

(19)



(11)

EP 2 043 876 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.11.2010 Patentblatt 2010/46

(51) Int Cl.:
B41M 5/42^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07785875.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/005796

(22) Anmeldetag: **29.06.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/006474 (17.01.2008 Gazette 2008/03)

(54) **WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL**

HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

MATÉRIAU D'ENREGISTREMENT THERMOSENSIBLE

(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**

(30) Priorität: **12.07.2006 DE 102006032521**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.2009 Patentblatt 2009/15

(73) Patentinhaber: **Papierfabrik August Koehler AG
77704 Oberkirch (DE)**

(72) Erfinder:
• **HORN, Michael**
77654 Offenburg (DE)
• **BRASCH, Uwe**
77656 Offenburg (DE)

(74) Vertreter: **Hagemann, Heinrich et al**
Meissner, Bolte & Partner GbR
Widenmayerstrasse 48
80538 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 361 500 EP-A2- 1 371 497
WO-A1-2004/030922 US-B2- 6 759 366

EP 2 043 876 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht, die in einem Bindemittel eingebettete Hohlkugelpigmente enthält, sowie gegebenenfalls mit weiteren Schichten und/oder Oberschichten.

[0002] Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial der vorstehend bezeichneten Art ergibt sich aus der US-A-6 759 366. Dieses weist auf der Ober- und der Unterseite des Trägersubstrats jeweils eine Thermoreaktionsschicht auf. Das Trägersubstrat basiert vorzugsweise auf Cellulose. Es ist thermisch isolierend. Damit ist gesichert, dass beim Thermodruck lediglich auf der bedruckten Seite ein Symbol in Erscheinung tritt. Vorzugsweise ist zwischen Trägersubstrat und den Thermoreaktionsschichten eine Primer-Schicht ausgebildet, die der Verbesserung der Haftung der Schichten dient. Ferner soll sie die Thermoreaktionsschicht vor der Einwirkung aktiver Bestandteile des Substrats schützen. Die Primer-Schichten werden anhand einer wässrigen Mischung hergestellt, die hauptsächlich Clays enthält. Das bekannte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kann sogenannte Topcoats aufweisen, die weitere wünschenswerte Eigenschaften des Materials bewirken.

[0003] Das aus der US-A-6 759 366 bekannte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zeigt verschiedene Nachteile: So sind die oben angesprochenen Isoliereigenschaften nicht befriedigend. Bei dem Einsatz eines dünnen Trägersubstrats mit normaler Isolierfähigkeit ist es erforderlich, die Primer-Schichten mit einem hohen Gewichtsauftrag auszubilden, da andernfalls ein unerwünschter Durchschlag von einer auf die andere Seite erfolgen würde. Würde man ein stärkeres Trägersubstrat wählen, dann wären damit höhere Kosten, eine unerwünscht hohe Steifigkeit des Materials und ein schlechtes Anschmiegen des Thermokopfes an die Substratoberfläche verbunden. Zudem können bei der gleichzeitigen Ausbildung der Clay-haltigen Zwischenschichten beim Auftrag der jeweiligen Streichmassen Schwierigkeiten auftreten, so dass die Rheologieeigenschaften der Streichmassen gezielt und aufwendig gesteuert werden müssen. Weitere Nachteile zeigen sich darin, dass man hinsichtlich der kostengünstigen gleichzeitigen Ausbildung der Clay-haltigen Zwischenschichten in der Auswahl des Auftragsverfahrens limitiert ist, wenn es darum geht, eine die Druckeigenschaften besonders begünstigende hohe Oberflächenglätte der Zwischenschichten zu erzielen. Schließlich ist die maximale Auftragsgeschwindigkeit aufgrund des rheologisch problematischen Verhaltens der Clay-haltigen Streichmasse limitiert.

[0004] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das vorstehend bezeichnete Aufzeichnungsmaterial so weiterzubilden, dass die angesprochenen Nachteile behoben werden. Insbesondere soll eine zufriedenstellende Isolierwirkung bei möglichst kleinem Flächengewicht der Zwischenschichten und geringem Flächengewicht des flächigen Trägers sowie ein ausreichend adsorptives Fixiervermögen für die in geschmolzenem Zustand vorliegenden Materialien gewährleistet werden. Die Zwischenschichten sollen die Opazität des gesamten Aufzeichnungsmaterials begünstigen, so dass ein Durchscheinen der jeweiligen Beschriftungen der beiden Seiten des Aufzeichnungsmaterials weitestgehend ausgeschlossen wird. Es sollen eine wünschenswert hohe optische Dichte, gute Lauffähigkeit im Thermodrucker, insbesondere ohne Ablagerung oder Kleben an dem Thermodruck im Anwendungsfall, sowie ein homogenes bzw. gleichmäßiges Erscheinungsbild des Thermoausdruckes möglich werden. Das Aufzeichnungsmaterial soll kostengünstig herstellbar sein. Insbesondere soll die Möglichkeit der gleichzeitigen Ausbildung der beiderseitigen Zwischenschichten und/oder der Thermoreaktionsschichten mit hoher Beschichtungsgeschwindigkeit bestehen.

[0005] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial der eingangs beschriebenen Art dadurch gelöst, dass die Hohlkugelpigmente als Komposit-Pigment vorliegen, wobei auf der Oberfläche eines organischen Hohlkugelpigments nanoskalige Pigmentteilchen haften.

[0006] Kerngedanke der Erfindung ist die besondere Ausbildung der Zwischenschicht zwischen Thermoreaktionsschicht und flächigem Träger, wobei mindestens eine Zwischenschicht Komposit-Pigmente der beschriebenen Art in einem geeigneten Bindemittel enthält, d.h. es handelt sich um ein Komposit-Pigment, dessen Kern ein organisches Hohlkugelpigment darstellt, wobei auf dessen Oberfläche nanoskalige Pigmentteilchen haften.

[0007] Vorzugsweise liegt das Bindemittel der Zwischenschicht in Form eines synthetischen und/oder natürlichen Polymers vor. Hier ist die Erfindung in der Auswahl im Wesentlichen frei, sofern die wünschenswerte Thermoreaktion nicht beeinträchtigt wird. Bevorzugt ist ein Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylcellulosen, Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Acrylamid-(Meth)acrylat-Copolymeren und/oder Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymeren. Derartige Materialien führen zu einer Beschichtung, die wasserlöslich ist. Andererseits gibt es neben derartigen Materialien auch solche, die bei Ausbildung der Zwischenschichten zu einer wasserunlöslichen Struktur führen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Latices, wie Polyacrylatester, Styrol-Acrylatester-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-Butadien-Copolymere und dergleichen. Das Bindemittel dient insbesondere dazu, die Zwischenschichten günstig mit dem flächigen Träger zu verbinden, aber auch um eine optimale Bindung zu der nachfolgenden Schicht sicherzustellen. Es liegt im fachmännischen Erwägen, hier im Einzelfall ein besonders geeignetes Bindemittel oder ein Bindemittelgemisch heranzuziehen.

