

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 033 802 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.03.2009 Patentblatt 2009/11

(51) Int Cl.:
B41M 5/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07017657.3**

(22) Anmeldetag: **10.09.2007**

(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, Dr.
24943 Flensburg (DE)**
- Lerius, Karsten
24960 Munkbrarup (DE)**

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

(54) Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Rückseitenbeschichtung

(57) Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird vorgeschlagen mit einem Substrat, einer frontseitig aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und einer Rückseitenbeschichtung, die neben Pigmenten und Bindemittel eine als Vernetzer wirkende

Komponente auf Polyurethanbasis umfasst. Für die neue Rückseitenbeschichtung werden ferner bevorzugte Bereiche des Pigment-Bindemittel-Verhältnisses und des Bindemittel-Vernetzer-Verhältnisses offenbart.

EP 2 033 802 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, das auf seiner ersten Seite mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und auf seiner zweiten Seite eine Rückseitenbeschichtung trägt. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weist mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen Farbakzeptor auf, die unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren.

[0002] Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial der vorstehend angegebenen Art ist aus der DE-C-38 36 660 bekannt. Die Rückseitenbeschichtung kann hier aus wasserlöslichen Hochpolymeren, wie Stärke, Gelatine, Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymer-Hydrolysaten oder Polyvinylalkohol sowie aus wasserunlöslichen Polymeren, wie Latices, gebildet werden. Die Polymere werden dabei allein oder als Mischung verwendet. Mit der bekannten Rückseitenbeschichtung soll verhindert werden, dass bei der Verwendung des bekannten Aufzeichnungsmaterials als Etikett insbesondere Weichmacher, die auf einem mit dem Etikett zu versehenden Blatt vorhanden sind, von der Rückseite aus in die Aufzeichnungsschicht eindringen können und so eine Schwächung bzw. Löschung eines möglichen Schriftbildes bewirken.

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

[0004] Die gewünschte rückseitige Bedruckung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials im Offset- und Flexodruckverfahren ist Grund für die gestellte Aufgabe in der WO 99 / 14056 A1 nach einer Rückseitenbeschichtung, die gegenüber den im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen, insbesondere organischen Lösungsmitteln, sowie gegenüber Weichmachern, Ölen und Fetten eine gute Sperrwirkung aufweist. Zur Lösung weist die Rückseitenbeschichtung des bekannten Aufzeichnungsmaterials eine Mischung auf, die Stärke, ein keine Styrol- oder Vinylacetatkomponenten umfassendes Acrylatcopolymer mit einer Filmbildungstemperatur kleiner 5°C und bevorzugt kleiner 2°C sowie einen alkalischen Katalysator, wie beispielsweise Calciumcarbonat, enthält.

[0005] Gerade aus der zuletzt gewürdigten Schrift ist es also bekannt, die Rückseite von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien als Träger für Offset-Bedruckungen zu nutzen. Die aus dem Stand der Technik bekannten Aufzeichnungsmaterialien haben sich, was die Sperrwirkung gegenüber den hierbei zum Einsatz kommenden Chemikalien betrifft, durchaus bewährt. Sind hingegen hochwertige, pigmenthaltige Rückseitenbeschichtungen beispielsweise zur vollflächigen Darstellung von Vielfarbdrukken gewünscht, mussten in der Vergangenheit teilweise größere Schwierigkeiten beim eigentlichen Druckvorgang mit seinen Anforderungen an die zu bedruckende Oberfläche beobachtet werden, da Ablagerungen auf dem Gummituch eine störungsfreie und somit effektive Bedruckung erschweren. Gegenstand der vorliegenden Aufgabe ist es daher, der Öffentlichkeit ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Rückseitenbeschichtung zur Verfügung zu stellen, die eine Sperrwirkung gegenüber im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen und insbesondere gegenüber organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, Ölen und Fetten aufweist und die gleichzeitig im Offset- und Flexodruckverfahren ohne Probleme gut zu bedrucken ist.

[0006] Das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit frontseitig angeordneter wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht soll bevorzugt

- zum einen als Ticket, für dessen Gestaltung verstärkt Anforderungen nach einer beidseitigen Bedruckung aufgestellt werden,
- und/oder zum anderen als Fahrschein, dessen Ausgestaltung zunehmend mindestens eine hervorragende rückseitige Bedruckbarkeit im Offset- und Flexodruck und frontseitig eine sehr gute Bestempelbarkeit und Entwertbarkeit erfordert,

eingesetzt werden können. Eine gute Bestempelbarkeit und Entwertbarkeit gilt dann als gegeben, wenn aufgestempelte Entwerterzeichen nach ca. 10 Sekunden weder trocken noch genässt vollständig weggewischt werden können.

