

(19)



(11)

EP 1 565 321 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.2007 Patentblatt 2007/41

(51) Int Cl.:
B41M 5/30^(2006.01) B41M 5/40^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03779990.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/012939

(22) Anmeldetag: **19.11.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/045862 (03.06.2004 Gazette 2004/23)

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

HEAT-SENSITIVE PRINTING MATERIAL AND USE THEREOF

MATERIAU D'IMPRESSION SENSIBLE A LA CHALEUR ET SON UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **19.11.2002 DE 10254070**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.2005 Patentblatt 2005/34

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

(72) Erfinder:
• **WAGNER, Wolfgang**
24943 Flensburg (DE)
• **STORK, Gerhard**
24943 Flensburg (DE)
• **MASUDA, Takao**
24943 Flensburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 208 994 US-A- 5 919 729

EP 1 565 321 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 einer Substratschicht, auf die in dieser Reihenfolge eine pigmentierte Zwischenschicht, eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und eine Schutzschicht aufgetragen sind sowie die Verwendung eines solchen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.

[0002] Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial der genannten Art ist beispielsweise aus der DE-A-101 08 982 bekannt. Das bekannte Aufzeichnungsmaterial hat zur Aufgabe, als Ticket eine hervorragende Stempelentwertbarkeit zu garantieren; ferner bestand die Forderung nach hoher Umweltbeständigkeit des bekannten Aufzeichnungsmaterials gegenüber Wasser, Fetten, Ölen und Weichmachern sowie einer guten Bedruckbarkeit unter anderem im Offset-Druck. Das vorbeschriebene Aufzeichnungsmaterial konnte in den meisten Anwendungsfällen überzeugen, jedoch stiegen die Marktanforderungen gerade hinsichtlich der Bedruckbarkeit weiterhin an, weshalb die Notwendigkeit nicht nur kleinerer Modifikationen sondern grundlegender Innovationen bestand.

[0003] Aus der EP-A-0 341 715 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer oder mehreren Zwischenschichten bekannt, die zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat angeordnet sind. Eine Zwischenschicht enthält Teilchen eines ölabsorbierenden anorganischen Pigmentes. In einer anderen Zwischenschicht sind feine Hohlteilchen eines Kunstharzes aus Styrol, Acryl oder einem Copolymer aus Styrol und Acryl ggf. zusammen mit weiteren anorganischen Pigmentteilchen angeordnet. Es wird ein Teilchengrößenbereich (mittlerer Durchmesser) von 0,75 µm bis 1,5 µm für die organischen Hohlteilchen offenbart. Als geeignete anorganische Pigmente, die der organische Hohlteilchen enthaltenden Zwischenschicht zugefügt werden können, werden u.a. Calcium- und Magnesiumcarbonat, Siliconoxid, Titanoxid, Kaolin und calciniertes Kaolin genannt. Lehren bezüglich einer Schutzschicht und der Glasübergangstemperatur der organischen Hohlteilchen sind dieser Schrift nicht zu entnehmen.

[0004] In der EP-A-1 243 437 wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial offenbart, bei dem eine Farbstoffvorläuferdispersion zum Einsatz kommt, deren Farbstoffvorläuferteilchen nicht außerhalb eines Bereiches von 0,1 µm bis 0,3 µm liegen sollen, wobei ein Anteil von maximal 1 % für Teilchen von 0,07 µm oder weniger zugelassen ist. Eine zwischen Aufzeichnungsschicht und Substrat angeordnete Schicht soll vorzugsweise Hohlteilchen eines thermoplastischen Harzes enthalten, wobei insbesondere eine Teilchengröße von 2 µm bis 10 µm als bevorzugt gilt. Unterhalb einer Teilchengröße von 2 µm werden Produktionsschwierigkeiten erwartet. Beispielfhaft werden für die Zwischenschicht Beschichtungsmassen vorgeschlagen, die entweder cal-

cinierteres Kaolin oder organische Hohlteilchen enthalten. Hinsichtlich einer bestimmten Glasübergangstemperatur enthält diese Schrift keine Aussage.

[0005] Aus der EP-A-1 174 278 ist das Substrat eines Aufzeichnungspapiers für die wärmeempfindliche oder Wärme-Transferaufzeichnung mit einem im Substrat angeordneten Sicherheitsmerkmal bekannt. Eine auf dem Substrat vorgesehene Zwischenschicht enthält ein anorganisches Pigment mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,1 µm bis 5 µm oder organische Teilchen einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,5 µm bis 30 µm. Es wird beispielhaft eine Beschichtungsmasse für eine Zwischenschicht offenbart, die neben Styrolteilchen auch calciniertes Kaolin und Calciumcarbonat enthält. Zur Glasübergangstemperatur der organischen Teilchen enthält die Schrift keine Angaben.

[0006] Aus der EP-A-1 134 089 ist ein organisches Pigment bekannt, dessen Teilchen vernetzt sind und mehrere Hohlräume aufweisen, i.e. multivoided particles. Mit diesen Teilchen sollen die Probleme bei der mehrstufigen Herstellung von kugelförmigen Teilchen mit nur einem einzigen Hohlraum umgangen werden. Die Schrift offenbart Teilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, vorzugsweise von 0,5 bis 1,5 µm. Als Bestandteile der Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials werden auch anorganische Pigmente offenbart. Die Teilchengröße der anorganischen Pigmente oder deren Abmischungsverhältnis zu den Teilchen des organischen Pigmentes werden dagegen nicht benannt. Eine Schutzschicht zur Abdeckung der Aufzeichnungsschicht wird in allgemeiner Form und ohne Offenbarung der zu verwendenden Komponenten beschrieben. In der industriellen Praxis hat dieses offenbarte organische Pigment bisher keine Bedeutung erlangt.