[0008] Die den Kern der erfindungsgemäß eingesetzten Komposit-Pigmente darstellenden organischen Hohlkugel-Pigmente sind im Stand der Technik bekannt. Nicht bekannt sind bisher solche organischen Hohlkugel-Pigmente, auf deren Oberfläche nanoskalige Pigmentteilchen haften, wie sie im Rahmen der Erfindung als "Komposit-Pigmente" eingesetzt werden. Bei der Ausbildung der Zwischenschichten des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials können wässrige Dispersionen des Komposit-Pigments nach Einbeziehung geeigneter Bindemittel eingesetzt werden. Im Verlaufe des Verfahrens zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials, bei dem Trocknungsprozesse ablaufen, wird der wässrige Anteil der Dispersion der Komposit-Pigmente mit dem Ergebnis verdampft, dass sich die innerhalb der Hohlkugeln der Komposit-Pigmente befindende wässrige Phase verdampft, so dass luftgefüllte Hohlkugeln in dem Komposit-Pigment zurückbleiben. Das Komposit-Pigment hat vorzugsweise einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 1 bis 10 μm , insbesondere von etwa 1,5 bis 2,5 μm . Die darin enthaltenen Hohlkugeln haben vorzugsweise einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 0,7 bis 5 μm , insbesondere etwa 0,8 bis 1,5 μm . Es ist besonders vorteilhaft, wenn die organischen Hohlkugel-Pigmente ein Hohlraumvolumen von etwa 20 bis 70%, insbesondere von etwa 20 bis 55%, aufweisen. Das Wandmaterial der organischen Hohlkugel-Pigmente ist so gestaltet, dass es einerseits die erforderliche Festigkeit aufweist, andererseits den Austritt der darin ursprünglich enthaltenen wässrigen Phase ermöglicht, was durch eine hinlängliche Porosität erreicht wird. Die Herstellung derartiger organischer Hohlkugel-Pigmente ist im Stand der Technik geläufig. Danach besteht deren Wandmaterial im Allgemeinen aus organischen Polymeren, insbesondere auf Basis von Styrol-Acryl-Harzen. Andere Wandmaterialien können, was im fachmännischen Handeln liegt, ebenfalls herangezogen werden, sofern die wünschenswerte Thermoreaktion nicht beeinträchtigt wird. Im Rahmen der Erfindung werden demzufolge nicht reine organische Hohlkugel-Pigmente, die im Stand der Technik bekannt sind, herangezogen, sondern organische Hohlkugel-Pigmente, die oberflächlich modifiziert sind.

[0009] Dem Fachmann bereitet es keinerlei Probleme, das erfindungsgemäß eingesetzte Komposit-Pigment anhand der organischen Hohlkugel-Pigmente des Standes der Technik herzustellen, um die Anforderungen der vorliegenden Erfindung zu erfüllen. So ist es beispielsweise möglich, die eingesetzten Hohlkugel-Pigmente geringfügig zu erwärmen, so dass ihre Oberfläche in gewissem Umfang erweicht, um dann in einem Mischvorgang die nanoskaligen Pigmentteilchen darauf zur Haftung zu bringen. Die organischen Hohlkugel-Pigmente können auch in wässrigen Medien auf die Oberfläche der organischen Hohlkugel-Pigmente aufgebracht werden. Dies kann durch Einbeziehung eines geeigneten Haftmittels erfolgen. Bei der Auswahl der Haftmittel unterliegt der Fachmann auch keiner wesentlichen Einschränkung. Es handelt sich insbesondere um ein Copolymer, das auf die Umsetzung von einer oder mehreren Dicarbonsäuren als Monomer und einer oder mehrerer Monomeren in Form von Diamin, Triamin, Dialkanolamin und/oder Trialkanolamin zurückgeht. Bevorzugt unter diesen Aminen ist das Diamin-Monomer in Form von Diethanolamin und/oder Triethanolamin. Grundsätzlich ist ein Copolymer auf der Basis eines Polyamids von besonderem Vorteil, wobei dieses auf gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Dicarbonsäuren, insbesondere in Form von Adipinsäure und dem bezeichneten Amin zurückgeht. Die gesamte Herstellung des Komposit-Pigments erfolgt vorzugsweise in einer wässrigen Dispersion, eingebunden in übliche Homogenisierungsmaßnahmen. Es kann auch ein Mahlverfahren durchgeführt werden, bei dem es sich empfiehlt, Dispergier- bzw. Mahlhilfsmittel heranzuziehen. In die letztlich aufgetragene wässrige Dispersion wird darüber hinaus das bereits angesprochene Bindemittel eingebracht. Die wässrige Auftragsdispersion zur Ausbildung der Zwischenschichten kann aber weitere Zusatzstoffe enthalten, um diese zu optimieren.

[0010] Es besteht auch die Möglichkeit, die Oberflächen der organischen Hohlkugel-Pigmente mit funktionellen Gruppen zu versehen. Hierbei kann es sich beispielsweise um Carboxylatgruppen handeln. Die funktionellen Gruppen führen durch eine chemische Bindung mit den jeweils speziell ausgewählten nanoskaligen Pigmentteilchen dazu, dass diese hinlänglich fest an der Oberfläche der organischen Hohlkugel-Pigmente haften. Das letztlich erhaltenen Komposit-Pigment ist bezüglich seines Durchmessers nicht kritisch eingeschränkt. Es hat sich gezeigt, dass das Komposit-Pigment vorzugsweise einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 1 bis 10 μm , insbesondere von 1,5 bis 2,5 μm aufweist.

[0011] Zu den nanoskaligen Pigmentteilchen, anhand derer die bekannten organischen Hohlkugel-Pigmente oberflächenmodifiziert und bezüglich der Oberflächeneigenschaften optimiert werden, ist Folgendes auszuführen: Es handelt sich insbesondere um Erdalkalicarbonate, insbesondere Calcium- und/oder Magnesiumcarbonat, Dolomit, kristallines und/oder amorphes Aluminiumhydroxid, synthetische und/oder natürliche Feldsilikate, Calcium- und/oder Magnesiumsulfat, Titandioxid, calcinierte Tone, Clays, Talk, Glimmer, Zinkoxid, transparente Eisen-Pigmente, färbende Pigmente, synthetische Pigmente auf Polystyrol-Basis und/oder auf Basis von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen darstellen. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass das Calciumcarbonat in Form gefällten und/oder natürlichen Calciumcarbonats, insbesondere mit calcitischer, vateritischer oder aragonitischer Kristallstruktur, und/oder in Form gemahlten natürlichen Calciumcarbonats vorliegt. Bezüglich des sphärischen Äquivalentdurchmessers der nanoskaligen Pigmentteilchen unterliegt die Erfindung keiner kritischen Einschränkung. Es ist bevorzugt, wenn deren sphärischer Äquivalentdurchmesser etwa 20 bis 500 nm, insbesondere etwa 150 bis 300 nm beträgt.

[0012] Ergänzend sei zu dem Begriff "*Komposit-Pigment*" in Form von Oberflächenmodifizierten organischen Hohlkugel-Pigmenten Folgendes ausgeführt: Wenn hier von "*Hohlkugeln*" gesprochen wird, soll dies weitestgehend verstanden werden. Einerseits zählen hierzu ausdrücklich runde bzw. sphärische Gebilde, andererseits auch hohlkugelartige

Teilchen, wie solche, die eine hohle halbkugelförmige Struktur aufweisen. Entscheidend ist es für die angestrebten Zwecke, dass die "Hohlkugeln" bzw. entsprechende Gebilde in dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial insbesondere die wünschenswerte Isolierfähigkeit aufgrund von Luft einschließen ermöglichen und zudem die weitergehenden modifizierenden Eigenschaften durch das Aufbringen nanoskaliger Teilchen auf deren Oberfläche bewirken.

Demzufolge werden hiermit sich positiv auswirkende Oberflächeneigenschaften eingestellt.

[0013] Es hat sich gezeigt, dass sich die Einbindung der bezeichneten Komposit-Pigmente zu einer optimalen Lösung der gestellten Aufgabe, wie sie vorstehend bezeichnet wurde, führt. Es überrascht, dass sie bei dem gesamten Herstellungsvorgang bei merklicher Einwirkung von Scherkräften in ihrer Wirkung nicht beeinträchtigt werden, so auch bei dem hier vorteilhafterweise herangezogenen Auftrag mittels Filmpresse. Überraschenderweise ist die dabei erzielte Glätte der Zwischenschichten auch ohne Zuhilfenahme zusätzlicher Glättungsmaßnahmen hoch, was sich vorteilhaft auf die Qualität des Druckbildes auswirkt.