[0007] Soll, wie hier gegeben, bei der Aufgabenstellung in bevorzugter Weise ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial berücksichtigt werden, das neben der rückseitigen Bedruckbarkeit frontseitig auch eine gute Bestempelbarkeit und Entwertbarkeit aufweist, muss bedacht werden, dass die front- und rückseitigen Beschichtungen eines mittig positionierten Substrates gegenseitig aufeinander Einfluss nehmen. Zur Lösung einer derart gestalteten Aufgabe ist der Fokus der Erfindung nicht nur auf die Rückseite des neuen Aufzeichnungsmaterials, sondern auch auf seine Vorderseite, das bedeutet auf seine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und/oder seine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht zu richten. Aus wirtschaftlichen Überlegungen soll zwar das neue Aufzeich-

nungsmaterial möglichst ohne jede weitere Schutzschichtabdeckung auskommen, jedoch ist alternativ dazu auch ein Aufzeichnungsmaterial denkbar, das mit einer ebenfalls vorgeschlagenen, einfach konstruierten Schutzschicht gegebenenfalls auf einer völlig neuen Aufzeichnungsschicht auskommt.

[0008] Zur Lösung dieser anstehenden Aufgaben wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat vorgeschlagen,

- das auf seiner ersten Seite mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor trägt, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- und das auf seiner zweiten Seite eine pigmenthaltige Rückseitenbeschichtung trägt,
- wobei die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis enthält.

[0009] Die Erfinder erkannten, dass die beobachteten Druckprobleme auf den Rückseiten der bekannten Aufzeichnungsmaterialien mit einer zu geringen Wasserresistenz der zu bedruckenden Oberflächen einhergeht. Kommt es dann während des Druckprozesses im Offset-Verfahren zunächst zu einer Kontaktierung der zu bedruckenden Oberflächen mit dem feuchten Gummituch und anschließend zu einem schnellen, abrupten Abziehen des Gummituchs von diesen Druckoberflächen, was insbesondere bei schnell laufenden, modernen Druckmaschinen gegeben ist, wirken höchste Adhäsionskräfte auf diese Druckoberflächen, also auf jene Rückseiten der bekannten Aufzeichnungsmaterialien. Lose bzw. angelöste Teile der Rückseitenbeschichtungen können so auf den Gummitochern der Qffset-Druckwerke ablegen. Nach dem Erkennen dieser - vereinfacht dargestellten - Zusammenhänge wurden verschiedene, als Vernetzer wirkende Komponenten getestet, ohne dass die Mindestanforderungen an eine solche Komponente, nämlich

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

von den zunächst getesteten und bekannten Komponenten erfüllt werden konnten. Gerade die beiden letzten Punkte sind dabei von elementarer Wichtigkeit, was die Handhabbarkeit in der produktionstechnischen Umsetzung einer Streichfarbe angeht: die Streichfarbe muss problemlos zusammengemischt und zum Streichwerk gefördert werden können, muss einheitlich ohne Aufbau von Verkrustungs- und Schmutznestern mit dem Streichwerk verarbeitbar sein und darf nicht schon während der Misch- und Verarbeitungsphase anfangen, auszuhärten. Die nun erfindungsgemäß gefundenen Komponenten auf Polyurethanbasis konnten überzeugen und helfen, eine Rückseitenbeschichtung für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien zur Verfügung zu stellen, die den vollen an sie gestellten Anforderungskatalog erfüllt, wobei die derart ausgebildete Rückseitenbeschichtung insbesondere eine hervorragende Bedruckbarkeit im Offset- und Flexodruck aufweist.

[0010] Neben den drei oben aufgelisteten Mindestanforderungen an eine als Vernetzer wirkende Komponente war es den Erfindern, auch mit Blick auf die Notwendigkeit, eine möglichst große Flexibilität im Produktionsprozess von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zu gewährleisten, wichtig, dass diese Komponente hilft, eine Streichfarbe für die Rückseitenbeschichtung auszubilden, die über einen vergleichsweise langen Zeitraum stabil ist, was bedeutet, dass sie nicht übermäßig bakteriell befallen wird und/oder eindickt. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist eine Rückseitenbeschichtung aus einer Streichfarbe auf, die vor ihrem Auftrag über $5\frac{1}{2}$ Tage bei mäßigem Rühren lagerungsstabil ist und dabei auch nicht beginnt, auszuhärten. Bei der nunmehr vorgeschlagenen, als Vernetzer wirkenden Komponente war es den Erfindern zudem wichtig, dass die Komponente keine größeren Auswirkungen auf den pH-Wert der Streichfarbe hat, da eine solche Änderung des pH-Wertes stets, gegebenenfalls nicht gewünschte bzw. nicht planbare Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften des Striches hat. Schließlich ist es ein wichtiger Aspekt für die hier vorgeschlagenen als Vernetzer wirkenden Komponenten, dass sie nicht als Gefahrstoffe einzuordnen sind, was ihre Handhabbarkeit innerhalb des Herstellungsprozesses der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien unkritisch macht und womit von diesen Komponenten allenfalls eine vernachlässigbare Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgeht.