[0007] In der EP-A-0 570 186 wird die Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials beschrieben, die vernetzte Polymerteilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,2 bis 5,0 µm und ein anorganisches Pigment enthält, das über eine Ölabsorption von weniger als 170 ml/100 g verfügt. Die Schrift offenbart ein Abmischungsverhältnis von organischen Polymerteilchen zu anorganischem Pigment im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 9. Hinsichtlich der Form der Polymerteilchen enthält diese Schrift keine Angaben, ebenso wenig wird offenbart, ob es sich um Teilchen mit einer Hohlraumstruktur handelt. Die Wirkung der Zwischenschicht wird in der Schrift dadurch erklärt, dass die organischen und anorganischen Pigmentteilchen eine wechselseitige Wirkung besitzen und Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche des als Substrat eingesetzten Papiers ausgeglichen bzw. geglättet werden. Eine Penetration der die Aufzeichnungsschicht bildenden Komponenten soll so unterdrückt und eine wärmeisolierende Schicht mit hohem Hohlraumverhältnis erhalten werden.

[0008] Aus der EP-A-1 208 994 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bekannt, bei dem die Aufzeichnungsempfindlichkeit und die Beständigkeit gegen Hitze, Wasser, Licht und Weichmacher verbessert wer-

den soll. Zu diesem Zweck wird zur farbbildenden Reaktion mit Leukofarbstoffen auf der Basis von Fluoranen als Entwickler N-p-ToluolsulfonylN'-3-(p-toluolsulfonyloxy) phenylharnstoff in Verbindung mit mindestens einem in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthaltenen Pigment aus der Gruppe, umfassend Aluminiumhydroxid, amorphes Siliziumoxid, Kaolin und Talkum, eingesetzt.

Optional ist eine Zwischenschicht unterhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnet. Die Zwischenschicht kann eine Mischung aus anorganischem Pigment und organischen Partikeln enthalten. Als organische Partikel werden in der Beschreibung mit Butangas gefüllte expandierbare Hohlraumpartikel offenbart und beispielhaft Hohlraumpartikel, zu deren Füllung keine Aussage vorliegt, so dass es sich möglicherweise um die aus der DE-A-39 01 234 bekannten Hohlteilchen mit einer aus Luft oder anderen Gasen bestehenden Füllung handelt. Weiterhin kann eine Schutzschicht oberhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnet sein.

[0009] Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem winzigen Zwischenräume in der Zwischenschicht aufweisenden geschäumten Anteil ist aus der DE-A-39 01 234 bekannt. Dazu wird in einem der offenbarten Verfahren vorgeschlagen, winzige Kunststoff-Hohlteilchen aus thermoplastischem Material in expandiertem Zustand in eine solche Zwischenschicht einzubringen, wobei in den hergestellten Teilchen Luft oder andere Gase enthalten sind. Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante ist eine Zwischenschicht vorgesehen, die einen expandierbaren Kunststoffüllstoff enthält, der Hohlteilchen aus einem thermoplastischen Material und ein in diesen Teilchen enthaltendes Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt umfasst. Beim Erhitzen expandiert die Zwischenschicht und es entstehen gewisse Hohlräume. Schließlich wurde auch eine Zwischenschicht vorgeschlagen, die ein Treibmittel und ein thermoplastisches Material enthält. Bei Erhitzung entsteht so eine Zwischenschicht mit zellenförmiger Struktur. Während die Zwischenschicht(en) nach Kalandrierung eine Glätte von wenigstens 2000 Bekk-Sekunden aufweisen sollen, wird für die Glätte der Aufzeichnungsschicht ein Wert von wenigstens 2500 Bekk-Sekunden offenbart.

Die Zwischenschicht kann auf eine das Substrat abdeckende Grundschicht aufgetragen werden, die anorganisches Pigment und Bindemittel enthält. Für die Mischung von anorganischem Pigment zur Zwischenschicht findet sich in der Schrift keine Offenbarung. Auch finden sich in der Schrift keinerlei Angaben zur Zusammensetzung einer möglichen Schutzschicht.

[0010] Die US-A-5 919 729 betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit den weitestgehend gleichen Aufgabenaspekten wie die bereits diskutierte EP-A-1 208 994. Soweit organische Partikel angesprochen sind, handelt es sich um solche mit einer einen Kunststoffkern enthaltenden Hülle, wobei Kern und Hülle

unterschiedliche TG-Werte aufweisen sollen. Die organischen Partikel werden als Komponenten der Aufzeichnungsschicht, der Schutzschicht und der Rückseiten-schicht eingesetzt.

[0011] Schließlich betrifft die US 4 929 590 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Zwischenschicht, die kugelförmige Kunststoffteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,2 µm bis 1,5 µm und einer Glasübergangstemperatur zwischen 40°C und 90°C enthält. In einem Vergleichsbeispiel werden auch Kunststoffteilchen mit einer Glasübergangstemperatur von 110°C und einer mittleren Teilchengröße von 3 µm offenbart, das jedoch eine geringe Aufzeichnungsqualität aufweist.

