



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**07.05.2008 Patentblatt 2008/19**

(51) Int Cl.:  
**B41M 5/337 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **06022779.0**

(22) Anmeldetag: **02.11.2006**

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

(71) Anmelder: **Rütgers Chemicals GmbH**  
**47138 Duisburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Hillner, Knut**  
**59379 Selm (DE)**

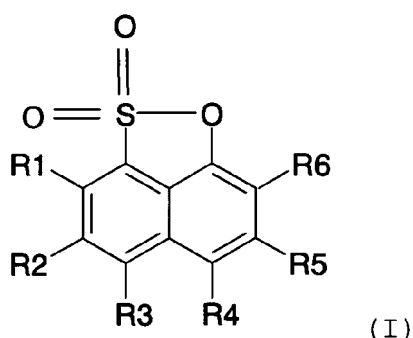
- **Müller, Peter**  
**49808 Lingen (DE)**
- **Thomsen, Sven-Arne**  
**45276 Essen (DE)**
- **Pingen-Giezek, Britta**  
**46539 Dinslaken (DE)**
- **Ziemer, Wolfgang**  
**40699 Erkrath (DE)**

(74) Vertreter: **Schaad, Balass, Menzl & Partner AG**  
**Dufourstrasse 101**  
**Postfach**  
**8034 Zürich (CH)**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium enthaltend ein Substrat und eine auf dem Substrat aufgebrachte wärmeempfindliche Beschichtung, die eine Kombination aus Farbbildner, Farbentwickler und Sensitizer umfasst. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Sensitizer eine Verbindung der Formel I ist,

in der R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine substituierte oder nicht substituierte C1-C18-Alkyl-, C1-C18-Alkenyl-, C1-C18-Oxyalkyl-, C1-C18-Thioalkyl-, C1-C18-Azaalkyl-, C1-C18-Aralkyl-, Cycloalkyl- oder annelierte Aryl-Gruppe, eine Halogen-, Nitro-, Cyano-, Hydroxy- oder Sulfonsäure-Gruppe sind, die wahlweise durch cyclische Strukturen miteinander verbunden sind.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1, die Verwendung einer definierten Verbindung als Sensitizer in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 8 sowie ein Verfahren zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums gemäss Anspruch 10.

**[0002]** Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedien werden für vielerlei Anwendungen eingesetzt. Unter diesen Anwendungsformen sind Thermopapiere von besonderem wirtschaftlichem Interesse. Thermopapiere werden unter anderem für Telefaxgeräte und Thermodrucker wie Ticket-, Quittungs-, Barcode- und Etikettendrucker verwendet.

**[0003]** Im Allgemeinen umfassen wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedien ein Substrat, wie beispielsweise natürliches oder synthetisch hergestelltes Papier oder Kunststoff, mit einer darauf aufgetragenen wärmeempfindlichen (thermosensitiven) Beschichtung. Die wärmeempfindliche Beschichtung umfasst üblicherweise einen Farbbildner (auch als Farbstoffvorläufer oder Leuko-Farbstoff bezeichnet) und einen Farmentwickler, die bei Zufuhr von Wärme miteinander reagieren und dabei den gewünschten Farbstoff bilden. Die reaktionsauslösende Wärme wird dem Aufzeichnungsmedium durch Thermoköpfe, heisse Stempel oder Laser selektiv an jene Stellen zugeführt, an welchen die Bildung des Farbstoffes erwünscht ist.

**[0004]** Verschiedene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedien und Verfahren zu deren Herstellung sind im Stand der Technik beschrieben:

GB-A-2158958 und US-B-4,942,150 offenbaren Verfahren zur Herstellung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmedien, in welchem Mikrokapseln enthaltend einen Farbstoffvorläufer und ein organisches Lösungsmittel mit einem Farmentwickler gemischt werden und die Mischung auf einen Träger aufgetragen wird. Die Farbreaktion wird durch wärmeinduzierte Permeation der Farbreaktanden durch die Kapselwand ausgelöst.

EP-B-1160094 offenbart ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, in welchem der Leuko-Farbstoff entweder in Form fester Harzpartikel vorliegt oder in Mikrokapseln zusammen mit einem hydrophoben Lösungsmittel enthalten ist. Als Entwickler wird N-p-Toluolsulfonyl-N'-3-(p-toluolsulfonyloxy)phenylharnstoff verwendet.