[0014] Es ist bevorzugt, wenn beide Zwischenschichten des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials die bezeichneten Komposit-Pigmente enthalten. Die mengenmäßige Einbeziehung dieser Pigmente unterliegt keiner kritischen Einschränkung. Allerdings enthält mindestens eine der Zwischenschichten die Komposit-Pigmente in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere von etwa 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse des Zwischenschichtmaterials. Somit ist es besonders vorteilhaft, wenn der flächige Träger des Aufzeichnungsmaterials beidseitig eine Thermoreaktionsschicht mit Komposit-Pigmenten enthaltenden Zwischenschichten aufweist. Zusätzlich können dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial im Rahmen rein fachmännischer Erwägungen zur Eigenschaftsbegünstigung weitere Additive eingebunden sein, insbesondere optische Auffeller.

[0015] In Einzelfällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dass mindestens eine der Zwischenschichten weitere Pigmente zur Steuerung der Porosität und der Adsorptionsfähigkeit der Zwischenschicht enthält. Die Optimierung der Porosität und des Absorptionsverhaltens wirkt sich vorteilhaft auf die Qualität des Druckbildes und auf die Lauffähigkeit im Thermodrucker aus. So wird das Druckbild durch eine optimierte Porosität in besonders vorteilhafter Weise fixiert. Die weiteren Pigmente, die in der Zwischenschicht enthalten sein können, liegen in Form von natürlichem oder gefälltem Calciumcarbonat, Clays oder calcinierten Clays, Diathomeenerden, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Kieselsäuren, Magnesiumsilikaten und/oder Magnesiumcarbonaten vor. Auch organische Pigmente können in Frage kommen, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate und dergleichen. Vorteilhafterweise werden die weiteren Pigmente bezüglich des sphärischen Äquivalentdurchmessers optimiert und auf einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 0,1 bis 10 µm, insbesondere von etwa 1 bis 5 µm, eingestellt.

[0016] Auch die Auswahl des Materials des flächigen Trägers ist nicht kritisch. So kann es sich um einen Papierträger auf Cellulosefaserbasis, einen synthetischen Papierträger, dessen Fasern insbesondere ganz oder teilweise aus Kunststofffasern bestehen, aber auch um eine Kunststoffolie handeln.

[0017] Vorzugsweise werden der flächige Träger, die Zwischenschichten und die Thermoreaktionsschichten bezüglich ihres Flächengewichtes optimiert. Danach wird es bevorzugt, dass der flächige Träger ein Flächengewicht von etwa 20 bis 600 g/m², insbesondere von etwa 40 bis 300 g/m², die Zwischenschichten ein Flächengewicht von etwa 1 bis 10 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 6 g/m², und/oder die Thermoreaktionsschichten ein Flächengewicht von 1 bis 8 g/m², insbesondere etwa 2 bis 6 g/m², aufweisen. Das Flächengewicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials liegt vorzugsweise zwischen etwa 30 und 650 g/m², insbesondere zwischen etwa 40 und 100 g/m², um den praktischen Anforderungen zu genügen.

[0018] Im Rahmen der Erfindung ist es möglich, weitere Schichten vorzusehen. So kann es sich beispielsweise um eine äußere Schicht handeln, die die Funktion einer Schutzschicht hat. Eine solche besteht vorteilhafterweise aus filmbildenden Polymeren, wie Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Polyacrylaten und Polyurethanen, in die noch Pigmente eingebracht sind, wobei es zweckmäßig ist, das filmbildende Polymer zu vernetzen. Die Funktion der Schutzschicht wird besonders günstig eingehalten, wenn das filmbildende Polymer weitgehend vernetzt ist. Das Vernetzen findet im Allgemeinen durch Einbindung von die Vernetzung begünstigenden Mitteln während des Trocknens der bei der Ausbildung der Schutzschicht herangezogenen Streichmasse statt.

[0019] Bei der Auswahl des Farbbildners und des Farbentwicklers für die Thermoreaktionsschichten des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials gibt es keine relevante Beschränkung. Dabei werden bevorzugt Farbbildner in Form von 2-Anilino-3-methyl-6-diethyl-amino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-di-n-buthylamino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-, N-p-toluidino-amino)-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-methyl-, N-propyl-amino)-fluoran, und/oder 3.3-Bis-(4-dimethylaminophe-nyl)-6-dimethyl-amino-phthalid, vorliegen und die Farbentwickler in Form von Phenolderivaten wie 2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 4-Hydroxy-4'-iso-propoxy-diphenyl-sulfon, Bis-(3-allyl-4-hydroxy-phenyl)-sulfon, 2.2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-4-methyl-pentan, N-(Benzolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyl-oxyphenyl)-harnstoff, Zinksalzen von Derivaten der Salicylsäure, die Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylcellulosen, Polyvinylalkoholen, Acrylamid-(Meth)acrylat-Copolymeren, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymeren und/oder Latices, wie Polyacrylate, Poly(meth)acryl-säureester, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat-Butadien-Copolymere. In der Thermoreaktionsschicht können noch verschiedene andere die Eigenschaft begünstigende Substanzen bzw. Hilfsmittel enthalten sein. Dabei kann es sich beispielsweise handeln

um sensitivierende Schmelzhilfsmittel, Gleitmittel, Rheologiehilfsmittel, fluoreszierende Substanzen und dergleichen.

[0020] Die sensitivierenden Schmelzhilfsmittel liegen z.B. vor in Form von 2-Benzoyloxynaphthalin (BON), p-Benzylbiphenyl (PBBP), Oxalsäure-dibenzylester, Oxalsäure-di-(p-methylbenzyl)-ester, 1,2-Bis-(phenoxy-methyl)-benzol, 4-(4-Tolyloxy)-biphenyl, Ethylenglykol-diphenylether, Ethylen-glykol-m-tolyether und 1,2-Bis-(3,4-dimethylphenyl)-ethan und die Gleitmittel in Form von Fettsäureamiden, wie z. B. Stearinsäureamid, Fettsäurealkanolamiden, wie z. B. Stearinsäure-methylolamid, Ethylen-bisalkanoylamiden, wie z. B. Ethylen-bis-stearoylamid, synthetischen Wachsen, wie z. B. Paraffinwaxse verschiedener Schmelzpunkte, Esterwachsen unterschiedlicher Molekulargewichte, Ethylenwachsen, Propylenwachsen unterschiedlicher Härten oder auch natürlichen Wachsen, wie z. B. Carnaubawachs und/oder Fettsäure-Metallseifen, wie z. B. Zinkstearat, Calciumstearat oder auch Behenatsalze, die Rheologiehilfsmittel in Form von wasserlöslichen Hydrokolloiden, wie z.B. Stärken, Stärkederivaten, Natriumalginaten, Polyvinylalkoholen, Methylcellulosen, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylmethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Poly(meth)-acrylaten, die optischen Aufheller in Form von Weißtönern z. B. aus den Substanzgruppen Diaminostilben-disulfonsäure, Distyrylbiphenyle, Benzoxazolderivate, die fluoreszierenden Substanzen in Form von Tageslichtleuchtpigmenten unterschiedlicher Farbtöne oder fluoreszierenden Fasern, die Alterungsschutzmittel in Form von sterisch gehinderten Phenolen, wie z.B. 1.1.3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexyl-phenyl)-butan, 1.1.3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1.1'-Bis-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butyl-phenyl)-butan und 1.1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

[0021] Vom Prinzip her ist mit der Ausbildung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, die vorstehend dargestellt wurde, ein funktionsfähiges Material vorhanden. Es ist in Einzelfällen zweckmäßig, weitere Schichten On-line oder Off-line auf der Thermoreaktionsschicht als Schutzschicht und/oder als eine die Bedruckbarkeit begünstigende Schicht auszubilden.