[0012] Die Schwierigkeiten, denen sich die Erfinder des neuen Aufzeichnungsmaterials gegenüber sahen, bestehen darin,

■ einerseits ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung stellen zu wollen, das eine hohe Auflösung des durch Wärme induzierten Druckbildes aufweist, um so auch noch feine 1-Punkt-Barcodes darstellen zu können. Die für die Umweltbeständigkeit notwendige Schutzschicht des Aufzeichnungsmaterials soll deswegen

☐ möglichst nur in einer geringen Dicke aufgetragen sein, und

☐ eine möglichst hohe Glätte aufweisen.

Beide Punkte tragen dazu bei, die Entfernung zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem das Druckbild hervorruftenden Thermokopf gering zu halten. Mit größer werdender Entfernung zwischen Aufzeichnungsschicht und Thermokopf wird die Auflösung schlechter, wobei sich die Auflösung etwa umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung verhält. Gleichzeitig darf jedoch die Schutzschicht nicht ihre Umweltbeständigkeit verlieren und genauso wenig am Thermokopf ablegen oder verkleben, weshalb die Schutzschicht einen eher versiegelnden Charakter aufweisen soll.

■ Andererseits soll das neue wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine hervorragende Bedruckbarkeit im Offset-Druck aufweisen, worunter insbesondere ein scharfkantiges, brillantes Druckbild und eine geringe Tendenz zum Ablegen auf dem Drucktuch zu verstehen ist. Während bei der Bedruckung bekannter wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien ein solches Drucktuch in Einzelfällen oft nach 3.000 bis 6.000 Laufmeter zu reinigen ist, ist ein solcher Reinigungsvorgang mit dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial häufig erst nach 24.000 Metern notwendig. Gemäß verbreiteter Meinung ist ein offenerporiger voluminöser Druck-

grund vorteilhaft, was gegensätzlich zu einer glatten eher versiegelnden Oberfläche ist.

[0013] Die Erfinder erkannten nach zahlreichen Versuchen, dass bei einer Beschränkung der Überlegungen auf die Schutzschicht allein die vorbeschriebene Aufgabe nicht zu lösen ist. Vielmehr kommt auch einer zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht zu positionierenden Zwischenschicht große Bedeutung zu.

[0014] Die Lösung sieht schließlich ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Substratschicht vor, auf die in dieser Reihenfolge mindestens folgende Schichten aufgetragen sind:

☐ eine pigmentierte Zwischenschicht mit einer Pigmentmischung aus anorganischem Pigment und organischem Hohlpigment, wobei das organische Hohlpigment der pigmentierten Zwischenschicht eine Glasübergangstemperatur größer oder gleich 100°C und eine Teilchengröße (D_{50}) in einem Bereich von 0,75 µm bis kleiner 1,5 µm hat,

☐ eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und

☐ eine einen mit Carboxyl- oder Silanolgruppen modifizierten Polyvinylalkohol und ein Vernetzungshilfsmittel enthaltende Schutzschicht,

wobei

■ jede aufgetragene Schicht die Schicht, auf die sie aufgetragen ist, vollständig abdeckt und

■ die Teilchen des organischen Hohlpigments ursprünglich mit Wasser gefüllt sind und nach der Trocknung und Glättung der sie enthaltenden pigmentierten Zwischenschicht weitestgehend bis vollständig in ihrer ursprünglichen kugelförmigen Gestalt mit ihrem ursprünglichen Durchmesser vorliegen.

■ das Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungsmittel, jeweils in Gew.% angegeben in einem Bereich von 20:1 bis 5:1 liegt.

[0015] Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, dass alle vorgenannten Merkmale miteinander kombiniert werden, da nur allein durch die Merkmalskombination die Aufgabe überzeugend gelöst werden kann.

[0016] 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 einerseits eine versiegelnde, die Aufzeichnungsschicht vollständig abdeckende Schutzschicht

vorgesehen. Andererseits ist zwischen der Substratschicht und der Aufzeichnungsschicht eine die Substratschicht vollständig abdeckende Zwischenschicht positioniert, die eine Pigmentmischung aus einem anorganischen und einem organischen Pigment enthält.

[0017] Die anorganischen Pigmente dieser Zwischenschicht bewirken eine Absorption der Schmelze. 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.

Calciniertes Kaolin, Calciumcarbonat, Siliziumdioxid und Kaolin haben sich aufgrund ihres großen Absorptionsvermögens besonders bewährt. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0018] Die Einbindung von organischen Pigmenten in die Zwischenschicht wird damit begründet, dass solche organischen Pigmente in einem besonderen Maße einem hohen Wärmereflexionsvermögen der Zwischenschicht zuträglich sind. Die in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials angeordneten organischen, so genannten Hohlkörperpigmente weisen in ihrem Inneren Luft auf, die einen guten Wärmeisolator darstellt. Die so als Wärmereflexionschicht optimierte Zwischenschicht erhöht das Ansprechverhalten der Aufzeichnungsschicht gegenüber Wärme, was das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials deutlich erhöht und ferner die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker nach oben zu setzen vermag.

[0019] Das Mengenverhältnis zwischen organischem und anorganischem Pigment ist ein Kompromiß der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 15 bis 50 Gew.-% bzw. besser zu 20 bis 50 Gew.-% aus organischem und zu 85 bis 50 Gew.-% bzw. besser zu 80 bis 50 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Pigmentmischung zu 25 bis 40 Gew.-% aus organischem und zu 75 bis 60 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht.