Zudem wurde vorgeschlagen, in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedien sogenannte Sensibilisatoren (oder "Sensitizer") zu verwenden, d.h. Stoffe, die die Sensibilität der Farbreaktion hervorrufen oder verstärken.

US-B-5,789,135 bezieht sich auf ein licht- und wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial enthaltend einen Träger und eine darauf aufgetragene licht- und wärmeempfindliche Beschichtung. Die Druckschrift schlägt die Verwendung von freie Radikale freisetzenden Verbindungen vor, die in Kombination mit einem Sensitizer die Sensibilität verstärken.

DE-C-3242262 bezieht sich auf ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial enthaltend einen Elektronen abgebenden farblosen Farbstoff, eine Elektronen aufnehmende Verbindung und ein Naphthalinderivat als Sensibilisator.

US-B-6,583,086 offenbart ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium enthaltend einen Farbstoffvorläufer, eine Diphenylsulfon-Verbindung als Farmentwickler und eine eine Aminosulfonylgruppe aufweisende Verbindung als Sensitizer.

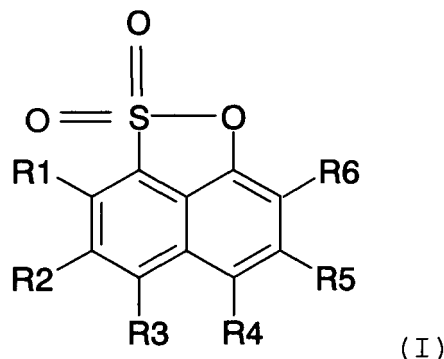
**[0005]** DE-A-102004004204 offenbart ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die einen Sensibilisator, ein Pigment, ein Bindemittel, einen Farbbildner sowie als Farbbildner eine Bis(hydroxyphenyl)- und eine Harnstoffurethan-Verbindung enthält.

**[0006]** Ein in den oben genannten Druckschriften DE-C-3242262, US-B-6,583,086 und GB-A-2158958 angesprochenes Problem betrifft die bei gebräuchlichen Aufzeichnungsmedien oft beobachtete beschränkte Lagerfähigkeit und die relativ hohe Empfindlichkeit gegenüber Umwelteinflüssen. Diese führen insbesondere bei einer Lagerung in warmer Umgebung und bei Einstrahlung von UV-Licht zu unerwünschten Verfärbungen des Aufzeichnungsmediums, wobei die angestrebte Hintergrundweisse beeinträchtigt wird.

**[0007]** Ein weiteres bei gebräuchlichen Aufzeichnungsmedien beobachtetes Problem liegt in der mangelnden Verträglichkeit der einzelnen Komponenten der wärmeempfindlichen Beschichtung, da diese die Herstellung des Aufzeichnungsmedium erschwert.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium, insbesondere ein Thermopapier, zur Verfügung zu stellen, das lagerbeständig und gegenüber Umwelteinflüssen relativ unempfindlich ist und das einfach hergestellt werden kann und bei höheren Temperaturen einsetzbar ist.

**[0009]** Gemäss Anspruch 1 wird dieses Ziel erreicht durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium enthaltend ein Substrat und eine auf dem Substrat aufgebrachte wärmeempfindliche Beschichtung, die eine Kombination aus Farbbildner, Farbentwickler und Sensitizer umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensitizer eine Verbindung der Formel I ist,



in der R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine substituierte oder nicht substituierte C1-C18-Alkyl-, C1-C18-Alkenyl-, C1-C18-Oxyalkyl-, C1-C18-Thioalkyl-, C1-C18-Azaalkyl-, C1-C18-Aralkyl-, Cycloalkyl- oder annelierte Aryl-Gruppe, eine Halogen-, Nitro-, Cyano-, Hydroxy- oder Sulfonsäure-Gruppe sind, die wahlweise durch cyclische Strukturen miteinander verbunden sind.

**[0010]** Im Allgemeinen sind R1, R2, R3, R4, R5 und R6 der Verbindung der Formel I Wasserstoff. Diese Verbindung wird als 1,8-Naphthosulton bezeichnet. 1,8-Naphthosulton weist ein Molekulargewicht von 206.1 g/mol und einen scharf definierten Schmelzpunkt von 154°C auf. Es ist aprotisch und liegt bei Raumtemperatur in Form farbloser feiner Kristalle vor. 1,8-Naphthosulton kann einfach und ökonomisch aus Grundchemikalien der Farbindustrie hergestellt werden.