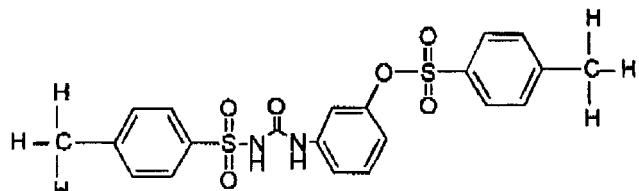
[0011] Als Pigmente in der Rückseitenbeschichtung haben sich insbesondere Calciumcarbonat - bevorzugt mit einer Teilchengröße in einem kolloidalen Bereich von $60\% < 2 \mu\text{m}$ bis $90\% < 2 \mu\text{m}$ - und/oder Magnesiumcarbonat als geeignet erwiesen. Auch die folgenden Pigmente konnten mit positiven Ergebnissen überzeugen:

- natürliches wie kalziniertes Kaolin, bevorzugt im kolloidalen Teilchengrößen-Bereich von 60% bis 90% < 2 µm,
 - Clay, Kieselsäure, Siliziumoxid, letzteres mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 6 bis 10 µm,
 - Aluminiumhydroxid und Böhmit, letzteres mit möglichen mittleren Teilchengrößen bis hin zu 0,5 bis 3 µm, wobei jedoch ganz besonders bevorzugt solche Böhmitprodukte sind, die eine mittlere Teilchengröße in einem Bereich von 10 bis 100 nm aufweisen.
 - sowie in einem besonderen Maße Talkum mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 1 bis 10 µm.
- 10 In zahlreichen, den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchen wurden auch Mischungen insbesondere der hier genannten Pigmente erfolgreich eingesetzt.
- [0012] Neben den Pigmenten und der vernetzend wirkenden Komponente auf Polyurethanbasis, wobei hier bevorzugt ein anionisches Polyurethan in wässriger Lösung (beispielsweise Eka SP AP 29, Eka Chemicals AB, 32301 Düren) ist, umfasst die Rückseitenbeschichtung Bindemittel und hier insbesondere Stärke, Styrolbutadienlatex und gegebenenfalls 15 Carboxy-Methyl-Cellulose. Auch die Mischung verschiedener Bindemittel in mitunter stark divergierenden Mischungsverhältnissen ist möglich und bevorzugt. Ferner sind optische Aufheller, Entschäumer sowie Komponenten zur Viskositätsregelung nach den jeweiligen Erfordernissen übliche Zuschlagstoffe.
- [0013] Es ist bevorzugt, dass die Rückseitenbeschichtung
- 20 ■ zu 75 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 77 bis 85 Gew.-% Pigmente,
 ■ zu 5 bis 25 Gew.-% Bindemittel,
 ■ sowie zu 0,5 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 1,5 bis 3,5 Gew.-% Vernetzer auf Polyurethanbasis enthält.
- 25 Liegt das Bindemittel entsprechend vorherstehender Ausführungen als Mischung vor, weist die Rückseitenbeschichtung bevorzugt zu 1 bis 5 Gew.-% Stärke und dabei besonders bevorzugt Mais-Stärke und zu 4 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu 12 bis 19 Gew.-%, Styrol butadien latex auf.
- [0014] In den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreichen wurde herausgefunden, dass ein Rückseitenstrich mit
- 30 ■ einem Pigment-Bindemittel-Verhältnis von 10:1 bis 2:1 und besser zwischen 7,5:1 bis 3:1 sowie
 ■ einem Bindemittel-Vernetzer-Verhältnis von 20:1 bis 1:1 und besser zwischen 10,5:1 bis 5:1
- die an ihn gestellten Anforderungen besonders gut erfüllt.
- 35 [0015] Besonders positive Ergebnisse lassen sich mit einem Auftragsgewicht für die Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 2 bis 15 g/m² erreichen. Je nach verfügbaren Streichwerken und avisierten Einsatzzwecken des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist einerseits ein Bereich für das Auftragsgewicht der Rückseitenbeschichtung von 2,5 bis 4,5 g/m², andererseits auch ein Bereich von 8,5 bis 12 g/m² ganz besonders bevorzugt. Als zum Auftrag der Rückseitenbeschichtung besonders geeignete Streichwerke kommen insbesondere egalisierende Auftragsvorrichtungen wie Streichmesser- und (Roll-) Rakelstreichwerke sowie Walzenstreichwerke in Betracht, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.
- 40 [0016] Die Erfinder erkannten, dass sich ein besonders hochwertiges Druckbild auf der Rückseite des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gewinnen lässt, wenn die Rückseitenbeschichtung in zwei Lagen ausgebildet ist, von denen die erste, zur Substratschicht hin orientierte Lage als reiner Bindemittel-Pigmentstrich ausgebildet sein kann, während die zweite außen liegende Lage die als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis enthält. In diesem Fall ist es möglich, dass nur eine Lage mit einer egalisierenden Auftragsvorrichtung aufgetragen ist, während sich für die zweite Lage als Auftragsvorrichtung auch Luftbürste und Curtain-Coater anbietet.
- 45 [0017] Hinsichtlich der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erkannten die Erfinder mit Bezug auf die gestellte Aufgabe, dass die Aufzeichnungsschicht zunächst grundsätzlich alle bekannten Farbstoffvorläufer beinhalten kann, wobei auch Kombinationen mehrerer Farbstoffvorläufer möglich sind. Als Farbstoffvorläufer sind insbesondere bevorzugt:
- 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)
- 55 und solche, ausgewählt aus der Gruppe der Fluoranverbindungen, wie insbesondere
- 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran,

- 5
- 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.