[0020] Die organischen Pigmente weisen eine Wandung aus thermoplastischem Harz auf, der bevorzugt (Meth)Acrylnitril-Copolymer, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystyrol, Styrolacrylat, Polyacrylnitril oder Polyacrylsäureester umfasst. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen Pigmenten sind vorstellbar. Eine Glasübergangstemperatur größer oder gleich 100°C und bevorzugt größer oder gleich 105°C wurde als erfindungswesentlich erkannt, weil unterhalb dieser Temperaturen ein erhöhter Vergilbungsgrad festgestellt wurde.

[0021] Insbesondere ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein organisches Pigment geeignet, das kugelförmige Teilchen umfasst, die aus nur einem mit einer Wandung umgebenen Hohlraum bestehen. Erfindungsgemäß ist der Kern der Teilchen zunächst von Wasser

ausgefüllt, das sich während der Trocknung und Glättung der Zwischenschicht durch die Einwirkung von Temperatur und Druck durch die Hülle hindurch verflüchtigt und dabei den Hohlraum entstehen lässt. Die Teilchen behalten während dieses Prozesses weitestgehend bzw. vollständig ihre ursprüngliche Gestalt, ihr ursprüngliches Volumen und ihren ursprünglichen Durchmesser bei.

[0022] Am einfachsten wird die Teilchengröße der in der Zwischenschicht vorliegenden organischen Pigmente im Anlieferungszustand einer wässrigen Dispersion noch vor deren Einbindung in die Zwischenschicht als D_{50} -Wert gemessen. Alternativ und/oder zur Bestätigung ist die Vermessung der Teilchengröße der kugelförmig gestalteten organischen Pigmente nach Ausbildung der Zwischenschicht mit einem Elektronenrastermikroskop möglich, wobei die Teilchengröße der organischen Pigmente in der Zwischenschicht in einem Bereich von 0,75 μm bis kleiner 1,5 μm , bevorzugt in einem Bereich von 0,9 μm bis 1,2 μm , liegt. Teilchengrößen unterhalb von 0,75 μm m, liegt. Teilchengrößen unterhalb von 0,75 μm m, liegen 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 empfiehlt sich besonders eine Teilchengröße von kleiner 2 μm , bestimmt als D_{50} -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. Eine weitere geeignete Teilchengrößenverteilung ergibt sich, wenn 88 Gew.-% kleiner 1 μm sind. In Versuchen zeigte es sich als vorteilhaft, wenn das Verhältnis der Teilchengröße des organischen Pigments zur Teilchengröße des anorganischen Pigments in einem Bereich von 1 : 0,38 bis 1 : 1,5 liegt.

[0023] Die Zwischenschicht umfasst ferner ein Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol, Styrol-Butadien-Latex, Stärke, Carboxy-Methyl-Cellulose, Cellulosederivate, wobei besonders Styrol-Butadien-Latex bevorzugt ist. Bei Bindemittelmischungen besteht der Bindemittelanteil in der Zwischenschicht bevorzugt zu 69 bis 76 Gew.-% aus Styrol-Butadien-Latex.

[0024] Ergänzend sei angemerkt, dass eine zwischen Substratschicht und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht positionierte Zwischenschicht einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratschichtoberfläche leisten kann, womit sich die Masse an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Zum Auftrag der Zwischenschicht bieten sich insofern bevorzugt egalisierende Auftragswerke wie beispielsweise Rollraket und Streichmesser bzw. -klinge an.

[0025] Besonders vorteilhaft wirkt sich die Ausbildung der Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 5 g/m^2 bis 20 g/m^2 und noch besser zwischen 7 g/m^2 und 10 g/m^2 aus.

[0026] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht

kann grundsätzlich alle bekannten Farbbildner sowie dazu im einzelnen passende Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Besonders bevorzugt sind als Farbbildner

- 6'-(dipentylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one sowie
- Spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one-6'-(diethylamino)-3'-methyl-2'-(3-tolylamino) und solche, ausgewählt aus der Gruppe der Fluoranverbindungen, wie insbesondere
- 3-(Ethylisoamylamino)-6-methyl-7-anilinoftuoran und
- 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinoftuoran, und dazu im einzelnen passende organische Farbakzeptoren, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend
- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan,
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,
- 4,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-oxyphenyl)-harnstoff,
- 2,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,
- N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]acetamid,

freilich ohne auf die genannten Farbakzeptoren beschränkt zu sein. Für die Farbbildner 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.

[0027] Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial enthält in seiner Schutzschicht mindestens einen Polyvinylalkohol und ein Vernetzungshilfsmittel. Der Polyvinylalkohol der Schutzschicht ist mit Carboxyl- oder Silanolgruppen modifiziert. Eine solche Schutzschicht besitzt eine hohe Affinität gegenüber der im Offset-Druckprozeß eingesetzten, bevorzugt UVvernetzenden Druckfarbe, was entscheidend mithilft, die Forderung nach einer verbesserten Bedruckbarkeit innerhalb des Offset-Drucks zu erfüllen. Es ist weiterhin vorstellbar, Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanolmodifizierter Polyvinylalkohole einzusetzen.

[0028] Als Vernetzungshilfsmittel in der Schutzschicht bieten sich insbesondere solche an, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzungshilfsmittel sind möglich.