[0022] Dem Fachmann stehen vielfältige Verfahren zur Verfügung, um das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung herzustellen. So können beispielsweise On-line in der Papiermaschine beide Seiten des Trägersubstrats gleichzeitig mit der Streichmasse zur Ausbildung der Zwischenschichten versehen werden. Auch ist es möglich, zunächst die eine und dann die andere Seite des Trägersubstrats mit Zwischenschichten zu versehen. Das jeweilige Auftragsverfahrens unterliegt also keinen Einschränkungen und kann in üblicher Weise vorgenommen werden. Gleiches gilt auch für die Ausbildung der Thermoreaktionsschicht, bei der eine wässrige Dispersion, die die notwendigen und begünstigenden Bestandteile enthält, in üblicher Weise aufgetragen und getrocknet wird. Der Fachmann benötigt demzufolge keine weiteren technischen Anweisungen.

[0023] Die Vorteile, die mit der vorliegenden Erfindung verbunden sind, lassen sich im Wesentlichen wie folgt zusammenfassen: Die beiden Thermoreaktionsschichten sind in hervorragender Weise beim Thermodruckvorgang isoliert. Dies führt zu qualitativ hochwertigen Drucken. Dies wird bei einem kleinen Flächengewicht der Zwischenschichten erreicht. Die Zwischenschichten begünstigen weitergehend die Opazität des Aufzeichnungsmaterials, so dass ein Durchscheinen der jeweiligen Beschriftungen der beiden Seiten des Aufzeichnungsmaterials reduziert oder weitestgehend ausgeschlossen wird. Das Aufzeichnungsmaterial ist wirtschaftlich und technisch einfach herzustellen. Dies kann mit hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten erfolgen, was für alle Schichten gilt. Darüber hinaus führt die chemische Modifizierung der Oberfläche der organischen Hohlkugelpigmente mit nanoskaligen Partikeln zu einer porösen Struktur der Zwischenschicht und begünstigt dadurch die Adsorption der sich im Anwendungsfall in der Thermoschicht bildenden Schmelze, wodurch eine optimale Lauffähigkeit im Thermodrucker, insbesondere ohne Ablagern oder Kleben an dem Thermodruckkopf, sowie ein homogenes Erscheinungsbild des Thermodrucks erreicht wird. Die Kantenschärfe des Ausdrucks und die maschinelle Lesbarkeit eines Strich-Codes werden verbessert. Des Weiteren wird dank der hohen thermischen Isolierwirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Komposit-Pigmente aus der Zwischenschicht die Dissipation der Wärmeenergie aus der Thermoschicht unterbunden, wodurch ein Aufzeichnungsmaterial mit hoher dynamischer Empfindlichkeit erhalten wird.

[0024] Schließlich ist auf einen wesentlichen Vorteil hinzuweisen, der sich gegenüber einer reinen Mischung aus organischen Hohlkugel-Pigmenten und nanoskaligen Teilchen ergibt. Die nanoskaligen Teilchen neigen zur Bildung von Agglomeraten. Dies vermindert die reaktive Oberfläche. Andererseits führt eine derartige Mischung beim Auftrag in Form einer wässrigen Dispersion in erheblichem Umfange dazu, dass beim Auftragen der Dispersion auf den flächigen Träger ein Entmischen stattfindet. Die schwereren anorganischen Teilchen setzen sich nach unten ab, während die organischen Hohlkugel-Pigmente mehr oder weniger aufschwimmen. Es hat sich durch Vergleichsversuche, auf die nachfolgend noch eingegangen wird, gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Komposit-Pigmente im Hinblick auf die angestrebten physikalischen Effekte eine klare Überlegenheit gegenüber solchen reinen Mischungen zeigen.

[0025] Die Erfindung soll nachfolgend anhand von nicht beschränkenden Beispielen im Detail erläutert werden. Alle Gewichtsangaben beziehen sich darin auf otro (ofentrocken) Gewichtsprozente.

Beispiele

1. Herstellung der Streichmassen zur Ausbildung der Zwischenschichten

[0026]

Tabelle I

Rezeptur 1	Nassmasse 100% kg	OTRO kg
Wasser	0,21	---
Dow Latex (48,5%)* ¹	15,12	7,34
Ropaque HP-1055 (26,5%)* ²	75,22	19,93
PVA niedrigviskos, hochverseift (20%)	8,95	1,79
Leukophor UO (31,3%)* ³	0,27	0,08
Rheologiehilfsmittel (25%)* ⁴	0,23	0,06
Auftragsmasse	100	29,2
Anmerkungen: *¹ Bindemittel vom Typ Styrol-Butadien-Latex *² Hohlkugel-Pigment Fa. Rohm & Haas (Styrol-Acrylat-Polymer) Mittlerer Durchmesser: etwa 1 µm, Wanddurchmesser: etwa 0,1 µm *³ optischer Aufheller (anionisches Stilben-Derivat) (Fa. Clariant) *⁴ Sterocoll-Typ (Fa. BASF) (Copolymerisat von Acrylsäureestern und Carbonsäuren) pH-Wert: 7,7; Brookfield-Viskosität (100 U/min, Spindel 3, 20°C): 550 mPas; Auftrag: etwa 3 g/m²		

Tabelle II

Rezeptur 2	Nassmasse 100% kg	OTRO kg
Wasser	1,88	---
Dow Latex (48,5%)* ¹	5,03	2,44
VP Komposit* ²	83,99	29,4
PVA niedrigviskos, hochverseift (20%)	8,62	1,72
Leukophor UO (31,3%)* ³	0,31	0,1
Rheologiehilfsmittel (25%)* ⁴	0,17	0,04
Auftragsmasse	100	33,7
Anmerkungen: *¹ Bindemittel vom Typ Styrol-Butadien-Latex *² Komposit-Pigment aus Ropaque HP-1055 und nanoskaligem Calciumcarbonat (75% : 25% otro) Fa. Omya AG *³ optischer Aufheller (anionisches Stilben-Derivat) (Fa. Clariant) *⁴ Sterocoll-Typ (Fa. BASF) (Copolymerisat von Acrylsäureestern und Carbonsäuren) pH-Wert: 8,2; Brookfield-Viskosität (100 U/min, Spindel 3, 20°C): 400 mPas; Auftrag: etwa 3 g/m²		

Tabelle III

Rezeptur 3	Nassmasse 100% kg	OTRO kg
Wasser	1,88	---
Dow Latex (48,5%)* ¹	5,03	2,44
Gemisch Ropaque HP-1055 und Calciumcarbonat * ²	83,99	29,4
PVA niedrigviskos, hochverseift (20%)	8,62	1,72
Leukophor UO (31,3%)* ³	0,31	0,1
Rheologiehilfsmittel (25%)* ⁴	0,17	0,04
Auftragsmasse	100	33,7
<u>Anmerkungen:</u> * ¹ Bindemittel vom Typ Styrol-Butadien-Latex * ² physikalische Mischung aus Ropaque HP-1055 und nanoskaligem Calciumcarbonat (75% : 25% otro) Fa. Omya AG * ³ optischer Aufheller (anionisches Stilben-Derivat) (Fa. Clariant) * ⁴ Sterocoll-Typ (Fa. BASF) (Copolymerisat von Acrylsäureestern und Carbonsäuren) pH-Wert: 8,4; Brookfield-Viskosität (100 U/min, Spindel 3, 20°C): 400 mPas; Auftrag: etwa 6 g/m ²		

Rezeptur 4:

[0027] analog Rezeptur 2, jedoch mit etwa 5 g/m² Auftrag

Rezeptur 5:

[0028] analog Rezeptur 2, jedoch mit etwa 7 g/m² Auftrag

2. Ausbildung der Zwischenschicht

[0029] Der Auftrag einer Auftragssuspension zur Ausbildung der Zwischenschicht eines Thermopapiers erfolgte einseitig on-line in der Papiermaschine mittels einer Filmpresse bei einer Betriebsgeschwindigkeit von 1000 m/min auf eine Papierbahn eines Flächengewichtes von 65 g/m². Nach dem Auftrag der wässrigen Auftragssuspension erfolgte in üblicher Weise der Trocknungsvorgang des beschichteten Papierträgers.

