noch gut	
25 *2	5,5	10000 nach 3 Stunden	Schlecht	Wg. Zu hoher Viskosität nicht einsetzbar
26 *2	---	Fest	---	Kein Blatt
27 *2	5,5	75 nach 3 Stunden	Mäßig	Keine homogene Streichfarbe möglich, leichte Agglomeratbildung
28 *2	5,6	80 nach 3 Stunden	Schlecht	
29 *1	7,3	650 nach 3 Stunden	Gut	
30 *2	6,5	170 nach 3 Stunden	Schlecht	
31 *2	8,9	20 nach 3 stunden	Schlecht	Fraktionsbildung in Streichfarbe, kein homogener Auftrag möglich

*1 erfindungsgemäße Beispiel

*2) Vergleichsbeispiel

*3) d.h. leicht verbessert gegenüber Ergebnis ohne Vernetzerzugabe

EP 1 543 984 A2

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Versuch	PH-Wert	Viskosität [Brookfield (Spindel 3 / 100 rpm / 23°C)]	Fingerwischtest (nach 3 Tagen)	Kommentare
32 * ²	7,2	20 nach 3 stunden	Mäßig	Fraktionsbildung in Streichfarbe, kein homogener Auftrag möglich
33 * ²	7,1	20 nach 3 Stunden	Schlecht	Fraktionsbildung in Streichfarbe, kein homogener Auftrag möglich

*²) Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat,

- wobei das bahnförmige Substrat auf seiner ersten Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit

- (i) mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor als unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierende Komponenten,
- (ii) mindestens einem Pigment und
- (iii) mindestens einem Bindemittel

- sowie eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht trägt
- und wobei das bahnförmige Substrat auf seiner der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite eine pigmenthaltige Rückseitenbeschichtung trägt, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- der Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 35 bis 58 Gew.-% (atro) liegt,
- das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1 liegt.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 37,5 bis 42 Gew.-% (atro) liegt.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,65:1 bis 1,45:1 liegt.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Pigment Calciumcarbonat enthält.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht voll verseiften Polyvinylalkohol ist.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht ein Ethylen-Vinylalkohol Copolymer ist.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht durch eine aufgedruckte, vernetzbare und unter Einfluss von energiereicher Strahlung vernetzten Schutzschicht abgedeckt ist.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht durch die Schutzschicht vollständig abgedeckt ist.

EP 1 543 984 A2

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine pigmentierte Zwischenschicht angeordnet ist.
- 5 10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Substanz mit Diisocyanat als wirksame Komponente enthält.
- 10 11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Substanz mit Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponente enthält.
- 15 12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung als Pigment Calciumcarbonat enthält.
- 20 13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung ein oder mehrere der nachfolgend aufgezählten Bindemittel enthält: Stärke, Styrolbutadienlatex, Carboxy-Methylcellulose.
- 25 14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 0,5 bis 8 Gew.-% (atro) eine als Vernetzer wirkende Substanz mit Diisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponente enthält.
- 30 15. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Pigmentanteil in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 75 bis 90 Gew.-% (atro) liegt.
- 35 16. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 18:1 bis 3,4:1 und
 - das Verhältnis von Bindemittel in Gew.-% (atro) zu Vernetzer in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 20:1 bis 1:1 liegt.
- 40 17. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Bedruckung mit einem Analogdruck-Verfahren ausgewählt aus der Gruppe umfassend Offsetdruck, Tiefdruck, Siebdruck und Flexodruck.
- 45
- 50
- 55