

(19)



(11)

EP 2 033 800 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

11.03.2009 Patentblatt 2009/11

(51) Int Cl.:

B41M 5/333 (2006.01)(21) Anmeldenummer: **07017264.8**(22) Anmeldetag: **04.09.2007**

(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 MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK RS(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg****GmbH****24941 Flensburg (DE)**

(72) Erfinder:

- **Stork, Gerhard**
24943 Flensburg (DE)

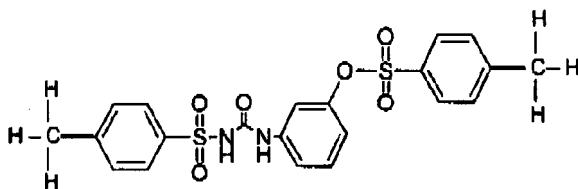
- **Schreiber, Annette**
24354 Kosel (DE)

(74) Vertreter: **Hiller, Volker****Husumer Strasse 12****24941 Flensburg (DE)**(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

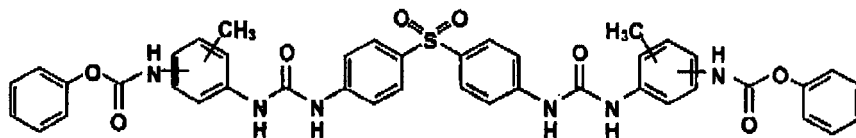
(57) Vorgeschlagen wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Substrat und eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei

■ die Farbbildner ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,

■ die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zwei Farbakzeptoren aufweist, das sind: N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-hamstoff gemäß der folgenden Formel (1):



sowie eine Hamstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2):



■ wobei das auf Gew.-% in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Verhältnis der beiden Farbakzeptoren N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-hamstoff gemäß Formel (1) zu der Hamstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) in einem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1 liegt.

EP 2 033 800 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegenden Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, optional einer auf das Substrat aufgetragenen pigmentierten Zwischenschicht sowie einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Die vorliegende Erfindung betrifft genauso die Verwendung des derart vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Ticket bzw. als Fahrschein.

[0002] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art mit beispielsweise einem Papierbogen, einem Synthesepapierbogen oder einer Kunststoffolie als Substrat sind seit den frühen Jahren chemisch reagierender Aufzeichnungsmaterialien bekannt und erfreuen sich einer ständig wachsenden Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung insbesondere als Ticket für den Ticketausgebenden mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten bei dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die Toner- und Farbkartuschen-freien Drucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr kontrolliert werden brauchen, in großer Zahl aufgestellt werden. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr, bei Bussen und Bahnen genauso wie im Flugverkehr, an Stadion- und Museumskassen sowie bei Parkausweisgebern durchgesetzt.

[0003] Mit dem Ziel, die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien insbesondere in ihrer Verwendung als Tickets hinsichtlich ihrer Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen wie Wärme und Feuchtigkeit zu verbessern, flossen immer wieder Neuerungen in die zugrunde liegende Chemie und die Herstellungstechnik zur Erzeugung solcher Aufzeichnungsmaterialien ein.

[0004] Zur Steigerung der Beständigkeiten ausgebildeter Thermoausdrucke gegenüber Wasser, wässrigen Alkoholösungen und Weichmachern schlägt die DE 10 2004 044 204A1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vor, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht übliche Farbstoffvorläufer sowie die Kombination eines phenolischen Farentwickler und eines Farentwickler auf Hamstoff-Urethan-Basis aufweist.

[0005] Hamstoff-Urethanverbindungen als Entwickler, die zur Steigerung der Druckdichte ausgebildeter Thermoausdrucke auch in Kombination allgemein mit Sulfonylhamstoff verwendet werden können, sind aus der EP 1116 713 A1 genauso wie aus der DE692 04 777 T2 bekannt, ohne dass diesen Schriften ein Hinweis auf die herausragende Wirkung des N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoffs zu entnehmen ist.