[0029] Innerhalb der Schutzschicht liegt das Verhältnis der Gew.-% des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungshilfsmittel in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1 und bevorzugt in einem Bereich von 12 : 1 bis 7 : 1. Es

kann gesagt werden, dass sich dabei ein Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungshilfsmittel von 100 Volumenteile zu 15 bis 30 Volumenteile bewährt hat.

[0030] Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Schutzschicht zusätzlich ein anorganisches Pigment enthält. Dabei empfiehlt es sich besonders, wenn das anorganische Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Calciumcarbonat, Kaolin oder einer Mischung aus den genannten anorganischen Pigmenten.

[0031] Es ist bevorzugt, die aus wirtschaftlichen Gründen möglichst einlagig auszubildende Schutzschicht mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,5 g/m² bis 6 g/m² und besonders zwischen 1,8 g/m² und 3 g/m² aufzutragen. Als vorteilhaft hat sich eine Glätte der Schutzschicht im Bereich von 500 und bevorzugt von 800 oder noch besser 1.000 Bekk-Sekunden (sec) bis kleiner 3.000 Bekk-sec gezeigt. Insbesondere sind Werte von 1.000 Bekk-sec bis kleiner 2.500 Bekk-sec und ganz besonders bevorzugt von 1.200 Bekk-sec bis 2.000 Bekk-sec geeignet.

[0032] Der Glanz der Schutzschicht wird maßgeblich durch die Art der Glättung und der die Friktion im Glättwerk und Kalandrier beeinflussenden Walzenoberflächen und deren Materialien bestimmt. Insbesondere wegen bestehender Marktanforderungen liegt ein bevorzugter Bereich zwischen 30 % und 50 %, und ganz besonders bevorzugt zwischen 40 % und 48 %, gemessen nach Tappi 450 oder ISO 2813 bei einem Reflexionswinkel von 75°. Ein weiterer bevorzugter Bereich liegt zwischen 10 % und 15 %, bestimmt nach gleichen Vorschriften und Parametern.

[0033] Eine besonders gute Bedruckbarkeit für das Offset-Druckverfahren liegt vor, wenn die Schutzschicht des neuen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials einen möglichst geringen polaren Anteil der als Summe aus dispersem und polarem Anteil zu bestimmenden Oberflächenspannung aufweist. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgt dabei nach Owens Wendt 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. Ein geeigneter Bereich für die Messwerte des polaren Anteil der Oberflächenspannung liegt oberhalb von Null und unterhalb von 15 mN/m (Milli-Newton pro Meter). Besonders bevorzugt ist ein polarer Anteil der Oberflächenspannung kleiner 10 mN/m.

[0034] Als Substratschicht wird Papier und ganz besonders ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier bevorzugt, ohne dass die Erfindung auf eine solche Substratschicht beschränkt ist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder Streichvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als Substratschicht möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschlie-

ßenden Charakter aufweist.

[0035] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist in einer besonderen Ausführungsform eine Rückseitenbeschichtung auf, die auf der Substratschichtseite aufgetragen ist, die der mit der Schichtenfolge mindestens aus Zwischenschicht, wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht 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 g/m² bis 3 g/m² und besonders zwischen 1,5 g/m² und 2,5 g/m² als vorteilhaft erwiesen.

[0036] Die Erfindung beansprucht im gleichen Maße die Verwendung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials in all seinen offenbarten Ausführungsformen als Etikett.

[0037] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse und zu Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d. h. auf absolut trockene Gewichtsteile.

[0038] Für die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur Teilchengröße der organischen und anorganischen Pigmente sowie der Farbbildner wurde auf D₅₀-Messungen nach dem Prinzip der Laserbeugung zurückgegriffen, gemessen mit dem HELOS-Gerät der Firma Sympatec GmbH D-38678 Clausthal-Zellerfeld.

[0039] Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurde bei den dieser Schrift zugrundeliegenden Messungen ein Gerät des Typs DSA10 MK2 der Firma KRÜSS GmbH (Hamburg) eingesetzt. Sowohl polarer wie disperser Anteil der Oberflächenspannung einer zu untersuchenden Materialoberfläche, wie beispielsweise die Schutzschicht von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, ergeben sich als Rechenwert aus den optisch erfassten Benetzungswinkeln dreier Flüssigkeiten (hier: Diiodomethan, Ethylenglycol, destilliertes Wasser) mit bekannten Oberflächenspannungswerten.

[0040] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele 1 und 2 näher erläutert werden:

[0041] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substratschicht eine Papierbahn aus einer Mischung aus gebleichtem und gemahlenem Nadelholzsulfatzellstoff und Eukalyptuszellstoff mit einer flächenbezogenen Masse von 63 g/m² unter Zusatz üblicher Beischlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. On-line innerhalb der Papiermaschine wird die Substratschicht frontseitig mittels eines Klingen-Auftragwerkes mit einer Zwischenschicht von 9 g/m² versehen, welche die Substratschicht vollständig abdeckt. Die Zwischenschicht umfasst eine Pigmentmischung aus 30 Gew.-% (atro) organisches Pigment mit einer Teilchengröße (D₅₀) von 1 µm und 70 Gew.-% (atro) calciniertes Kaolin mit einer Teilchengrö-

ße (D_{50}) von $0,9\text{ }\mu\text{m}$ und einer Ölabsorption von $110\text{ cm}^3/100\text{g}$. Das organische Pigment hat einen Glasübergangswert von 105°C . Die Zwischenschicht umfasst ferner eine Bindemittelmischung aus 75 Gew.-% Styrol-Butadien-Latex und 25 Gew.-% Stärke.