[0018] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann genauso auch grundsätzlich alle zu den möglichen wie insbesondere zu den bevorzugt aufgeführten Farbstoffvorläufern im einzelnen passenden Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Bevorzugt weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbakzeptor auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid, N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):

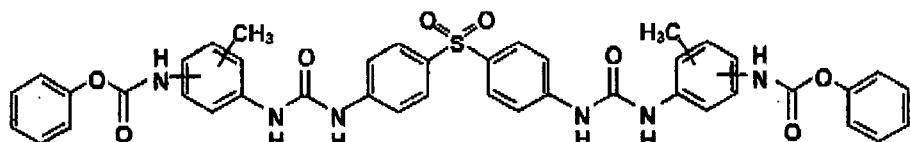
Formel (1)



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

30

Formel (2):



Erste besonders bevorzugte Ausführungsvariante für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht:

[0019] In einer hinsichtlich der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ganz besonders bevorzugten ersten Ausführungsvariante weist diese Aufzeichnungsschicht eine Kombination von zwei speziellen Farbakzeptoren auf, das sind: N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) sowie Harnstoff-Urethan-Verbindungen gemäß Formel (2). Weitere Farbakzeptoren sind in der Aufzeichnungsschicht nicht vorhanden.

[0020] Es zeigte sich in zahlreichen Versuchsreihen, die der vorliegenden Schrift zugrunde liegen, dass 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) zur Erzielung bester Ergebnisse in einem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 3, noch besser in einem Bereich von 1 : 1,25 bis 1 : 2 liegt. Zur Erzielung möglichst hoher 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.

[0021] Bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, können die beiden Farbakzeptoren der Formel (1) und der Formel (2) bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt jedoch einen Anteil in einem Bereich von 25 bis 35 Gew.-% der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmachen. Der Effekt, den die Mischung aus den beiden Farb-akzeptoren

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)-hamstoff 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

5 der Formel (2) eher als solche Farbakzeptoren beschrieben werden, bei denen das durch Energieeinwirkung induzierte Druckbild eine hohe Stabilität insbesondere gegenüber 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, ein gegenüber Umwelteinflüssen stabiles Wärme induziertes Druckbild aufweist und eine gute Bestempelbarkeit 10 und Entwertbarkeit gewährleistet.

[0022] Ganz allgemein und nicht beschrkt auf die erste und/oder zweite besonders bevorzugte Ausfhrungsvariante fr die wrmeempfndliche Aufzeichnungsschicht kann die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemen wrmeempfndlichen Aufzeichnungsmaterials zur Erhhung der thermischen Ansprechempfndlichkeit 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-benzyloxy-benzoat, Stearamid, N-Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzylloxalat, Benzyl-naphthylether, Diphenylsulfon und 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, wobei Benzylnaphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Di(phenoxy)-ethan als bevorzugt gelten.

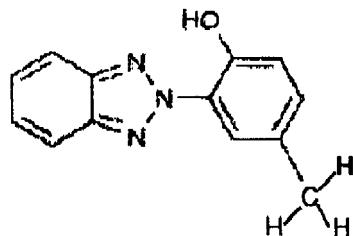
20 Zweite besonders bevorzugte Ausführungsvariante für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht:

[0023] In einer bezogen auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht besonders bevorzugten zweiten Ausführungsvariante weist die Aufzeichnungsschicht als alleinigen Sensibilisator 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol mit der folgenden Formel (3) auf:

25

Formel (3):

30



[0024] In Kombination mit diesem Sensibilisator weist die Aufzeichnungsschicht it. zweiter besonders bevorzugten Ausführungsvariante für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) auf. Dieser Farbakzeptor kann entweder in Kombination mit anderen Farbakzeptoren, bevorzugt jedoch als alleiniger Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden sein.

eingebunden sein.
[0025] Als auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis des Sensibilisators gemäß Formel (3) zum Farbakzeptor gemäß Formel (1) gilt ein Bereich von 5 : 10 bis 9 : 10 als besonders bevorzugt, wobei dieses Verhältnis unabhängig von der Tatsache, ob der Farbakzeptor gemäß Formel (3) allein oder in Kombination eingesetzt ist, einzustellen ist. Bei Realisierung eines derartigen Verhältnisses des Sensibilisators gemäß Formel (3) zum Farbakzeptor gemäß Formel (1) weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht neben einer guten Bedruckung auch eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Licht auf.

[0026] Aus kommerziellen Gründen gilt 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran als der am meisten geeignete Farbstoffvorläufer innerhalb der zweiten besonders bevorzugten Ausführungsvariante, ohne jedoch auf ihn in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein. So können auch die im Absatz [0017] exemplarisch genannten Farbstoffvorläufer einzeln oder in Kombination zueinander in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht it. der auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht bezogenen und hier diskutierten zweiten Ausführungsform eingebunden sein.