**[0011]** Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmedium weist eine überaus hohe Lagerbeständigkeit auf und ist gegenüber Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit, Hitze und UV-Strahlung unempfindlich. Es kann somit über längere Zeit unter unterschiedlichsten Bedingungen ohne negativen Konsequenzen gelagert werden.

**[0012]** Der Schmelzpunkt der als Sensitizer verwendeten Verbindung der Formel I liegt bei über 140°C und somit wesentlich höher als bei gebräuchlichen Sensitizern, die im Allgemeinen einen Schmelzpunkt von höchstens 130°C aufweisen. Beispielhaft für gebräuchliche Sensitizer seien Benzyl-2-naphthylether (BNE) und 1,2-Di-(3-methylphenoxy)ethan genannt. BNE weist einen Schmelzpunkt von 102°C und 1,2-Di-(3-methylphenoxy)ethan weist einen Schmelzpunkt von 120°C auf.

**[0013]** Nebst seiner Unempfindlichkeit gegenüber Umwelteinflüssen und seiner Lagerbeständigkeit zeigt das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmedium auch eine hohe Beständigkeit gegenüber Weichmachern und fettigen oder öligen Substanzen.

**[0014]** Die Verbindung der Formel I weist überdies eine sehr hohe Lösekraft auf. Unter der selektiven Zufuhr von Wärme kann die Verbindung der Formel I an vordefinierten Stellen auf dem Aufzeichnungsmedium zum Schmelzen gebracht werden, worauf sie durch ihre Lösekraft sowohl den Farbbildner als auch den Farbentwickler löst und die chemische Reaktion zum gewünschten Farbstoff ermöglicht. Da eine hohe Lösekraft des Sensitizers im Allgemeinen eine starke Farbreaktion zwischen Farbbildner und Farbentwickler bedeutet, reichen schon relativ geringe Mengen der Verbindung der Formel I aus, um die erwünschte Farbwirkung auf dem Aufzeichnungsmedium zu erzielen. Dies führt unter anderem zu Kostenersparnissen bei der Herstellung des Aufzeichnungsmediums.

**[0015]** Überdies weist die Verbindung der Formel I aufgrund ihrer hohen Polarität gegenüber herkömmlichen Sensitizern erhebliche Vorteile bei der Formulierung und der Dispergierung auf. Insbesondere ist sie mit den polaren Farbentwicklern, Farbbildnern und etwaigen Additiven sehr gut verträglich. Homogene Vermahlungen und Dispersionen lassen sich somit erheblich leichter und effektiver herstellen als mit unpolaren Kohlenwasserstoffen und/oder Ethern.

**[0016]** Zusätzlich zu der genannten Kombination enthaltend die Verbindung der Formel I kann das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmedium mindestens eine weitere Schicht enthaltend einen weiteren Farbbildner, einen weiteren Farbentwickler und einen weiteren Sensitizer umfassen. Diese weitere Schicht kann derart ausgestaltet sein, dass sie eine wärmeinduzierte Farbreaktion hervorruft, die sich von der von der Kombination gemäss Anspruch 1 hervorgerufenen wärmeinduzierten Farbreaktion unterscheidet.

**[0017]** Aufgrund des scharf definierten und hohen Schmelzpunktes der Verbindung der Formel I, der im Allgemeinen weit über dem Schmelzpunkt herkömmlicher Sensitizer liegt, erlaubt es die vorliegende Erfindung somit, ein sogenanntes "Zweischichtthermopapier" oder "Mehrschichtthermopapier" herzustellen, das bei unterschiedlichen Temperaturen (z.B.

bei ca. 100°C und bei 150°C) unterschiedliche Farbreaktionen hervorruft und eine feldangesteuerte, gezielte Beschriftung oder Entwicklung auf definierten Stellen in unterschiedlicher Farbe zulässt.