[0006] Gegenstand der US2005/0148467A1 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das zur Ausbildung eines irreversiblen Druckbildes mindestens die Komponenten zweier farbbildender Systeme enthält, wobei das eine System vom Chelat-Typ und das andere ein konventionelles Leuko-Farbstoff-System ist. Für einen ersten Entwickler werden eine Vielzahl von Sulfonylharnstoffen, unter anderem auch N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff, genannt, die in einer Ausführungsform in Kombination mit Harnstoff-Urethanverbindungen als zweiten Entwickler kombiniert werden können.

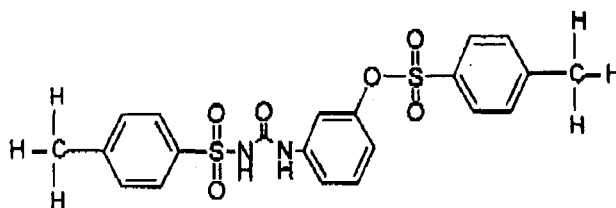
[0007] Nachteilig an den Aufzeichnungsmaterialien entsprechend den oben diskutierten Schriften ist insbesondere im ersten Fall eine zu geringe Weichmacherbeständigkeit, verbunden mit sehr geringer Weiße des Aufzeichnungsmaterials, sowie die viel zu aufwändigen Herstellungsprozesse, die den Gebrauch der Vorschläge im Alltag oft ausschließen.

[0008] Die vorliegende Erfindung hat deshalb die Aufgabe, ein insbesondere als Ticket und/oder als Fahrschein geeignetes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das aufgrund hoher Absatzmengen in einem heftig umkämpften Markt zu geringen Produktionskosten herstellbar sein muss und deshalb über einen einfachen Aufbau zu verfügen hat. Insbesondere soll das neue Aufzeichnungsmaterial keiner zusätzlichen Schutzschicht zur Abdeckung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bedürfen, weil eine solche Schutzschicht zu kostenintensiv sowohl hinsichtlich der dafür notwendigen Rohstoffe wie auch hinsichtlich der dafür notwendigen Maschinen und Prozessenergien ist. Gleichzeitig soll das neue Aufzeichnungsmaterial jedoch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Ethanollösungen, Wasser und Weichmacher aufweisen. Auch werden an das neue Aufzeichnungsmaterial Anforderungen hinsichtlich einer guten Bestempelbarkeit und Entwertbarkeit gestellt, worunter im Sinne der dieser Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe zu verstehen ist, dass aufgestempelte Entwerterzeichen nach ca. 10 Sekunden weder trocken noch genässt vollständig weggewischt werden können.

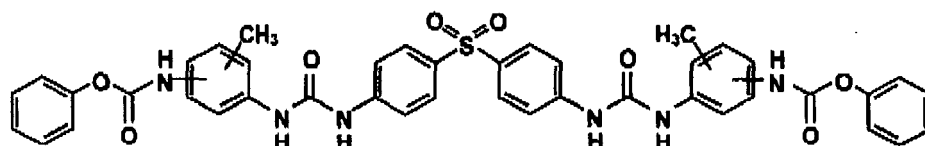
[0009] Die vorgegebene Aufgabe wird gelöst mit einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Substrat und eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei

■ die Farbbildner ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-8-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran,

■ die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zwei Farbakzeptoren aufweist, das sind: N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):



sowie eine Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2):



■ wobei das auf Gew.-% in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Verhältnis der beiden Farbakzeptoren N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) zu der Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) in einem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1 liegt.

[0010] Die vorliegende Erfindung erstreckt sich im gleichen Maße auf die Verwendung eines derart beschriebenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Ticket bzw. als Fahrschein.

[0011] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weist zur Kennzeichnung seiner Empfindlichkeit gegenüber zugeführter Thermoenergie durch einen Thermodruckkopf eine Druckdichte auf, die - ausgeführt mit einem Thermodruckkopf bei einer Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 9 mJ/mm² - bevorzugt in einem Bereich von 0,87 bis 1,07 ODU (= Optical Density Units, gemäß DIN 16536-1, Ausgabe Mai 1997) und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,91 bis 1,03 ODU liegt.