[0042] Unter Verwendung eines Rollraket-Auftragwerkes in einer separaten Streichmaschine wird auf die Zwischenschicht eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen mit einem Fluoranfarbbildner und 4-[(4-(1-methyl-ethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol als Farbakzeptor, beide mit einer Teilchengröße von $0,9\text{ }\mu\text{m}$.

[0043] Im gleichen Arbeitsgang wird nach Trocknung der Aufzeichnungsschicht mittels Luftbürste eine die Aufzeichnungsschicht vollständig abdeckende Schutzschicht von 2 g/m^2 aufgetragen mit einem Silanol-modifizierten Polyvinylalkohol und einer Mischung aus einem Epichlorhydrinharz und einem Dialdehyd als Vernetzungshilfsmittel. Das Verhältnis des Silanol-modifizierten Polyvinylalkohols zur Mischung aus den Vernetzungshilfsmitteln beträgt 100 Volumenteile zu 23 Volumenteile. Die Schutzschicht umfasst ferner Aluminiumhydroxid als Pigment.

[0044] Das so im Rahmen des ersten Beispiels hergestellte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist nach seiner Kalandrierung eine Glätte von 1800 Bekk-Sekunden und einen Glanzwert von 40 %, gemessen nach Tappi-Norm 450 oder ISO 2813 bei einem Reflexionswinkel von 75° , auf.

[0045] Ein in einem zweiten Versuch hergestelltes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial weist im Vergleich zu dem Aufzeichnungsmaterial nach vorstehendem Beispiel 1

- eine identische Substratschicht,
- eine variierte Zwischenschicht mit nunmehr 20 Gew.-% (atro) des auch in Beispiel 1 verwendeten organischen Pigments und 80 Gew.-% (atro) des genauso in Beispiel 1 verwendeten anorganischen Pigments, .
- sowie eine abgewandelte Aufzeichnungsschicht, nunmehr mit 3-(Ethylisoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran statt 3-Dibutylamino-6-Methyl-7-anilino-fluoran als Farbstoffvorläufer in Beispiel 1 und mit 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan als Farbakzeptor,

auf: Die mittels Luftbürste mit 2 g/m^2 aufgetragene Schutzschicht weist einen Silanol-modifizierten Polyvinylalkohol und eine Mischung aus Epichlorhydrinharz und Dialdehyd als Vernetzungshilfsmittel auf, wobei im Unterschied zum ersten Beispiel ein Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols in Gew.-% zu der Vernetzungshilfsmittelmischung in Gew.-% von 8,5 : 1 eingestellt wird. Die Glätte beträgt im Fall des zweiten Beispiels nach entsprechender Kalandrierung 1.500 Bekk-Sekunden bei einem Glanz von 12 %, gemessen nach Tappi-Norm 450 oder ISO 2813 bei einem Reflexionswinkel von 75° .

[0046] Bei beiden erfindungsgemäß hergestellten Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Beispiele 1 und 2 liegt der polare Anteil der Oberflächenspannung unterhalb von 10 mN/m , genauer im ersten Beispiel bei $9,57$ und im zweiten Beispiel bei $9,89\text{ mN/m}$.

[0047] Die so hergestellten erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien weisen eine hohe Umweltbeständigkeit und eine überragende Offset-Bedruckbarkeit auf.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Substratschicht, auf das in dieser Reihenfolge folgende Schichten aufgetragen sind:

- ☐ eine pigmentierte Zwischenschicht mit einer Pigmentmischung aus anorganischem Pigment und organischem Hohlpigment, wobei das organische Hohlpigment der pigmentierten Zwischenschicht eine Glasübergangstemperatur größer oder gleich 100°C und eine Teilchengröße (D_{50}) in einem Bereich von $0,75\text{ }\mu\text{m}$ bis kleiner $1,5\text{ }\mu\text{m}$ hat,
- ☐ eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und
- ☐ eine einen mit Carboxyl- oder Silanolgruppen modifizierten Polyvinylalkohol und ein Vernetzungshilfsmittel enthaltende Schutzschicht,