3. Herstellung der Streichmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Schicht

[0030] Eine Beschichtungsdispersion A wird durch Mahlen von 25 Gew.-Teilen 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-, N-isopentyl-amino)-fluoran mit 45 Gew.-Teilen einer 15% wässrigen Polyvinylalkohollösung in einer Kugel-Mühle zu einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1,5 µm hergestellt.

[0031] Eine Beschichtungsdispersion B wird durch Mahlen von 50 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan zusammen mit 35 Gew.-Teilen Benzyl-Naphthyl-Ether 90 Gew.-Teilen einer 15%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung und 24 Gew.-Teilen Wasser in einer Mühle auf eine durchschnittliche Partikelgröße von 1,5 µm hergestellt.

[0032] Eine wärmeempfindliche Beschichtungsdispersion wurde unter Verwendung der Dispersionen A und B nach folgender Rezeptur hergestellt.

Tabelle IV

	Nassmasse 100% kg	OTRO kg
PVA hochviskos, hochverseift (10%)	32,3	3,23
Leukophor UO (31,3%)* ¹	0,77	0,24

(fortgesetzt)

	Nassmasse 100% kg	OTRO kg
PCC-Slurry (55%)* ²	18,25	10,04
Dispersion B	21,64	10,71
Stearinsäureamid-Dispersion* ³	12,92 5,65	3,23 1,13
Dispersion A	7,66	3,45
Rheologiehilfsmittel (25%)* ⁴	0,65	0,16
Wasser	0,16	---
Anmerkungen: * ¹ optischer Aufheller (anionisches Stilben-Derivat) (Fa. Clariant) * ² d ₅₀ : 1,0 µ, Calcit-Typ, * ³ Fa. Chukyo * ⁴ Sterocoll-Typ (Fa. BASF) (Copolymerisat von Acrylsäureestern und Carbonsäuren)		

[0033] Trockengehalt etwa 32,2 Gew.-%; pH-Wert: 8,6; Brookfield-Viskosität (100 U/min, Spindel 3, 20°C): 420 mPas; Oberflächenspannung (statische Ringmethode nach Du Noüy) 47 mN/m.

4. Ausbildung einer wärmeempfindlichen Schicht

[0034] Die derartig erhaltene wärmeempfindliche Beschichtungssuspension wurde herangezogen, um ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial in Form eines Thermopapiers herzustellen. Der Auftrag erfolgte mit etwa 5,0 g/m² (otro) unter Zuhilfenahme eines in-line angeordneten Curtain-Coating-Streichaggregates. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 1200 m/min. Nach dem Auftrag der wässrigen Auftragsdispersion erfolgte in üblicher Weise der Trocknungsvorgang des beschichteten Papierträgers.

[0035] Durch Beschichten von Rohpapier mit den Zwischenschicht-Auftragsdispersionen it. Rezeptur 1-5 und anschließendes Aufbringen der wärmeempfindlichen Schicht werden die Thermopapiere Beispiel 1-5 aus der Tabelle 1 erhalten. Vor Bedrucken wurden alle Papiere auf vergleichbare Glätten (350 ± 30 Bekks) gebracht.

[0036] Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Papieroberfläche vor dem Beschichten mit der wärmeempfindlichen Schicht verdeutlichen die unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit der Zwischenschichten der Rezeptur 1 (Fig. 1), Rezeptur 2 (Fig. 2) und Rezeptur 3 (Fig. 3).

5. Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Vorstriche erfolgte anhand anwendungstechnischer Prüfungen am wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (Tab. V):

[0037]

1. Dynamische Sensitivität
2. Bar-Code-Lesbarkeit
3. Ablegen auf der Thermoleiste

[0038] Die Thermo-Ausdrucke wurden mit einem Atlantek Thermo-Testdrucker Modell 200 (Fa. Atlantek USA) generiert. Dabei wurde ein Kyocera-Thermokopf von 200 dpi verwendet.

[0039] Dynamische Sensitivität: Die dynamische Bilddichte (optische Dichte) wurde mit einem Gretag Macbeth-Densitometer Typ D19C an einem mit dem Atlantek-Testdrucker bei 0,25 mJ/dot und 0,50 mJ/dot erzeugtem Schachbrett-Muster gemessen.

[0040] Bar-Code-Lesbarkeit: Ein Barcode-Musterausdruck (Code UPC-A und Code 39) wurde bei einer Energie von 0,60 mJ/dot auf dem Atlantek-Testdrucker erzeugt.

[0041] Die Auswertung erfolgte mit dem Strichcodeprüfgerät REA PC-Scan (REA Elektronik Deutschland) nach ISO 15416. Der Laserscanner arbeitet bei einer Wellenlänge von 670 nm. Die Bewertung erfolgte anhand der Scan-Reflexionsprofilklasse (absteigende Güte des Barcodes): A (4), B(3), C(2), D(1), E(0).

[0042] Ablegen auf der Thermoleiste: 5 m Thermopapier wurden unter Verwendung der Herstellereinstellungen mit zwei marktüblichen Thermodruckern: Epson TM-T88 II (Drucker A) und Mettler LP (Drucker B) kontinuierlich mit einem

Schachbrett-Muster bedruckt. Die Thermoleiste wurde auf Ablagerungen und Verschmutzungen hin visuell bewertet und wie folgt benotet: 0 = kein, 1 = erkennbar/leicht, 2 = mittel, 3 = stark/inakzeptabel.

Tabelle V

Muster	optische Dichte		Ablegen Thermoleiste		Reflexionsprofilklasse*
	0,25 mJ/dot	0,50 mJ/dot	A	B	
Beispiel 1	1,23	1,36	1-2	2	D(1), E(0), D(1)
Beispiel 2	1,26	1,40	0	0-1	C(2), D(1), C(2)
Beispiel 3	1,25	1,36	1-2	2	D(1), E(0), D(1)
Beispiel 4	1,30	1,41	0	0-1	C(2), D(1), B(3)
Beispiel 5	1,29	1,43	0	0-1	C(2), D(1), B(3)
Anmerkung: * Auswertung dreier unterschiedlicher Barcodes: längs - quer - längs					

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht, die in einem Bindemittel eingebettete Hohlkugel-Pigmente enthält, sowie gegebenenfalls mit weiteren Schichten und/oder Oberschichten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hohlkugel-Pigmente als Komposit-Pigment vorliegen, wobei auf der Oberfläche eines organischen Hohlkugel-Pigments nanoskalige Pigmentteilchen haften.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nanoskaligen Pigmentteilchen Erdalkalicarbonate, insbesondere Calcium- und/oder Magnesiumcarbonat, Dolomit, kristallines und/oder amorphes Aluminiumhydroxid, synthetische und/oder natürliche Feldsilikate, Calcium- und/oder Magnesiumsulfat, Titandioxid, calcinierte Tone, Clays, Talk, Glimmer, Zinkoxid, synthetische Pigmente auf Polystyrol-Basis und/oder auf Basis von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen oder Mischungen der genannten Pigmentteilchen darstellen.
3. Wärmeaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Calciumcarbonat in Form gefällten und/oder natürlichen Calciumcarbonats, insbesondere mit calcitischer, vateritischer oder aragonitischer Kristallstruktur, und/oder in Form gemahlenden natürlichen Calciumcarbonats vorliegt.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wandmaterial der organischen Hohlkugel-Pigmente auf organischen Polymeren beruht, insbesondere auf Styrol/Acryl-Polymeren und/oder Polystyrol.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Hohlkugel-Pigmente des Komposit-Pigments einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 0,6 bis 5 μm , insbesondere von etwa 0,8 bis 1,5 μm und die nanoskaligen Pigmentteilchen einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 20 bis 500 nm, insbesondere von etwa 150 bis 300 nm aufweisen.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Komposit-Pigment einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 1 bis 10 μm , insbesondere von etwa 1,5 bis 2,5 μm aufweist.
7. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organischen Hohlkugel-Pigmente ein Hohlraumvolumen von etwa 20 bis 70%, insbesondere von etwa 20 bis 55% aufweisen.
8. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der Zwischenschichten das Komposit-Pigment in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Trockenmasse, enthält.

9. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haftung der nanoskaligen Pigmentteilchen auf der Oberfläche der organischen Hohlkugel-Pigmente durch ein Haftmittel bewirkt wird.
- 5 10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Haftmittel ein Copolymer darstellt, das auf die Umsetzung einer oder mehrerer Dicarbonsäuren als Monomer und eines oder mehrerer Monomere in Form von Diaminen, Triaminen, Dialkanolaminen und/oder Trialkanolaminen zurückgeht.
- 10 11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer ein Polyamid ist, das auf gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte C₂-C₁₀-Dicarbonsäuren, insbesondere in Form von Adipinsäure, und den bezeichneten Aminen zurückgeht.
- 15 12. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Diamin-Monomer Diethanolamin und/oder Triethanolamin ist.
- 20 13. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flächige Träger des Aufzeichnungsmaterials beidseitig eine Thermoreaktionsschicht mit Komposit-Pigmente enthaltenden Zwischenschichten aufweist.
- 25 14. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der Zwischenschichten weitere Pigmente enthält, um deren Porosität und Absorptionsfähigkeit zu steuern.
- 30 15. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weiteren Pigmente in Form von natürlichem und/oder gefälltem Calciumcarbonat, Clays oder calcinierten Clays, Diatomenerden, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Kieselsäure, Magnesiumsilikaten und/oder Magnesiumcarbonaten vorliegen.
- 35 16. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weiteren Pigmente einen sphärischen Äquivalentdurchmesser von etwa 0,1 bis 10 µm, insbesondere von etwa 1 bis 5 µm aufweisen.
- 40 17. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Eigenschaftsbegünstigung weitere Additive eingebunden sind, insbesondere optische Aufheller.
- 45 18. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flächige Träger ein Papierträger auf Cellulosefaserbasis, ein synthetischer Papierträger, dessen Fasern ganz oder teilweise aus Kunststofffasern bestehen, oder eine Kunststoffolie ist.
- 50 19. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flächige Träger ein Flächengewicht von etwa 20 bis 600 g/m², insbesondere von etwa 40 bis 300 g/m², die jeweilige(n) Zwischenschicht(en) ein Flächengewicht von etwa 1 bis 12 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 7 g/m², und/oder die Thermoreaktionsschicht(en) ein Flächengewicht von 1 bis 8 g/m², insbesondere etwa 2 bis 6 g/m², aufweisen.
- 55 20. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Oberschicht eine Schutzschicht aus filmbildenden Polymeren, die insbesondere Pigmente enthält, aufweist.
21. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** das filmbindende Polymer vernetzt ist.
22. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flächengewicht des Aufzeichnungsmaterials zwischen etwa 30 und 650 g/m², insbesondere zwischen etwa 40 und 100 g/m², liegt.
23. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf 1 Gewichtsteil Trockengewicht des Komposit-Pigments etwa 0,25 bis 9 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis 6,5 Gew.-% Haftmittel entfallen.
24. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel der jeweiligen Zwischenschicht ein synthetisches und/oder natürliches Polymer darstellt.

25. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylcellulosen, Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Acrylamid-(meth-)acrylat-Copolymeren und/oder Latices, wie insbesondere Polyacrylaten, Styrol-Butadien-Copolymeren, Polyurethanen, Acrylat-Butadien-Copolymeren, Polyvinylacetaten und/oder Acrylnitril-Butadien-Copolymeren, vorliegt.

Claims

1. A heat-sensitive recording material comprising a sheet-like carrier, a thermoreactive layer on at least one side of the sheet-like carrier and an interlayer which is formed between the sheet-like carrier and the respective thermoreactive layer and contains hollow-sphere pigments embedded in a binder, as well as, if appropriate, comprising further layers and/or top layers, **characterised in that** the hollow-sphere pigments are present as composite pigment, with nanoscale pigment particles adhering to the surface of an organic hollow-sphere pigment.
2. A recording material according to claim 1, **characterised in that** the nanoscale pigment particles are alkaline earth carbonates, especially calcium and/or magnesium carbonate, dolomite, crystalline and/or amorphous aluminium hydroxide, synthetic and/or natural field silicates, calcium and/or magnesium sulphate, titanium dioxide, calcined clays, clays, talc, mica, zinc oxide, synthetic pigments based on polystyrene and/or based on urea-formaldehyde resins or mixtures of said pigment particles.
3. A heat recording material according to claim 2, **characterised in that** the calcium carbonate is present in the form of precipitated and/or natural calcium carbonate, especially with a calcitic, vateritic or aragonitic crystal structure, and/or in the form of ground natural calcium carbonate.
4. A recording material according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the wall material of the organic hollow-sphere pigments is based on organic polymers, in particular on styrene/acrylic polymers and/or polystyrene.
5. A recording material according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the organic hollow-sphere pigments of the composite pigment have a spherical equivalent diameter of about 0.6 to 5 μm , especially from about 0.8 to 1.5 μm and the nanoscale pigment particles have a spherical equivalent diameter of about 20 to 500 nm, especially from about 150 to 300 nm.
6. A recording material according to claim 5, **characterised in that** the composite pigment has a spherical equivalent diameter of about 1 to 10 μm especially from about 1.5 to 2.5 μm .
7. A recording material according to at least any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the organic hollow-sphere pigments have a cavity volume of about 20 to 70% especially from about 20 to 55%.
8. A recording material according to at least any one of claims 1 to 7, **characterised in that** at least one of the interlayers contains the composite pigment in a quantity of 5 to 90 % by weight, especially from 50 to 80 % by weight, based on dry mass.
9. A recording material according to at least any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the adhesion of the nanoscale pigment particles to the surface of the organic hollow-sphere pigments is brought about by an adhesive.
10. A recording material according to claim 9, **characterised in that** the adhesive is a copolymer which originates from the reaction of one or more dicarboxylic acids as a monomer and of one or more monomers in the form of diamines, triamines, dialkanolamines and/or trialkanolamines.
11. A recording material according to claim 10, **characterised in that** the copolymer is a polyamide, which originate from saturated or unsaturated, branched or unbranched $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ dicarboxylic acids, especially in the form of adipic acid, and the designated amines.
12. A recording material according to claim 10 or claim 11, **characterised in that** the diamine monomer is diethanolamine and/or triethanolamine.
13. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** the sheet-like

carrier of the recording material has, on both sides, a thermoreactive layer with interlayers containing composite pigments.

14. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** at least one of the interlayers contains further pigments in order to control the porosity and absorption capacity thereof.
15. A recording material according to claim 14, **characterised in that** the further pigments are present in the form of natural and/or precipitated calcium carbonate, clays or calcined clays, diatomaceous earths, aluminium oxide, aluminium hydroxide, silicic acid, magnesium silicates and/or magnesium carbonates.
16. A recording material according to claim 14 or claim 15, **characterised in that** the further pigments have a spherical equivalent diameter of about 0.1 to 10 μm , especially from about 1 to 5 μm .
17. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** further additives, especially optical brighteners, are incorporated to promote properties.
18. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** the sheet-like carrier is a paper carrier based on cellulose fibre, a synthetic paper carrier, the fibres of which comprise completely or partially of plastics material fibres, or a plastics material film.
19. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** the sheet-like carrier has a weight per unit area of about 20 to 600 g/m^2 , especially from about 40 to 300 g/m^2 , the respective interlayer(s) have a weight per unit area of about 1 to 12 g/m^2 , especially from about 2 to 7 g/m^2 and/or the thermoreactive layer(s) have a weight per unit area of 1 to 8 g/m^2 , especially about 2 to 6 g/m^2 .
20. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** it has, as the top layer, a protective layer of film-forming polymers, which contains pigments, especially.
21. A recording material according to claim 20, **characterised in that** the film-forming polymer is cross-linked.
22. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** the weight per unit area of the recording material is between about 30 and 650 g/m^2 , especially between about 40 and 100 g/m^2 .
23. A recording material according to at least any one of claims 9 to 22, **characterised in that** about 0.25 to 9 % by weight, especially about 0.5 to 6.5 % by weight of adhesive, are allotted to 1 part by weight dry weight of the composite pigment.
24. A recording material according to at least any one of the preceding claims, **characterised in that** the binder of the respective interlayer is a synthetic and/or natural polymer.
25. A recording material according to claim 24, **characterised in that** the binder is present in the form of water-soluble starches, starch derivatives, hydroxyethyl celluloses, polyvinyl alcohols, modified polyvinyl alcohols, acrylamide-(meth-)acrylate copolymers and/or latices, such as especially polyacrylates, styrene-butadiene copolymers, polyurethanes, acrylate-butadiene copolymers, polyvinyl acetates and/or acrylonitrile-butadiene copolymers.

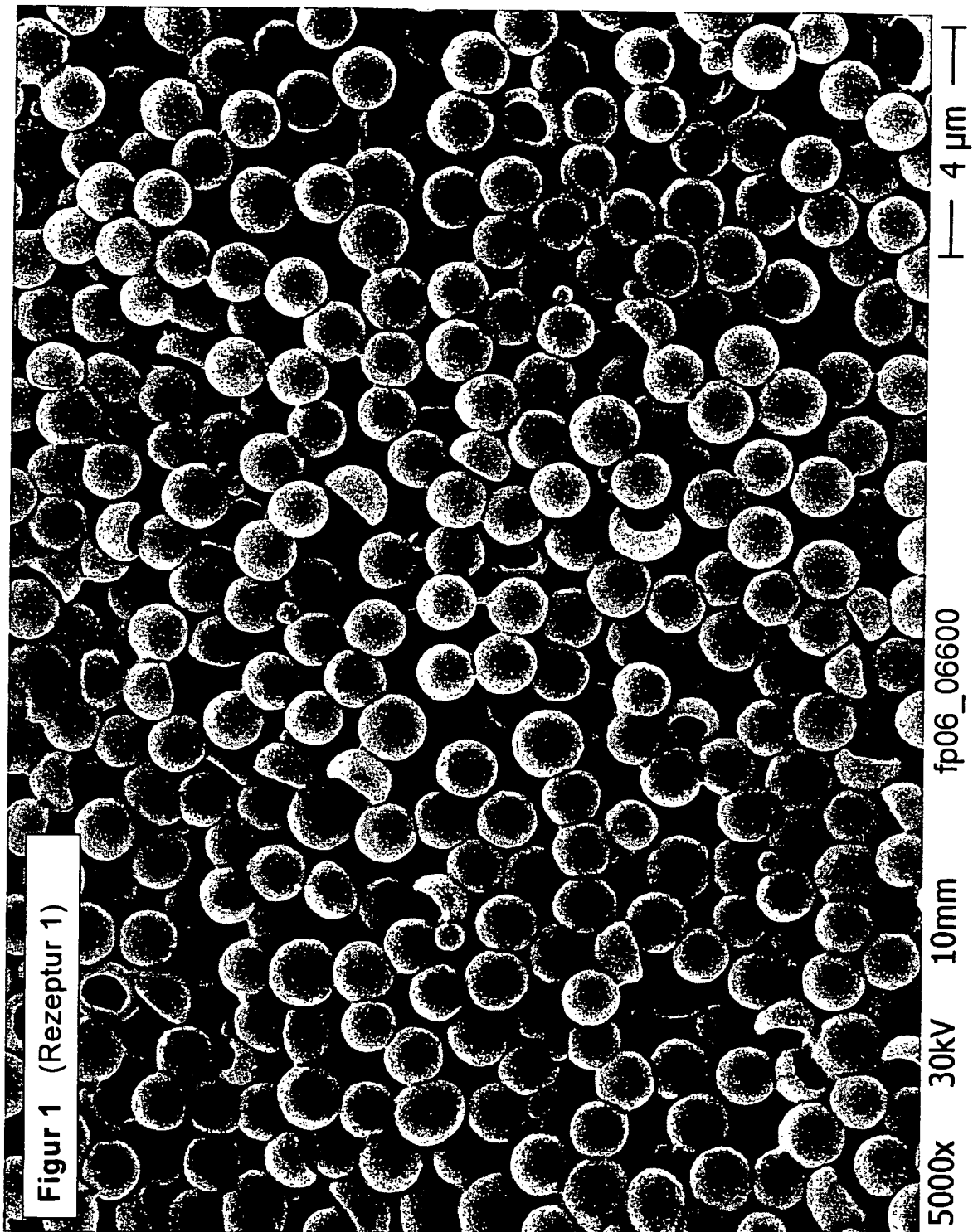
Revendications

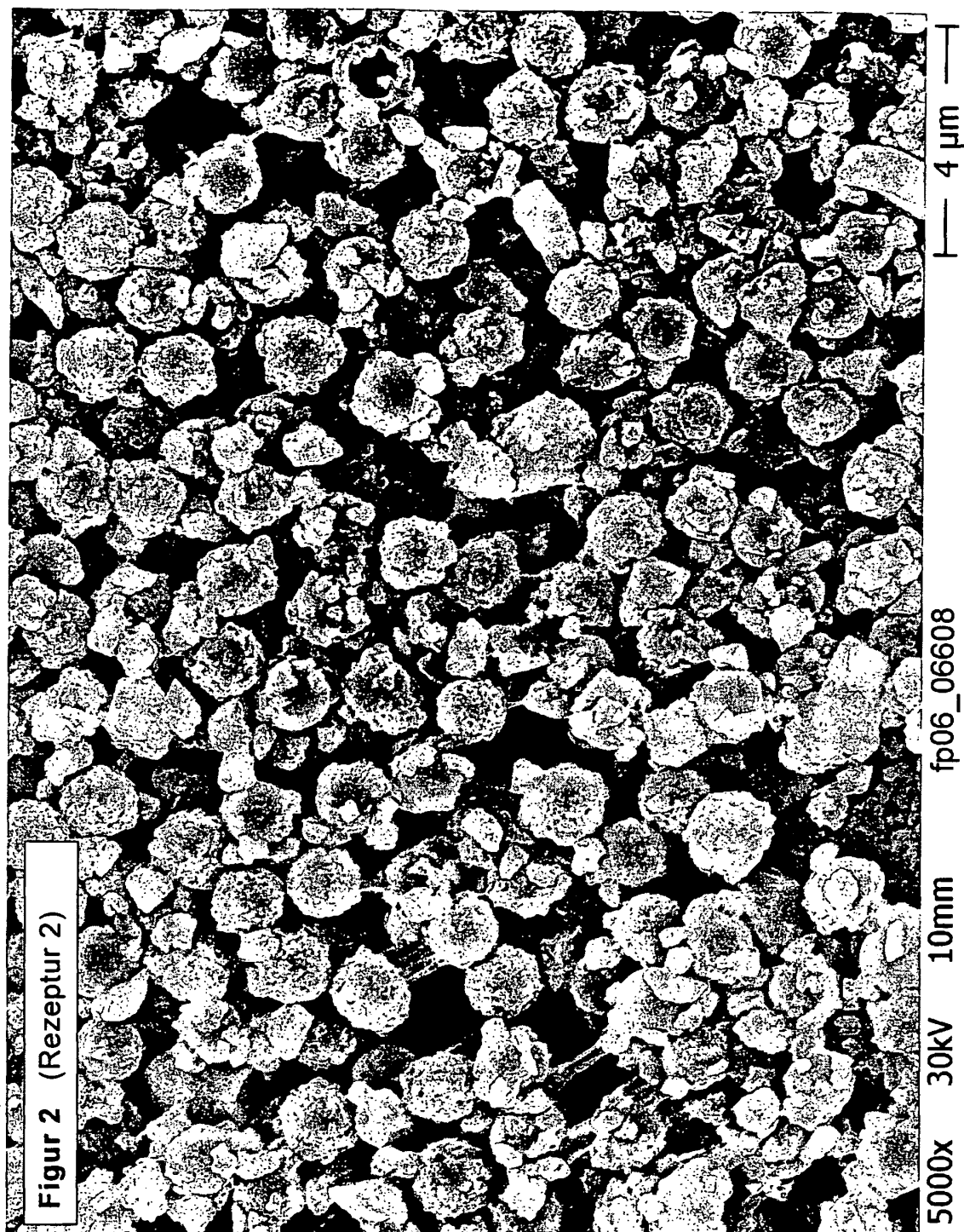
1. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur comprenant un support plat, une couche de réaction thermique sur au moins un côté du support plat et une couche intermédiaire réalisée entre le support plat et la couche de réaction thermique concernée, qui contient des pigments à sphère creuse enfoncés dans un liant, et éventuellement d'autres couches et/ou couches supérieures, **caractérisé en ce que** les pigments à sphère creuse sont présents sous forme de pigment à composite, des particules de pigment de la taille du nanomètre adhérant sur la surface d'un pigment à sphère creuse organique.
2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules de pigment de la taille du nanomètre représentent des carbonates alcalinoterreux, en particulier du carbonate de calcium et/ou du carbonate de magnésium, de la dolomite, de l'hydroxyde d'aluminium cristallin et/ou amorphe, des silicates de terrain synthé-