[0012] Zur messtechnischen Erfassung der Druckdichte wird ein schwarz/weiß kariert-gestalteter Thermoprobeausdruck mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 9 mJ/mm² zum Einsatz kommt. Die Druckdichte selbst der schwarz gefärbten Flächen werden mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz), wobei für jeden Messwert die dynamischen Druckdichten an drei Stellen gemessen und aus den drei Einzelwerten das arithmetische Mittel gebildet wird.

[0013] Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist bevorzugte Werte für die prozentuale Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes auf

- in einem Bereich von 91,5% bis 96,5% und bevorzugt in einem Bereich von 92,5% bis 95,5% gegenüber einer 25%-tigen Ethanollösung,
- in einem Bereich von 95,5% bis 99,5% und bevorzugt in einem Bereich von 96,5% bis 99,0% gegenüber Wasser,
- in einem Bereich von 90,5% bis 95,5% und bevorzugt in einem Bereich von 91,5% bis 94,5% gegenüber Weichmacher (TESA®-Grafik-Film 57331).

[0014] Auch für die messtechnische Erfassung der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes werden jeweils schwarz/weiß kariert-gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm² zum Einsatz kommt. Für jede Einzelbestimmung der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes gegenüber Ethanol oder Wasser wird zunächst bei einem Thermoprobeausdruck an drei Stellen die dynamischen Druckdichte der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz). Anschließend erfolgt die jeweilige Behandlung des Thermoprobeausdruckes.

[0015] Diese Behandlung sieht im Falle der prozentualen Beständigkeit gegenüber einer 25%-tigen Ethanollösung das Eintauchen des Thermoprobeausdruckes in ein Ethanolbad (25 Vol.-% Lösung, 23° C) über 20 Minuten vor. Der Ausdruck wird anschließend mit Löschpapier vorsichtig abgetupft und dann über 24 Stunden bei 23° und 50% Luftfeuchte ruhen lassen.

[0016] Im Falle der prozentualen Beständigkeit gegenüber Wasser wird der Thermoprobeausdruck über 20 Minuten in ein Wasserbad (enthionisiertes Wasser, 23° C) gelegt. Abtupfen und ruhen lassen erfolgt anschließend wie bei der

Ethanolbehandlung.

[0017] Nach dem Ruhen lassen erfolgt erneut die Bestimmung der dynamischen Druckdichte an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U. Die jeweiligen Mittelwerte der Messungen vor/nach dem Bad in der Ethanollösung bzw. in Wasser werden gebildet und der Mittelwert nach dem Bad

prozentual bezogen auf den Mittelwert vor dem Bad.
[0018] Für jede Einzelbestimmung der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes gegenüber Weichmacher wird zunächst auf einen mittels Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellten Thermoprobeausdruck ein ca. 10 cm langes Stück TESA®-Grafik-Film 57331 aufgeklebt. Anschließend wird unverzüglich an drei Stellen die dynamischen Druckdichte der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen. Der Ausdruck wird dann über 24 Stunden bei 23° und 50% Luftfeuchte ruhen lassen. Nach dem Ruhen lassen erfolgt erneut die Bestimmung der dynamischen Druckdichte an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U. Die jeweiligen Mittelwerte der Messungen vor/nach dem ruhen lassen werden gebildet und der Mittelwert nach dem ruhen lassen bezogen auf den Mittelwert vor dem ruhen lassen.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mehr als einen Farbbildner aufweist, jeweils ausgesucht aus den oben in Absatz [0009] aufgelisteten Farbbildnern. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann jedoch neben diesen als Farbbildner angegebenen Substanzen weiterhin auch eine oder mehrere der folgenden, im nahen Infrarot-Bereich absorbierenden Verbindungen enthalten:

[0020] 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(diethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis(diethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3,3-Bis[2-(4-dimethylamino-phenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid.