[0027] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht gleich welcher auf die Aufzeichnungsschicht bezogenen Ausführungsformen und -Varianten sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-AcrylatCopolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die 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-Copolymer 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.

[0028] Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gleich welcher Ausführungsformen und -varianten weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat und 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 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

[0029] Als bevorzugt gilt, wenn in der Aufzeichnungsschicht unter Einwirkung von Wärme ein permanentes Farb- bzw. Schriftbild ausgebildet werden kann.

[0030] Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gleich welcher Ausführungsformen und -varianten liegt bevorzugt zwischen 2,5 und 12 g/m² und besonders bevorzugt zwischen 3 und 6,5 g/m². Als Streichwerk zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Streichmesser- und (Roll-) Rakelstreichwerk, Curtain-Coater und Luftbürste an.

[0031] Als bevorzugt gilt, wenn die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte Streichfarbe wässrig ist. Die anschließende Trocknung der Streichfarbe kann mittels Mikrowellenbestrahlung geschehen. Üblicherweise und bewährt ist es genauso, Wärme zuzuführen, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Auch denkbar ist eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren.

[0032] Als weiterhin bevorzugt gilt die Ausbildung einer pigmenthaltigen Zwischenschicht zwischen der Substratschicht und der Aufzeichnungsschicht gleich welcher auf die Aufzeichnungsschicht bezogenen Ausführungsformen und -varianten. Als Pigmente der Zwischenschicht haben sich sowohl organische Hohlräum-Pigmente wie auch anorganische Pigmente bewährt, letztere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Eine solche Zwischenschicht kann zum einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Grundsichtoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- und (Roll-) Rakelstreichwerke. Zum anderen können die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung. Die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 11 g/m².

[0033] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann eine Schutzschicht aufweisen, die auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht gleich welcher Ausführungsformen und -varianten aufgetragen ist und diese ganz oder teilweise abdeckt. Die Schutzschicht nimmt dabei eine Aufgabe wahr, wie sie auch teilweise von der Rückseitenbeschichtung erfüllt werden muss, nämlich zum einen den Schutz der unter ihr angeordneten Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen wie Öle, Fette, Wasser und Weichmacher und zum anderen der Verbesserung der Bedruckbarkeit insbesondere im Offset- und Flexodruck.

[0034] Bevorzugt weist die Schutzschicht als Bindemittel ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer, ein Vernetzungsmittel und als Pigment überwiegend einen alkalisch aufbereiteten Bentonit auf, wobei

- 45 • das Pigment der Schutzschicht aus einem oder mehreren anorganischen Pigmenten besteht und mindestens 80 Gew.-% aus einem hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit gebildet sind,
- das Bindemittel der Schutzschicht aus einem oder aus mehreren wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren besteht,
- 50 • und das Bindemittel-/Pigmentverhältnis in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1 liegt.

[0035] Als selbstvernetzendes Acrylpolymer innerhalb der Schutzschicht gemäß hier beschriebener bevorzugter Ausführungsform ist ein selbstvernetzendes Bindemittel zu verstehen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Acrylsäureester Copolymerisat, ein Acrylamidgruppen enthaltendes Copolymerisat aus StyrolAcrylsäureester sowie ganz bevorzugt ein Copolymer auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester. Neben dem alkalisch aufbereiteten Bentonit kann als Pigment auch natürliches oder gefälltes Calciumcarbonat, Kaolin, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid oder Titanoxid in die Schutzschicht eingebunden sein. Hinsichtlich der Vernetzungsmittel sind insbesonders solche bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend

- zyklischen Harnstoff,
- Methyolharnstoff,
- Amoniumzirkoniumkarbonat und
- Besonders bevorzugt Polyamidepichlorhydrinharz.

5 [0036] Durch die Wahl eines wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymers als Bindemittel und dessen Verhältnis einerseits zum Pigment in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1, andererseits und besonders bevorzugt zum Vernetzungsmittel größer als 5 : 1 ist schon bei einer Schutzschicht mit relativ geringer flächenbezogener Masse eine hohe Umweltresistenz des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials gegeben.

10 [0037] Die Schutzschicht selbst kann mittels üblicher Streichwerke aufgetragen sein, wofür unter anderem eine Streichfarbe nutzbar ist, wie sie oben beschrieben ist und für die eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 1,5 bis 4,5 g/m² bevorzugt ist, oder die Schutzschicht kann alternativ auch aufgedruckt sein. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die mittels aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter dem Begriff "aktinische Strahlung" sind UV- oder ionisierende Strahlungen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

15 [0038] Eine alternativ zur oben beschriebenen Ausführungsvariante ganz besonders bevorzugte Variante für eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise abdeckenden Schutzschicht sieht als Bindemittel einen Polyvinylalkohol, Zinkstearat, als Pigment Aluminiumhydroxid oder alternativ auch Siliciumdioxid sowie einen oder mehrere Vernetzer vor, wobei besonders bevorzugte Mengen für eine solche Schutzschicht in der nachfolgenden Tabelle 20 1 wiedergegeben sind:

Tabelle 1:

| Produkt | Gew.-% [otro] |
|------------------|---------------|
| Alumininhydroxid | 10 - 25 |
| Polyvinylalkohol | 55 - 70 |
| Zinkstearat | 7 - 9 |
| Vernetzer | 6 - 7 |

30 [0039] Da die vorgeschlagene Rückseitenbeschichtung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sehr gut zu trocknen ist, kann in einem einzigen Arbeitsgang beispielsweise innerhalb einer Streichmaschine sowohl die Rückseitenbeschichtung wie auch die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht einschließlich der sie vollständig abdeckenden Schutzschicht aufgetragen und getrocknet werden.

35 [0040] Zu diesem Zweck kann eine solche Streichmaschine (a) eine Abrollvorrichtung, (b) ein erstes Streichwerk, beispielsweise ein Curtain Coater, eine Luftbürste oder ein Rollrakel-Streichwerk zur Auftragung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, (c) einen ersten kontaktlosen Schwebetrocknerkanal, (d) ein Curtain Coater oder eine Luftbürste zur Auftragung der Schutzschicht, (e) optional und je nach Bauart ein kontaktloses Bahnführungssystem, (f) ein Film-auftragswerk zur Auftragung der Rückseitenbeschichtung, (g) einen zweiten kontaktlosen Schwebetrocknerkanal, (h) eine Nachtrockenpartie mit mehreren Trockenzylinern, (i) eine Rückbefeuertungsanlage bzw. eine Beschichtungsanlage wie ein Filmauftragswerk zur Optimierung der Planlage bzw. zur Reduzierung der Roll-Neigung, (j) ein IR-Trocknungssystem, (k) ein oder mehrere Glättwerke mit jeweils einem oder mehreren Pressnips insbesondere unter Verwendung von zonenregelbaren- und/oder Schuhpresswalzen bzw. Bandkalander sowie (l) eine Aufrollvorrichtung vorsehen.

40 [0041] Ferner ist es vorstellbar, wenn zwischen der Abrollvorrichtung und dem ersten Streichwerk (a, b) ein weiteres Streichwerk (b'), ausgeführt beispielsweise als Streichmesser-Auftragswerk mit zugeordneter Trocknungsapparatur (b''), das können Schwebetrocknerkanal und/oder Trockenzyliner sein, vorgesehen ist.

45 [0042] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier das Substrat, die sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und die im Sinne der Erfindung bevorzugt ist.

50 [0043] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%), zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) und zu Komponentenverhältnissen beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. Die Abkürzung "lutto" steht für lufttrocken, und bedeutet, sofern genutzt, dass die so gekennzeichneten Komponenten in ihrer handelsüblichen Lieferform beschrieben werden.

55 [0044] Die nachfolgende Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

[0045] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substratschicht eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholzzellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m² unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe

in üblichen Mengen hergestellt. Frontseitig wird online innerhalb der Streichmaschine mit einem Rollrakel-Streichwerk eine hauptsächlich kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrolbutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht von 8 g/m² aufgebracht.

[0046] Unter Verwendung einer Streichmaschine, wie sie in Absatz [0040] in ihrem Aufbau beschrieben ist, werden auf die Zwischenschicht in dieser Reihenfolge mittels Rollrakel-Streichwerk eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m², mittels Luftbürste eine Schutzschicht von 2,0 g/m², mittels Walzenstreichwerk mit nachgeschaltetem Rollrakel eine Rückseitenbeschichtung von 3 g/m² aufgetragen.

[0047] Im Rahmen der folgenden erfindungsgemäßen Beispiele 1, 5, 7, 9 und 12 bis 14, in den Tabellen 2 und 3 durch graue Hinterlegung markiert, sowie der Vergleichsbeispiele 2 bis 4, 6, 8, 10 und 11 werden zur Ausbildung der Rückseitenbeschichtung die Rezepturen entsprechend der folgenden Tabelle 2 benutzt. Die wesentlichen Ergebnisse sind ebenfalls der Tabelle 3, hier in der letzten Zeile, zu entnehmen.

[0048] Neben den pH-Werten wird die Viskosität der zusammengemischten Streichfarben nach Brookfield (Spindel 3 / 100 rpm / 23 °C), letztere nach einer mit angegebenen Rührzeit von einer Stunde (h), von einem Tag (d) und von zwei Tagen, bestimmt, um so Aussagen über die Lagerfähigkeit der verschiedenen Streichfarbenproben zur Ausbildung der Rückseitenbeschichtung zu erhalten. Hier fällt insbesondere der Vernetzer auf Epichlorhydrinharzbasis auf, bei dessen Verwendung die Gefahr einer stark erhöhten Viskosität bis hin zur Verfestigung wie im vorliegenden Fall beobachtet werden kann. Die Verwendung eines Vernetzers auf Oxalaldehydbasis kann die Gefahr der Agglomerat- und Fraktionsbildung mit sich bringen. Ferner ist bezüglich der Vernetzer auf Epichlorhydrinharz- bzw. Oxalaldehydbasis anzumerken, dass sie beide Gefahrstoffe sind und somit allein schon aus Gründen der Umwelt- und Humangefährdung kritisch zu beurteilen sind. Eine weiterer möglicher Vernetzer, das ist Ammoniumzirkoniumcarbonat, wurde bei den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreihen wegen seiner extrem starken Geruchsbelästigung nach Ammoniak nicht berücksichtigt.