**[0018]** Beispielsweise kann die erfindungsgemäss als Sensitizer verwendete Verbindung der Formel I in Kombination mit einem Farbbildner und Farbentwickler verwendet werden, die unter Wärmeinduktion eine schwarze Farbreaktion hervorrufen, während die weitere Schicht enthaltend einen weiteren Sensitizer, einen weiteren Farbbildner und einen weiteren Farbentwickler unter Wärmeinduktion eine rote Farbreaktion hervorruft. Da der weitere Sensitizer im Allgemeinen einen tieferen Schmelzpunkt aufweist als die Verbindung der Formel I, ist es durch gezielte Wärmezufuhr möglich, an ausgewählten Stellen auf dem Aufzeichnungsmedium lediglich den tiefer schmelzenden Sensitizer zu verflüssigen und somit die rote Farbreaktion hervorzurufen, während an anderen Stellen sowohl der tiefer schmelzende Sensitizer als auch die Verbindung der Formel I verflüssigt werden kann, wobei an den zweitgenannten Stellen die gebildete schwarze Farbe die rote überdeckt.

**[0019]** Die Verbindung der Formel I liegt bevorzugt in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf des Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Beschichtung vor, bevorzugter in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, am meisten bevorzugt in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%.

**[0020]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wärmeempfindliche Beschichtung ein oder mehrere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Füllstoffen, Bindemitteln, UV-Absorbern, Nuancierfarbstoffen, optischen Aufhellern, Dispergiermitteln und Verdickungsmitteln.

**[0021]** Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedien der vorliegenden Erfindung können in verschiedenartiger Weise hergestellt werden.

**[0022]** Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums beinhaltet die aufeinanderfolgenden Schritte, dass

a) eine Vordispersion enthaltend den Farbbildner, den Farbentwickler und die Verbindung der Formel I in Wasser gebildet wird,

b) die Komponenten in der Vordispersion vermahlen werden, wobei eine Dispersion gebildet wird,

c) die unter b) erhaltene Dispersion mit einer ein Bindemittel enthaltenden Lösung in einem Verhältnis gemischt wird, dass der Anteil an Bindemittel im resultierenden Gemisch 1 bis 15 Gew.% beträgt und

d) das unter c) erhaltene Gemisch auf das Substrat aufgetragen wird.

**[0023]** Dabei wird bevorzugt, dass die Komponenten der Vordispersion auf eine Korngrösse von höchstens 4 µm, vorzugsweise höchstens 2,5 µm, vermahlen werden.

**[0024]** Alternativ zum oben beschriebenen Verfahren kann das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmedium auch durch ein Verfahren hergestellt werden, in dem die dispergierten Komponenten mikroverkapselt werden. Das Konzept der Mikroverkapselung ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in GB-A-2158958 und US-B-4,942,150 beschrieben.

**[0025]** Geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise wasserlösliche Polymerverbindungen wie Polyvinylalkohole, Carbonsäure-modifizierte Polyvinylalkohole, sulfonierte Polyvinylalkohole, sulfonierte Methylcellulose, sulfonierte Hydroxypropylmethylcellulose oder sulfonierte Hydroxypropylcellulose, anionische Netzmittel wie Naphthalinsulfonate, Polyoxyethylen-alkylether, Schwefelsäureester, Natriumsalze der Dialkylsulfosuccinsäureester, Alkylphosphate oder spezielle Carbonsäurepolymere, nicht-ionische Netzmittel wie Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylensorbinsäureester, Fettsäuremonoglyceride oder Polyethylenglykolfettsäureester, und kationische Netzmittel wie Dicyanamidopolyamine, tertiäre Aminsalze oder quaternäre Ammoniumsalze, wobei Polyvinylalkohole und Carbonsäure-modifizierte Polyvinylalkohole bevorzugt und sulfonierte Polyvinylalkohole, sulfonierte Methylcellulose sowie sulfonierte Hydroxypropylmethylcellulose besonders bevorzugt sind. Die oben genannten Dispergiermittel können einzeln oder in Mischung verwendet werden.

**[0026]** Für das Vermahlen kann beispielsweise eine Perl-, Sand- oder Kugelmühle verwendet werden.

**[0027]** Neben den oben beschriebenen Komponenten kann die wärmeempfindliche Beschichtung der vorliegenden Erfindung anorganische Pigmente und/oder Füllstoffe, wie beispielsweise Kieselerde, Talkum, Kaolin, calciniertes Kaolin, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Titandioxid, Zinkoxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumhydroxid, sowie organische Pigmente, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harz, oder deren Mischungen enthalten, wobei Calciumcarbonat, Siliziumdioxid und Aluminiumhydroxid bevorzugt sind.