[0021] In zahlreichen Versuchsreihen, die der vorliegenden Schrift zugrunde liegen, zeigte sich, dass das auf Gew.-% in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Verhältnis der beiden Farbakzeptoren N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-hamstoff gemäß Formel (1) zu der Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) zur Erzielung bester Ergebnisse idealerweise in einem ganz besonders bevorzugten Bereich von 5 : 1 bis 2,5 : 1 liegt. Zur Erzielung gewünschter Weißgrade der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist es notwendig, die Harnstoff-Urethan-Verbindungen gemäß Formel (2) vor ihrer Vermischung mit dem anderen Farbakzeptor und/oder mit anderen Komponenten der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf 60° C zu erwärmen und diese Wärmebehandlung 24 Stunden ununterbrochen fortzusetzen.

[0022] Bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, können die beiden Farbakzeptoren der Formel (1) und der Formel (2) bis zu 35 Gew.-%, bevorzugt jedoch einen Anteil in einem Bereich von 25 bis 30 Gew.-% der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmachen. Der Effekt, den die Mischung aus den beiden Farbakzeptoren in ihrer Gesamtheit bewirkt, ist eine Kombination, die sich aus den Eigenheiten der beiden einzelnen Farbakzeptoren ergibt: Während N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) als ein Farbakzeptor nach zahlreichen Einzel- und Kreuzversuchen erkannt wurde, der eine hohe Empfindlichkeit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf Energieeinwirkung erwarten lässt, können Harnstoff-Urethan-Verbindungen gemäß der Formel (2) eher als solche Farbakzeptoren beschrieben werden, bei denen das durch Energieeinwirkung induzierte Druckbild eine hohe Stabilität gegenüber Fälschungsversuchen und Umwelteinflüssen aufweist. Werden beide Farbakzeptoren in einem Mischungsverhältnis in der Aufzeichnungsschicht eingesetzt, wie es von den Erfindern erkannt wurde, ist das Ergebnis ein schnell ansprechendes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das zu wenig Hintergrundvergrauung neigt und ein gegenüber Umwelteinflüssen stabiles Wärme induziertes Druckbild aufweist.

[0023] Die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit bevorzugt auch Sensibilisatoren mit einem Schmelzpunkt idealerweise von 60°C bis 180°C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt von 80°C bis 140°C, enthalten. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise: Benzyl-p-benzoyloxy-benzoat, Stearamid, N-Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzoyloxalat, Benzyl-naphthylether und Diphenylsulfon, wobei Benzyl-naphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Di(phenoxy)-ethan als bevorzugt gelten.

[0024] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können;

auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol in Verbindung mit Acrylat-Copolymere als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich

von 12 bis 21 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0025] Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

[0026] Zur Gewährleistung eines guten Kontrasts zwischen Schriftbild und unbeschrifteter Aufzeichnungsschicht weist die Aufzeichnungsschicht bevorzugt eine Weiße in einem Bereich von 79 bis 85 % bei Verwendung von Licht ohne UV-Anteil und eine Weiße in einem Bereich von 87 bis 93 % bei Verwendung von Licht mit UV-Anteil, gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470, auf, wobei jedoch D65-Licht verwendet wird bei einem Betrachtungswinkel von 8°.

[0027] Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Rollraketelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform ist die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte Beschichtungsmasse wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m² und noch besser zwischen 2,3 und 5,8 g/m².

[0028] Zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ist zweckmäßigerweise eine pigmentierte Zwischenschicht angeordnet. Ist die Zwischenschicht in einer bevorzugten Ausführungsform mit egalisierenden Beschichtungsvorrichtungen aufgetragen, wie sie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Raketelstreichwerke darstellen, kann die Zwischenschicht ferner einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Beschichtungsmasse für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Für die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 12 g/m² bewährt.

[0029] Werden in die zwischen der Aufzeichnungsschicht und Substrat gelegene Zwischenschicht anorganische öl-absorbierende Pigmente eingebunden, können diese Pigmente die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen damit eine noch sichere und schnellere Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung, weshalb eine solche Ausführungsform als bevorzugt gilt.