[0049] Der erfindungsgemäße Vernetzer auf Polyurethanbasis kann in punkto geringe Viskositätserhöhung und verzögerte Entfaltung der vernetzenden Wirkung in allen Beispielen vollständig überzeugen. Die Wirksamkeit der in den Beispielen eingesetzten Vernetzer wird untersucht, indem 3 Tage nach Herstellung der Aufzeichnungsmaterialproben diese auf ihrer Rückseite mit wenigen Tropfen Wasser auf einer Messfläche benetzt werden und mit einem Finger unter mäßigem Druck in kreisender Bewegung auf der so angefeuchteten Messfläche gerieben wird. Als gut ist zu bewerten, wenn die Messfläche jeweils oberflächenglatt bleibt und keine Partikel ausgelöst werden, schlecht sind solche Proben, bei denen Partikel aus der Oberfläche ausgelöst werden oder sich gar die ganze Oberfläche auflöst. Auch hier kann einzig der versuchte Vernetzer auf Polyurethanbasis überzeugen. Die anderen Vernetzer haben in einigen Beispielen kaum ergebnissteigernde Wirkung.

[0050] Die vorstehend beschriebenen Versuche schildern so in anschaulicher Weise die überlegenen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials.

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 2:

| Beispiel | Gew.-% [otro] | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------|-----------|---|----------|--------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|--------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | |
| Caesiumcarbonat | 79,4 | 79,4 | 79,4 | 81,2 | | | | | | | | | | | |
| Siliziumoxid | | | | | 79,4 | 81,2 | | | | | | | | | |
| Kaolin | | | | | | | | 79,4 | 81,2 | | | | | | |
| Talcum | | | | | | | | | | 79,4 | 81,2 | | | | |
| Maisstärke | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | |
| Styrolbutadienlatex | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 15,9 | 16,2 | 16,1 | 15,9 | 15,8 | |
| ... auf Polyurethanbasis (Eka SP AP 29, Eka Chemicals AB, 32301 Düren) | 1,8 | | | | 1,8 | | 1,8 | | 1,8 | | | 1,0 | 2,0 | 3,0 | |
| Vernetzer | | | | | | | | | | | | | | | |
| Epichlorhydrin-Derivat | | 1,8 | | | | | | | | | | | | | |
| Oxalaldehyd | | | 1,8 | | | | | | | | | | | | |
| Keine Zugabe | | | | X | | X | | X | | X | | X | | | |
| Entschäumer | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | |
| Viskositätsregulator | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | |
| Pigment : Bindemittel – Verhältnis [otro] | 4,34 : 1 | 4,34 : 1 | 4,34 : 1 | 4,44 : 1 | 4,34 : 1 | 4,44 : 1 | 4,34 : 1 | 4,44 : 1 | 4,34 : 1 | 4,44 : 1 | 4,35 : 1 | 4,32 : 1 | 4,33 : 1 | 4,30 : 1 | |
| Bindemittel : Vernetzer – Verhältnis [otro] | 10,12 : 1 | 10,12 : 1 | 10,12 : 1 | --- | 10,12 : 1 | --- | 10,12 : 1 | --- | 10,12 : 1 | --- | --- | --- | 18,5 : 1 | 9,15 : 1 | 6,07 : 1 |
| Beurteilung, Fingerwischtest | gut | --- | nicht ausrei- chend ¹⁾ | Schlecht | mäßig gut | schlecht | gut | schlecht | gut | schlecht | mäßig gut | sehr gut | sehr gut | | |

*1)

das bedeutet leicht verbessert gegenüber Ergebnis ohne Vernetzerzugabe

Tabelle 3:

| Versuch | pH-Wert | Viskosität [Brookfield (Spindel 3/100 rpm /23 °C)] | | | Fingerwischtest (nach 3 Tagen) | Kommentare |
|---------|---------|---|----------|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | | nach 2 h | nach 1 d | nach 2 d | | |
| 1 | 8,4 | 22 | 24 | 16 | Gut | |
| 2 | --- | fest | fest | fest | --- | Streichfarbe fest |
| 3 | 7,4 | 18 | 44 | ca. 4.000 | Nicht ausreichend *1 | Agglomerat- und Fraktionsbildung |
| 4 | 8,4 | 22 | 24 | 16 | Schlecht | |
| 5 | 7,0 | 50 | --- | --- | Mäßig gut | |
| 6 | 7,0 | 48 | --- | --- | Schlecht | |
| 7 | 6,4 | 44 | --- | --- | Gut | |
| 8 | 6,4 | 44 | --- | --- | Schlecht | |
| 9 | --- | 450 | --- | --- | Gut | |
| 10 | --- | 450 | --- | --- | Schlecht | |
| 11 | --- | --- | --- | --- | Schlecht | |
| 12 | --- | --- | --- | --- | Mäßig gut | |
| 13 | --- | --- | --- | --- | Sehr gut | |
| 14 | --- | --- | --- | --- | Sehr gut | |