**[0028]** Geeignete Bindemittel für die wärmeempfindliche Beschichtung sind beispielsweise wasserlösliche Binder wie Stärken, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren sowie wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere oder Methyl-Acrylat-

Butadien-Copolymere.

**[0029]** Falls erforderlich kann die erfindungsgemässe Aufzeichnungsschicht auch noch weitere übliche Zusatzstoffe enthalten wie UV-Absorber, Nuancierfarbstoffe, optische Aufheller, Verdickungsmittel zur Steuerung der Streichfarbenviskosität und dergleichen.

**[0030]** Für das Auftragen der wärmeempfindlichen Zusammensetzung auf das Substrat kann beispielsweise eine konventionelle Messer-, Raket-, Rollraket-, Walzen- oder Vorhang-Streicheinrichtung verwendet werden. Das Auftragsgewicht der trockenen wärmeempfindlichen Beschichtung beträgt im Allgemeinen 1 bis 25 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 1 bis 15 g/m<sup>2</sup>.

## Beispiele

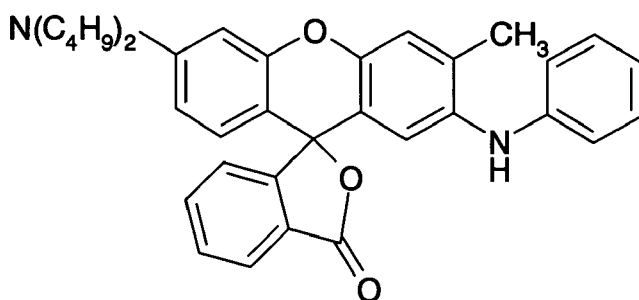
### Herstellung einer thermosensitiven Dispersion

**[0031]** Gemäss dem erfindungsgemässen Beispiel 1 und den Vergleichsbeispielen 2 und 3 werden Dispersionen mit einer Komponentenzusammensetzung gemäss Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1

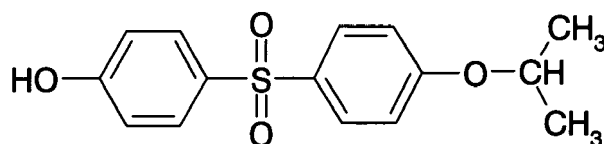
|                                                                         | Beispiel 1 (Erfindung) | Vergleichsbeispiel 2 | Vergleichsbeispiel 3 |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Pergascript® Black T-2R (ODB2) (Farbbildner)/Gew.-Teile                 | 14                     | 14                   | 14                   |
| 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon (D8) (Farbentwickler) /Gew.-Teile | 30                     | 30                   | 30                   |
| 1,8-Naphthosulton (Sensitizer)/Gew.-Teile                               | 28                     | -                    | -                    |
| 1,2-Di-(3-methylphenoxy)ethan (Sensitizer) /Gew.-Teile                  | -                      | 28                   | -                    |
| Benzyl-2-naphthylether (BNE) (Sensitizer) /Gew.-Teile                   | -                      | -                    | 28                   |
| Aluminiumhydroxid (Füllstoff)/Gew.-Teile                                | 25                     | 25                   | 25                   |
| Calciumcarbonat (Füllstoff)/Gew.-Teile                                  | 13                     | 13                   | 13                   |
| Stearinsäure (polares Additiv)/Gew.-Teile                               | 2,4                    | 2,4                  | 2,4                  |
| Zinkstearat (Metallseife; Kationenspender) /Gew.-Teile                  | 13                     | 13                   | 13                   |
| Stearamid (polares Additiv)/Gew.-Teile                                  | 8                      | 8                    | 8                    |
| Mowiol 29-99 PVA (polares Bindemittel) /Gew.-Teile                      | 10                     | 10                   | 10                   |
| Wasser/Gew.-Teile                                                       | 210                    | 210                  | 210                  |
| Wetting Agent Edaplan (Additiv, Benetzungsmittel)/Gew.-Teile            | 2                      | 2                    | 2                    |
| Entschäumer Agitan100 (Additiv, Entschäumer)/ Gew.-Teile                | 0,5                    | 0,5                  | 0,5                  |
| Optischer Aufheller Uvitex® OB (Additiv zur Aufhellung)/ Gew.-Teile     | 0,5                    | 0,5                  | 0,5                  |

**[0032]** Das gemäss Tabelle 1 als Farbbildner verwendete Pergascript® Black T-2R (ODB2) ist eine Verbindung der Formel II



(II)

**[0033]** Die als Farentwickler verwendete Verbindung der Formel III (4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon) ist dem Fachmann unter der Bezeichnung "D8" geläufig.