[0030] Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Pigmente der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g und noch besser von 100 cm³/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweisen. Kalziniertes Kaolin hat sich aufgrund seines großen Absorptionsreservoirs in den Hohlräumen besonders bewährt. Jedoch auch folgende anorganische Pigmente sind als Bestandteile der Zwischenschicht sehr gut geeignet: Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0031] In Versuchen zeigte sich, dass auch die Einbindung von organischen Pigmenten in die pigmentierte Zwischenschicht sehr vorteilhaft sein kann, was damit begründet wird, 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 Wärmereflexionsschicht 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.

[0032] 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 5 bis 30 Gew.-% bzw. besser zu 8 bis 20 Gew.-% aus organischem und zu 95 bis 70 Gew.-% bzw. besser zu 92 bis 80 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0033] Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die pigmentierte Zwischenschicht mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-

Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Im Rahmen von Versuchen mit anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der pigmentierten Zwischenschicht zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-%, eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

[0034] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier und hier speziell ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier bevorzugt in einem Bereich für die flächenbezogene Masse zwischen 45 und 130 g/m² das Substrat, das sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und das im Sinne der Erfindung bevorzugt ist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird dabei insbesondere ein nicht oberflächenbehandeltes, in der Masse geleimtes Streichrohpapier mit einem anorganischem Pigment, insbesondere Kalziumkarbonat, in der Masse als geeignet angesehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

[0035] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d. h. absolut trockene Gewichtsteile.

[0036] Die Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels 2 und der beiden Vergleichsbeispiele 1 und 3 weiter verdeutlicht werden:

[0037] Als Substrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe von 0,6 Gew.-% (atro) Harzleim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 53 g/m² hergestellt. Frontseitig wird eine kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel und neben weiteren Hilfsmitteln Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m² unter Nutzung eines Streichmessers aufgebracht.

[0038] Auf diese pigmentierte Zwischenschicht wird mittels Rollraket-Streicheinrichtung jeweils eine von drei verschiedenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten mit einer jeweiligen flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m² aufgetragen. Die dazu verwendeten wässrigen Streichmassen enthalten die folgenden Komponenten nach den in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezepturen:

- Farbbildner (Fb): 3-dibutylamino-B-methyl-7-Anilino-fluoran,
- Farbakzeptor (Fa) 1: N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff gemäß Formel (1),
- Farbakzeptor (Fa) 2: Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2),
- Sensibilisator (Sb): Benzyl-naphthylether,
- Bindemittel (Bm): Polyvinylalkohol,
- Cobinder (Cb): Acrylat-Copolymere,
- Pigment (Pm): Kalziumkarbonat

Tabelle 1:

Angaben in Gew.-% (atro), bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht	Vergleichsbeispiel 1	Erfindungsgemäßes Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 3
Fb (ODB-2)	9	9	9
Fa 1 (Pergafast® 201, Bezug: CIBA)	25,7	22,4	9,3
Fa 2 (UU, Bezug: Asahi)	2,3	5,6	18,7
Sb (BNE)	20	20	20
Bm (PVA)	7	7	7
Cb	6	6	6
Pm (Kalziumkarbonat)	15	15	15

[0039] Weitere nicht prozentual und bezogen auf das Gesamtgewicht in Gew.-% (atro) angegebene Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind unter anderem Dispergiermittel, Entschäumer, optische Aufheller, Verdicker, Wachse und Vernetzer.

[0040] Bei dem erfindungsgemäßen Beispiel 2 liegt das auf die Gew.-% (atro) bezogene Verhältnis Farbakzeptor (Fa) 1 = N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1): Farbakzeptor (Fa) 2 = Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) innerhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei 4 : 1 und somit inmitten des hier besonders bevorzugten Bereichs. Bei dem Vergleichsbeispiel 1 liegt dieses Verhältnis bei 11 : 1, was bedeutet, das sehr wenig an Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) im Verhältnis zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-axy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingesetzt wird. Bei dem Vergleichsbeispiel 3 liegt dieses Verhältnis bei 1 : 2, was bedeutet, das sehr viel an Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) im Verhältnis zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingesetzt wird.