gekennzeichnet durch die Kombination folgender Merkmale

- jede aufgetragene Schicht deckt die Schicht, auf die sie aufgetragen ist, vollständig ab,
- die ursprünglich mit Wasser gefüllten Teilchen des organischen Hohlpigments weisen nach der Trocknung und Glättung der sie enthaltenden pigmentierten Zwischenschicht ihre ursprüngliche kugelförmige Gestalt mit ihrem ursprünglichem Durchmesser auf,
- das Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungsmittel, jeweils in Gew.-% angegeben liegt in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungsmittel, jeweils in Gew.-% angegeben, in einem Bereich von 12: 1 bis 7: 1 liegt.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Pigment eine Glasübergangstemperatur größer oder gleich 105°C hat.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Pigment der Zwischenschicht eine Teilchengröße (D_{50}) in einem Bereich von 0,9 μm bis 1,2 μm hat. 5
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Pigment der Zwischenschicht Teilchen umfasst, die aus nur einem mit einer Wandung umgebenen Hohlraum bestehen. 10
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Pigment der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 $\text{cm}^3/100\text{ g}$, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweist. 15
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Pigment der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 100 $\text{cm}^3/100\text{ g}$, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweist. 20 25
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Pigment der Zwischenschicht ausgewählt ist aus einem oder mehreren der nachfolgend aufgezählten Pigmente: calcinierter Kaolin, Calciumcarbonat, Siliziumdioxid und Kaolin. 30
9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Pigment der Zwischenschicht eine Teilchengröße (D_{50}) kleiner 2 μm aufweist. 35 40
10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der Teilchengröße des organischen Pigments zur Teilchengröße des anorganischen Pigments in einem Bereich von 1 : 0,38 bis 1 : 1,5 liegt. 45
11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pigmentmischung zu 15 bis 50 Gew.-% aus organischem und zu 85 bis 50 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. 50
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht ein oder mehrere der nachfolgend aufgezählten Bindemittel enthält: Polyvinylalkohol, Styrol-Butadien-Latex, Stärke, Carboxy-Methyl-Cellulose, Cellulosederivate. 55
13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel zu 69 bis 76 Gew.-% aus Styrol-Butadien-Latex besteht.
14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vernetzungshilfsmittel der Schutzschicht ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epichlorhydrinharz, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd.
15. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht ein anorganisches Pigment enthält.
16. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Pigment der Schutzschicht ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Calciumkarbonat, Kaolin.
17. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht einen Wert des polaren Anteils der Oberflächenspannung in einem Bereich von 0 bis 15 mN/m aufweist.
18. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Substratschicht aus Papier besteht,
19. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Papier ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier ist.
20. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht eine Glätte in einem Bereich von gleich oder größer 1000 Bekk-Sekunden bis kleiner 3000 Bekk-Sekunden aufweist.
21. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht einen Glanzwert in einem Bereich von 30 % bis 50 % gemessen nach Tappi 450 oder ISO 2813 (Reflexionswinkel 75°) aufweist.
22. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht einen Glanzwert

in einem Bereich von 10 % bis 15 % gemessen nach Tappi 450 oder ISO 2813 (Reflexionswinkel 75°) aufweist.

23. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 22 als Ticket.

Claims

1. Heat-sensitive recording material having a substrate layer, to which material the following layers have been applied in the following sequence:

- ☐ a pigmented intermediate layer comprising a pigment mixture of inorganic pigment and organic void-containing pigment, wherein the organic void-containing pigment of the pigmented intermediate layer has a glass transition temperature greater than or equal to 100°C and a particle size (D_{50}) in a range from 0.75 μm to below 1.5 μm ,
- ☐ a heat-sensitive recording layer comprising colour formers and colour acceptors, and
- ☐ a protective layer comprising a polyvinyl alcohol modified with carboxyl groups or with silanol groups, and a crosslinking aid,

characterised by the combination of the following features

- each layer applied covers completely the layer to which it is applied,
- the particles of the organic void-containing pigment, which are originally filled with water, exhibit their original spherical shape with their original diameter after the pigmented intermediate layer containing them has been dried and smoothed,
- the ratio of the modified polyvinyl alcohol to the crosslinking agent, in each case in % by weight, is in a range from 20:1 to 5:1.

2. Heat-sensitive recording material according to claim 1, **characterised in that** the ratio of the modified polyvinyl alcohol to the crosslinking agent, in each case in % by weight, is in a range from 12:1 to 7:1.
3. Heat-sensitive recording material according to either claim 1 or claim 2, **characterised in that** the organic pigment has a glass transition temperature greater than or equal to 105°C.
4. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the organic pigment of the intermediate layer has a particle size (D_{50}) in a range from 0.9 μm to 1.2 μm .

5. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the organic pigment of the intermediate layer comprises particles that consist of only a void surrounded by a wall.

6. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the inorganic pigment of the intermediate layer has an oil absorption of at least 80 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, determined in accordance with Japanese standard JIS K 5101.

7. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the inorganic pigment of the intermediate layer has an oil absorption of at least 100 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, determined in accordance with Japanese standard JIS K 5101.

8. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the inorganic pigment of the intermediate layer is selected from one or more of the pigments listed below: calcined kaolin, calcium carbonate, silicon dioxide and kaolin.

9. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the inorganic pigment of the intermediate layer has a particle size (D_{50}) less than 2 μm .

10. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the ratio of the particle size of the organic pigment to the particle size of the inorganic pigment is in a range from 1:0.38 to 1:1.5.

11. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** the pigment mixture comprises from 15 to 50 % by weight organic pigment and from 85 to 50 % by weight inorganic pigment.

12. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** the intermediate layer comprises one or more of the binders listed below: polyvinyl alcohol, styrene-butadiene latex, starch, carboxymethylcellulose, cellulose derivatives.

13. Heat-sensitive recording material according to claim 12, **characterised in that** the binder comprises from 69 to 76 % by weight styrene-butadiene latex.

14. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 13, **characterised in that** the crosslinking aid of the protective layer is selected from the group comprising boric acid, polyamine, epoxy resin, dialdehyde, formaldehyde oligomers,

epichlorohydrin resin, dimethylurea, melamine formaldehyde.

15. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 14, **characterised in that** the protective layer comprises an inorganic pigment. 5
16. Heat-sensitive recording material according to claim 15, **characterised in that** the inorganic pigment of the protective layer is selected from the group comprising silicon dioxide, aluminium hydroxide, calcium carbonate, kaolin. 10
17. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 16, **characterised in that** the protective layer has a value of the polar component of the surface tension in a range from 0 to 15 mN/m. 15
18. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 17, **characterised in that** the substrate layer is made of paper. 20
19. Heat-sensitive recording material according to claim 18, **characterised in that** the paper is a coating base paper that has not undergone surface treatment. 25
20. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 19, **characterised in that** the protective layer has a smoothness in a range from equal to or greater than 1000 Bekk seconds to below 3000 Bekk seconds. 30
21. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 20, **characterised in that** the protective layer has a gloss value in a range from 30% to 50%, measured in accordance with Tappi 450 or ISO 2813 (angle of reflection 75°). 35
22. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 20, **characterised in that** the protective layer has a gloss value in a range from 10% to 15%, measured in accordance with Tappi 450 or ISO 2813 (angle of reflection 75°). 40
23. Use of a heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 22 as a ticket. 45

Revendications 50

1. Matériau d'enregistrement thermosensible ayant une couche de substrat, sur laquelle on a appliqué des couches dans l'ordre suivant : 55
 - une couche intermédiaire pigmentée avec un mélange de pigments formé d'un pigment inorganique et d'un pigment creux organique,

- le pigment creux organique de la couche intermédiaire pigmentée ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 100 °C et une taille particulière (D_{50}) dans une plage de 0,75 μm à moins de 1,5 μm ,
- une couche d'enregistrement thermosensible contenant des agents chromogènes et des accepteurs de couleur et
- une couche protectrice contenant un alcool polyvinylique modifié par des groupements carboxyle ou silanol et un adjuvant de réticulation,

caractérisé par la combinaison des caractéristiques suivantes :

- chaque couche appliquée recouvre complètement la couche sur laquelle elle a été appliquée,
- les particules du pigment creux organique, initialement remplies d'eau, présentent leur forme sphérique initiale avec leur diamètre initial après séchage et lissage de la couche intermédiaire pigmentée qui les contient,
- le rapport de l'alcool polyvinylique modifié à l'agent de réticulation, indiqué respectivement en % en poids, se situe dans une plage de 20:1 à 5:1.

2. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport de l'alcool polyvinylique modifié à l'agent de réticulation, indiqué respectivement en % en poids, se situe dans une plage de 12:1 à 7:1.
3. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le pigment organique a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 105 °C.
4. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le pigment organique de la couche intermédiaire a une taille particulière (D_{50}) dans une plage de 0,9 μm à 1,2 μm .
5. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le pigment organique de la couche intermédiaire comprend des particules qui sont constituées uniquement d'un espace creux entouré d'une paroi.
6. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le pigment inorganique de la couche intermédiaire présente une absorption d'huile d'au moins 80 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, déterminée selon la norme japonaise JIS K 5101.

7. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le pigment inorganique de la couche intermédiaire présente une absorption d'huile d'au moins 100 cm³/100 g, déterminée selon la norme japonaise JIS K 5101.
8. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** l'on choisit le pigment inorganique de la couche intermédiaire parmi un ou plusieurs des pigments mentionnés ci-après : kaolin calciné, carbonate de calcium, dioxyde de silicium et kaolin.
9. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le pigment inorganique de la couche intermédiaire présente une taille particulière (D₅₀) inférieure à 2 µm.
10. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le rapport de la taille particulière du pigment organique à celle du pigment inorganique se situe dans une plage de 1:0,38 à 1:1,5.
11. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le mélange de pigments est constitué de pigment organique à raison de 15 à 50 % en poids et de pigment inorganique à raison de 85 à 50 % en poids.
12. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire contient un ou plusieurs des agents liants mentionnés ci-après : l'alcool polyvinylique, le latex de styrène-butadiène, l'amidon, la carboxyméthylcellulose et des dérivés de cellulose.
13. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'agent liant est constitué de latex de styrène-butadiène pour 69 à 76 % en poids.
14. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'adjuvant de réticulation de la couche protectrice est choisi dans le groupe comprenant l'acide borique, une polyamine, une résine époxy, un dialdéhyde, des oligomères de formaldéhyde, une résine épichlorhydrine, la diméthylurée et la mélamineformaldéhyde.
15. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** la couche protectrice contient un pigment inorganique.
16. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le pigment inorganique de la couche protectrice est choisi dans le groupe comprenant le dioxyde de silicium, l'hydroxyde d'aluminium, le carbonate de calcium et le kaolin.
17. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce que** la couche protectrice présente une valeur de la fraction polaire de la tension de surface dans une plage de 0 à 15 mN/m.
18. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** la couche de substrat est constituée de papier.
19. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** le papier est un papier support de couchage brut non traité en surface.
20. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que** la couche protectrice présente un lissage Bekk dans une plage supérieure ou égale à 1000 secondes Bekk à moins de 3000 secondes Bekk.
21. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** la couche protectrice présente une valeur de brillance dans une plage de 30 % à 50 %, mesurée selon la norme Tappi 450 ou ISO 2813 (angle de réflexion de 75 °).
22. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** la couche protectrice présente une valeur de brillance dans une plage de 10 % à 15 %, mesurée selon la norme Tappi 450 ou ISO 2813 (angle de réflexion de 75 °).
23. Utilisation d'un matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 sous la forme d'un ticket.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10108982 A [0002]
- EP 0341715 A [0003]
- EP 1243437 A [0004]
- EP 1174278 A [0005]
- EP 1134089 A [0006]
- EP 0570186 A [0007]
- EP 1208994 A [0008] [0010]
- DE 3901234 A [0008] [0009]
- US 5919729 A [0010]
- US 4929590 A [0011]
- DE 19748258 A [0035]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **D.K. OWENS ; R.C. WENDT.** Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol. 13, 1741-1747 [0033]