(III)

Im Spezifischen erfolgt die Herstellung der Dispersion gemäss Tabelle 1 derart, dass vorab die Dispersionen A und B separat hergestellt werden:

#### Dispersion A

**[0034]** In einem Dissolver werden 60 Gewichtsteile Wasser vorgelegt. Vom Wetting Agent Edaplan wird 1 Gewichtsteil und vom Entschäumer Agitan100 sowie vom optischen Aufheller Uvitex® OB werden jeweils 0,25 Gewichtsteile unter Rühren im vorgelegten Wasser aufgelöst. Die Anreibung wird nacheinander unter Rühren mit 13 Gewichtsteilen Calciumcarbonat, 2,4 Gewichtsteilen Stearinsäure, 13 Gewichtsteilen Zinkstearat, 28 Gewichtsteilen Sensitizer (1,8-Naphthosulton für Beispiel 1, 1,2-Di-(3-methylphenoxy)ethan für Beispiel 2 bzw. Benzyl-2-naphthylether (BNE) für Beispiel 3) und 14 Gewichtsteilen des Farbbildners ODB2 versetzt. Der Ansatz wird während 30 Minuten mit hoher Drehzahl und bei einer maximalen Temperatur von 65 bis 70°C dispergiert. Der gesamte Ansatz wird dann in eine Kugelmühle überführt und bei maximal 60 bis 65°C auf eine Kornfeinheit von 0,8 bis 1,1 µm vermahlen.

#### Dispersion B

**[0035]** In einem Dissolver werden 60 Gewichtsteile Wasser vorgelegt. Vom Wetting Agent Edaplan wird 1 Gewichtsteil und vom Entschäumer Agitan100 sowie vom optischen Aufheller Uvitex® OB werden jeweils 0,25 Gewichtsteile unter Rühren im vorgelegten Wasser aufgelöst. Die Anreibung wird nacheinander unter Rühren mit 30 Gewichtsteilen Entwickler D8 (4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon), 25 Gewichtsteilen Aluminiumhydroxid und 8 Gewichtsteilen Stearimid versetzt. Der Ansatz wird während 30 Minuten mit hoher Drehzahl und bei einer maximalen Temperatur von 65 bis 70°C dispergiert. Der gesamte Ansatz wird dann in eine Kugelmühle überführt und bei maximal 60 bis 65°C auf eine Kornfeinheit von 0,8 bis 1,1 µm vermahlen.

**[0036]** Die fertige Dispersion (Dispersionsstreichfarbe) wird erhalten, indem die Dispersion A und die Dispersion B komplett vereint werden, die erhaltene Dispersion mit einer Lösung enthaltend 10 Gewichtsteile Mowiol 29-99 PVA in 90 Gewichtsteilen Wasser versetzt wird und unter intensivem Rühren auf die endgültige, homogene Streichfarbenkonsistenz gebracht wird. Die so erhaltene Dispersionsstreichfarbe kann nach jedem üblichen Beschichtungsverfahren auf das Basispapier für Thermopapiere aufgezogen und getrocknet werden.

#### **Beschichtung des Substrats**

**[0037]** Die Mischung wird mittels eines Spiralrakels per Hand oder mittels eines Labor- oder Technikums-Papiercoater

auf ein Papiersubstrat aufgebracht und für 15 bis 90 Minuten bei einer unter dem Schmelzpunkt des Sensitizers liegenden Temperatur von 35°C bis 120°C getrocknet.

## Prüfung des wärmeempfindlichen Papiers

**[0038]** Die derart hergestellten wärmeempfindlichen Papiere werden darauf einzelnen Prüfungen bezüglich der Lagerbeständigkeit, der Schriftentwicklung, des Erscheinungsbilds der Oberfläche und der Beständigkeit gegenüber Ölen unterzogen.