[0041] Nach Fertigstellung von Mustern wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien gemäß der zwei Vergleichsbeispiele 1 und 3 und des erfindungsgemäßen Beispiels 2 werden zur Bestimmung der dynamischen Druckdichten und der prozentualen Beständigkeiten gegenüber einer 25%-tigen Ethanolösung, gegenüber Wasser und gegenüber Weichmacher - wie weiter oben in der Beschreibung ausführlich beschrieben - schwarz/weiß kariert-gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 9 mJ/mm² (dynamische Druckdichten) bzw. von 16 mJ/mm² (prozentuale Beständigkeiten) zum Einsatz kommt. Die jeweilige Druckdichte selbst der schwarz gefärbten Flächen werden mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensburg, Schweiz) gemessen. Es ergeben sich die folgenden Messwerte lt. Tabelle 2.

Tabelle 2:

	Vergleichs- beispiel 1	Erfindungsgemäßes Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3
dynamische Druckdichte [ODU]	1,09	0,97	0,80
prozentuale Beständigkeit gegen- über einer 25%-tigen EthanolLösung [%]	89	94	95
prozentuale Beständigkeit gegen- über Wasser [%]	97	98	99
prozentuale Beständigkeit gegen- über Weichmacher [%]	76	93	95
Weiß* [%]	81,7	81,1	81,3

* gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470 unter Verwendung von D65-Licht ohne UV-Anteil bei einem Betrachtungswinkel von 8°

[0042] In aufwendigen Marktanalysen zeigt sich, dass wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien gemäß Vergleichsbeispiel 1 als zu wenig lagerbeständig innerhalb von Einsteckhüllen mit Weichmachern, aber auch als zu wenig beständig gegenüber Ethanol angesehen werden, während die dynamische Druckdichte als hervorragend angesehen wird. Auf der anderen Seite wird die dynamische Druckdichte von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gemäß Vergleichsbeispiel 3 als eindeutig zu gering charakterisiert. Einzig wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien gemäß des erfindungsgemäßen Beispiels 2 überzeugen hinsichtlich Empfindlichkeit und Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen. Auch wird eine ausreichend große Bestempelbarkeit und Entwertbarkeit festgestellt.

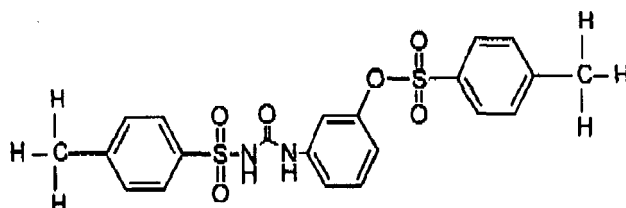
[0043] Das obige erfindungsgemäße Beispiel sowie die beiden Vergleichsbeispiele belegen, dass erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien die an sie gestellten Anforderungen überzeugend erfüllen können.

Patentansprüche

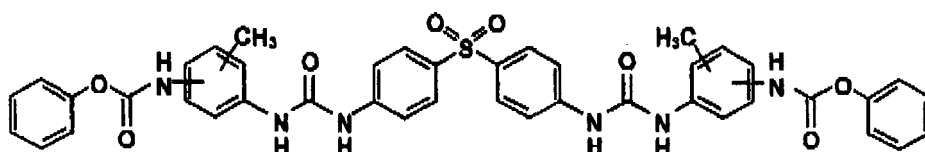
1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat sowie einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass**

■ die Farbbildner ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-di-butylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,

■ die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zwei Farbakzeptoren aufweist, das sind: N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):



sowie eine Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2):