*1) das bedeutet leicht verbessert gegenüber Ergebnis ohne Vernetzerzugabe

Patentansprüche

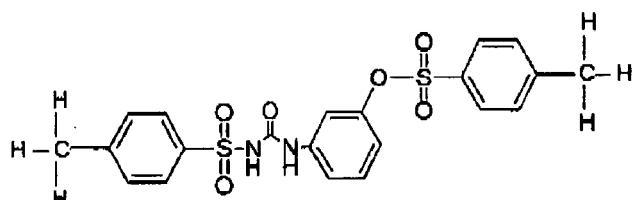
- Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat,
 - das auf seiner ersten Seite mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor trägt, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren;
 - und das auf seiner zweiten Seite eine pigmenthaltige Rückseitenbeschichtung trägt,
- dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis enthält.
- Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung als Pigment Calciumcarbonat enthält.
- Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung als Bindemittel die Kombination aus Stärke und Styrolbutadienlatex aufweist.
- Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Stärke in einem Bereich von 1 bis 5 Gew.-% und das Styrolbutadienlatex in einem Bereich von 12 bis 19 Gew.-% in der Rückseitenbeschichtung vorhanden ist.
- Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung die als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis in einem Bereich von 0,5 bis 8 Gew.-% enthält.
- Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass**

der Pigmentanteil in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 75 bis 90 Gew.-% liegt.

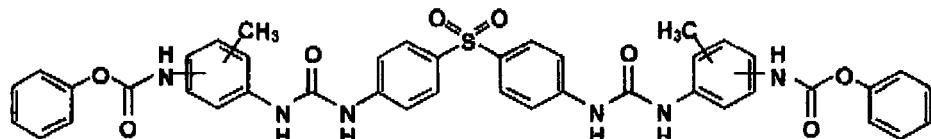
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- 5 ■ das Pigment-Bindemittel-Verhältnis im Rückseitenstrich in einem Bereich von 10:1 bis 2:1 und
 ■ das Bindemittel-Vernetzer-Verhältnis im Rückseitenstrich in einem Bereich von 10,5:1 bis 5:1 liegt.

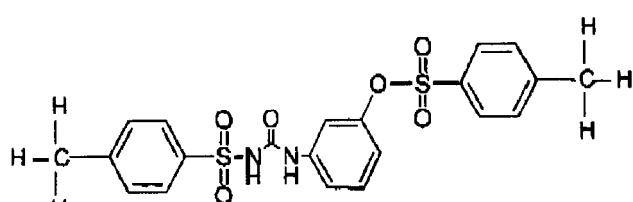
10 8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zwei Farbakzeptoren aufweist, das sind: N-(p-toluensulphonyl)-N'-
 3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):



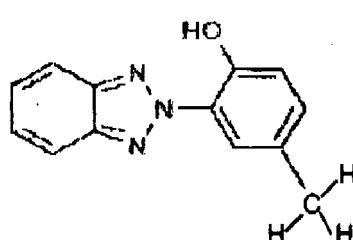
sowie eine Hamstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2):



35 9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-
 Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):



und als alleinigen Sensibilisator 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der folgenden Formel (3)



aufweist.



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|-----------------------------|------------------------------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betreff Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| A,D | DE 37 20 171 A (RICOH K.K.) 11. Februar 1988 (1988-02-11) * Spalte 4, Zeile 37 - Spalte 5, Zeile 36; Ansprüche 1-6; Beispiele 1,2B,2C,4-1 * * Spalte 6, Zeile 54 - Spalte 7, Zeile 22 * ----- A,D WO 99/14056 A (STORA SPEZIALPAPIERE GMBH) 25. März 1999 (1999-03-25) * Seite 6, Zeile 1 - Zeile 27 * * Ansprüche 1-12 * ----- | 1-9 | INV. B41M5/44 |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC) |
| | | | B41M |
| 1 | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | |
| Recherchenort | | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
| Den Haag | | 22. Januar 2008 | 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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

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

EP 07 01 7657

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

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

22-01-2008

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|----------------------------|--|--|
| DE 3720171 | A | 11-02-1988 | CA GB NL SE SE | 1283780 C 2192288 A 8701403 A 500916 C2 8702462 A | 07-05-1991 06-01-1988 18-01-1988 03-10-1994 17-12-1987 |
| WO 9914056 | A | 25-03-1999 | AT EP ES JP US | 197574 T 0938419 A1 2153707 T3 2001505150 T 6326330 B1 | 15-12-2000 01-09-1999 01-03-2001 17-04-2001 04-12-2001 |

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 3836660 C [0002]
- DE 3720171 A [0003]
- WO 9914056 A1 [0004]