### 1. Lagerbeständigkeit

**[0039]** Zur Prüfung der Lagerbeständigkeit werden die Papiere folgenden Bedingungen ausgesetzt:

a) Lagerung in einem Büro unter den bei der Arbeit üblichen Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsbedingungen sowie in einem nicht geheizten Raum mit direkter Belüftung von Aussen für natürliche Temperatur- und Luftfeuchtigkeitschwankungen.

b) Lagerung unter einer UV-Sonnenlichtlampe während 12 bis 48 Stunden.

c) Lagerung im Wärmeschränk zur Bestimmung der Wärmestandfestigkeiten bei einer Temperatur von 60° bis 140°C.

### 2. Farbentwicklung

**[0040]** Die thermische Farbentwicklungsprüfung erfolgte bei frischen und bei gelagerten Papieren bei 90°C, 95°C, 100°C, 105°C und 110°C aufsteigend in Intervallen von 5°C bis zu einer Temperatur von 150°C

**[0041]** Während die thermische Farbentwicklung für Vergleichsbeispiel 2 bei ca. 100°C und für Vergleichsbeispiel 3 bei ca. 80°C einsetzte, zeigte das erfindungsgemässe Beispiel 1 bis ca. 130°C sowohl an frischen als auch an gelagerten Papieren keinerlei Farbentwicklung.

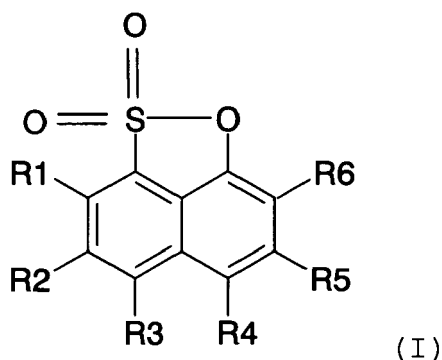
### 3. Erscheinungsbild

**[0042]** Für das Erscheinungsbild der Oberfläche wird das Papier auf Glanz, Glätte und auf das Auftreten von "Blooming" (d.h. das Auswandern der einzelnen Komponenten der getrockneten Dispersion) sowohl rein visuell als auch unter einem Mikroskop untersucht. Jedes der Beispiele 1 bis 3 erfüllte die diesbezüglich gängigen Erfordernisse an ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium.

**[0043]** Für die Prüfung der Beständigkeit des Papiers gegenüber natürlichen Ölen wie Baumwollsaatöl und/oder Speiseöl (Rapsöl/Sonnenblumenöl) sowie auf Diesel und/oder Biodiesel wurde ein ca. 3 cm<sup>3</sup> grosses Wattestück mit 1,5 bis 2 g des entsprechenden Öls getränkt und bei 40°C während 24 Stunden auf das Papier unter Abdeckung mit einem Schutzglas gelegt. Eine Auswertung der gemäss den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Aufzeichnungsmedien zeigte, dass sich keines der Beispiele bei der Ölbehandlung entwickelt hat und dass in keinem der Beispiele die wärmeempfindliche Beschichtung ab- oder aufgelöst wurde. In allen Beispielen 1 bis 3 hat sich das Papier nach der Öl-Exposition noch entwickelt.

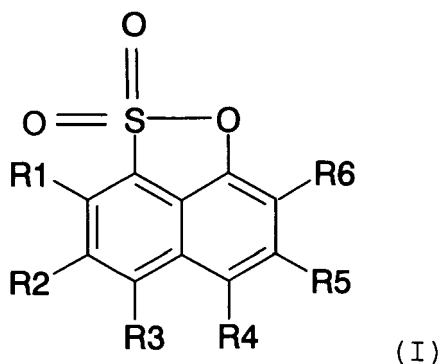
## Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium enthaltend ein Substrat und eine auf dem Substrat aufgebrachte wärmeempfindliche Beschichtung, die eine Kombination aus Farbbildner, Farbentwickler und Sensitizer umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sensitizer eine Verbindung der Formel I ist,