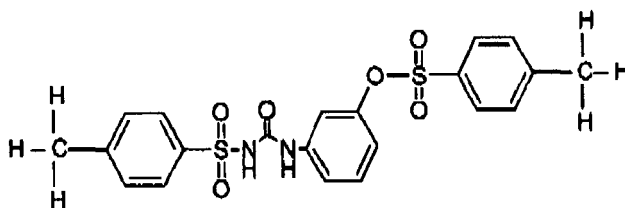
■ wobei das auf Gew.-% in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Verhältnis der beiden Farbakzeptoren N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-hamstoff gemäß Formel (1) zu der Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) in einem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1 liegt.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dynamische Druckdichte eines Thermoprobeausdruckes, ausgeführt mit einem Thermodruckkopf bei einer Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 9 mJ/mm², in einem Bereich von 0,91 bis 1,03 ODU liegt.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die prozentuale Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes, ausgeführt mit einem Thermodruckkopf bei einer Auflösung von 300 dpi,
 - gegenüber einer 25%-tigen Ethanollösung in einem Bereich von 91,5% bis 96,5% liegt,
 - gegenüber Wasser in einem Bereich von 95,5% bis 99,5% liegt,
 - gegenüber Weichmacher (TESP®-Grafik-Film 57331) in einem Bereich von 90,5% bis 95,5% liegt.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht eine Weiße in einem Bereich von 79 bis 85 % bei Verwendung von Licht ohne UV-Anteil, gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470 unter Verwendung von D65-Licht bei einem Betrachtungswinkel von 8°, aufweist.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht eine Weiße in einem Bereich von 87 bis 93 % bei Verwendung von Licht mit UV-Anteil, gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470 unter Verwendung von D65-Licht bei einem Betrachtungswinkel von 8° aufweist.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine pigmentierte Zwischenschicht ausgebildet ist.
7. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit einem Substrat sowie einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als Ticket bzw. als Fahrschein, wobei

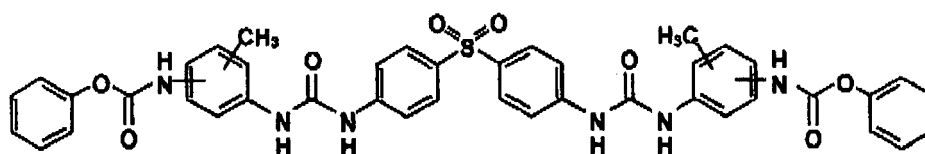
■ die Farbbildner ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-di-butylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran,

■ die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zwei Farbakzeptoren aufweist, das sind: N-(p-toluensulpho-

nyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-hamstoff gemäß der folgenden Formel (1):



sowie eine Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2):



■ wobei das auf Gew.-% in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Verhältnis der beiden Farbakzeptoren N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-hamstoff gemäß Formel (1) zu der Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß Formel (2) in einem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1 liegt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 01 7264

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	US 2005/148467 A1 (J.MAKITALO ET AL.) 7. Juli 2005 (2005-07-07) * Absätze [0024], [0026], [0052], [0058], [0062], [0149]; Ansprüche 1,5 *	1-7	INV. B41M5/333
A,D	EP 0 526 072 A (OJI PAPER COMPANY LIMITED) 3. Februar 1993 (1993-02-03) * Seite 3, Zeile 23 - Zeile 56 * * Seite 5, Zeile 10 - Zeile 26 * * Seite 6, Zeile 14 - Zeile 22 * * Ansprüche 1,3 *	1-7	
A,D	EP 1 116 713 A (ASAHI KASEI K.K.) 18. Juli 2001 (2001-07-18) * Absätze [0017], [0018] * * Verbindungen E-22, E-23, E-24 * * Ansprüche 1,2 *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16. Januar 2008	Prüfer Bacon, Alan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 07 01 7264

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

16-01-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005148467 A1	07-07-2005	AT 366668 T	15-08-2007
		EP 1448397 A1	25-08-2004
		WO 03031194 A1	17-04-2003
		FI 110677 B1	14-03-2003

EP 0526072 A	03-02-1993	DE 69204777 D1	19-10-1995
		DE 69204777 T2	22-02-1996
		US 5246906 A	21-09-1993

EP 1116713 A	18-07-2001	CN 1315938 A	03-10-2001
		WO 0014058 A1	16-03-2000
		JP 3739282 B2	25-01-2006

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

- DE 102004044204 A1 [0004]
- EP 1116713 A1 [0005]
- DE 69204777 T2 [0005]
- US 20050148467 A1 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Optical Density Units*, Mai 1997 [0011]