in der R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine substituierte oder nicht substituierte C1-C18-Alkyl-, C1-C18-Alkenyl-, C1-C18-Oxyalkyl-, C1-C18-Thioalkyl-, C1-C18-Azaalkyl-, C1-C18-Aralkyl-, Cycloalkyl- oder annelierte Aryl-Gruppe, eine Halogen-, Nitro-, Cyano-, Hydroxy- oder Sulfonsäure-Gruppe sind, die wahlweise durch cyclische Strukturen miteinander verbunden sind.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Verbindung der Formel I 1 bis 99 Gew.% bezogen auf des Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Beschichtung beträgt.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Verbindung der Formel I 5 bis 50 Gew.% bezogen auf des Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Beschichtung beträgt.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Verbindung der Formel I 10 bis 30 Gew.% bezogen auf des Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Beschichtung beträgt.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Beschichtung weiter ein oder mehrere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Füllstoffen, Bindemitteln, UV-Absorbern, Nuancierfarbstoffen, optischen Aufhellern, Dispergiermitteln und Verdickungsmitteln enthält.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses ein Thermopapier ist.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmedium nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sensitizer 1,8-Naphthosulton ist.
8. Verwendung einer Verbindung der Formel I





als Sensitizer in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmedium, in der R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine substituierte oder nicht substituierte C1-C18-Alkyl-, C1-C18-Alkenyl-, C1-C18-Oxyalkyl-, C1-C18-Thioalkyl-, C1-C18-Azaalkyl-, C1-C18-Aralkyl-, Cycloalkyl- oder annelierte Aryl-Gruppe, eine Halogen-, Nitro-, Cyano-, Hydroxy- oder Sulfonsäure-Gruppe sind, die wahlweise durch cyclische Strukturen miteinander verbunden sind.

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei die Verbindung 1,8-Naphthosulton ist.

10. Verfahren zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmediums nach einem der Ansprüche 1 bis 7 umfassend die aufeinanderfolgenden Schritte, dass

- a) eine Vordispersion enthaltend den Farbbildner, den Farbentwickler und die Verbindung der Formel I in Wasser gebildet wird,
- b) die Komponenten in der Vordispersion vermahlen werden, wobei eine Dispersion gebildet wird,
- c) die unter b) erhaltene Dispersion mit einer ein Bindemittel enthaltenden Lösung in einem Verhältnis gemischt wird, dass der Anteil an Bindemittel im resultierenden Gemisch 1 bis 15 Gew.% beträgt und
- d) das unter c) erhaltene Gemisch auf das Substrat aufgetragen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Komponenten der Vordispersion auf eine Korngröße von höchstens 4  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise höchstens 2,5  $\mu\text{m}$ , vermahlen werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bindemittel enthaltende Lösung unter c) eine Polyvinylalkohollösung in Wasser mit einem Anteil an Polyvinylalkohol von 10 bis 40 Gew.% ist.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 06 02 2779

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                               | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                               | DE 10 2004 004204 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER BIELEFELD GMBH)<br>11. August 2005 (2005-08-11)<br>* Absätze [0001], [0028], [0029];<br>Anspruch 1 * | 1-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | INV.<br>B41M5/337                  |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                               | EP 1 160 094 A (OJI PAPER COMPANY LIMITED)<br>5. Dezember 2001 (2001-12-05)<br>* Absätze [0001], [0043] *<br>* Ansprüche 1,15 *                   | 1-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | B41M                               |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                    |
| Recherchenort<br><b>Den Haag</b>                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                   | Abschlußdatum der Recherche<br><b>7. März 2007</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Prüfer<br><b>Bacon, Alan</b>       |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                    |

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 02 2779

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-03-2007

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patendokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 102004004204 A1                                | 11-08-2005                    | KEINE                             |                               |
| -----                                             |                               |                                   |                               |
| EP 1160094 A                                      | 05-12-2001                    | DE 60100682 D1                    | 09-10-2003                    |
|                                                   |                               | DE 60100682 T2                    | 11-03-2004                    |
|                                                   |                               | US 2002006869 A1                  | 17-01-2002                    |
| -----                                             |                               |                                   |                               |

EPO FORM P0461

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

**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**

- GB 2158958 A [0004] [0006] [0024]
- US 4942150 B [0004] [0024]
- EP 1160094 B [0004]
- US 5789135 B [0004]
- DE 3242262 C [0004] [0006]
- US 6583086 B [0004] [0006]
- DE 102004004204 A [0005]