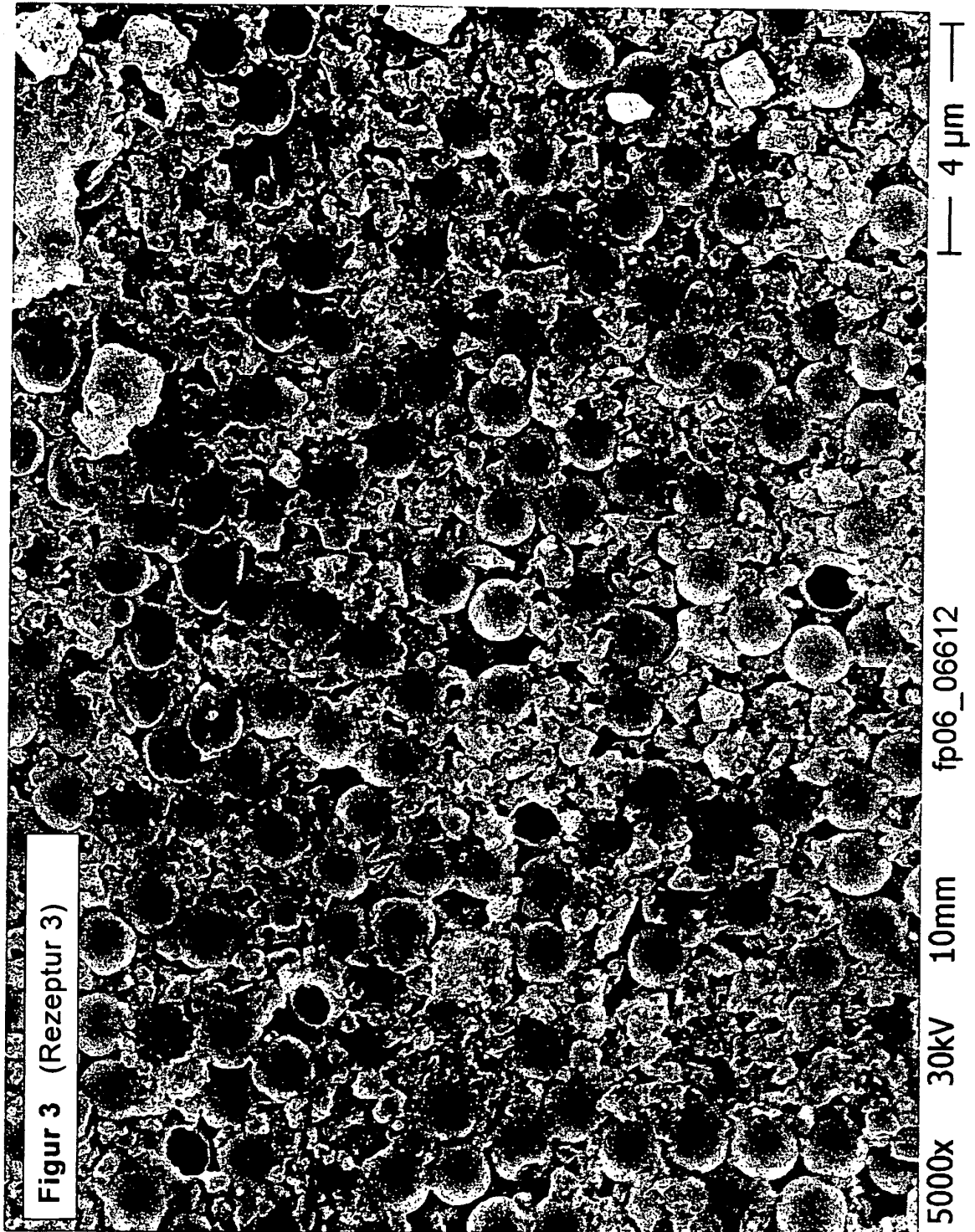
tiques et/ou naturels, du sulfate de calcium et/ou du sulfate de magnésium, du dioxyde de titane, des argiles calcinées, des argiles, du talc, du mica, de l'oxyde de zinc, des pigments synthétiques à base de polystyrène et/ou à base de résines urée-formaldéhyde ou de mélanges desdites particules de pigment.

- 5 **3.** Matériau d'enregistrement de chaleur selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le carbonate de calcium est présent sous forme de carbonates de calcium précipités et/ou naturels, en particulier à structure, de cristal calcitique, vateritique ou aragonitique et/ou sous la forme de carbonates de calcium naturels moulus.
- 10 **4.** Matériau d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le matériau de paroi des pigments à sphère creuse organiques est à base de polymères organiques, en particulier à base de polymères de styrène/acryle et/ou de polystyrène.
- 15 **5.** Matériau d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les pigments à sphère creuse organiques du pigment à composite présentent un diamètre équivalent sphérique d'environ 0,6 à 5 μm , en particulier d'environ 0,8 à 1,5 μm et les particules de pigment de la taille du nanomètre présentent un diamètre équivalent sphérique d'environ 20 à 500 nm, en particulier d'environ 150 à 300 nm.
- 20 **6.** Matériau d'enregistrement selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le pigment à composite présente un diamètre équivalent sphérique d'environ 1 à 10 μm , en particulier d'environ 1,5 à 2,5 μm .
- 25 **7.** Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les pigments à sphère creuse organiques présentent un volume de cavité d'environ 20 à 70 %, en particulier d'environ 20 à 55 %.
- 30 **8.** Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'**au moins une des couches intermédiaires contient le pigment à composite dans une quantité de 5 à 90 % en poids, en particulier de 50 à 80 % en poids, par rapport à la masse sèche.
- 35 **9.** Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'adhérence des particules de pigment de la taille du nanomètre sur la surface des pigments à sphère creuse organiques est réalisée par un agent adhésif.
- 40 **10.** Matériau d'enregistrement selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'agent adhésif représente un copolymère qui est dû à la transformation d'un ou de plusieurs acides dicarboxyliques sous forme de monomère et d'un ou de plusieurs monomères sous forme de diamines, triamines, dialcanolamines et/ou trialcanolamines.
- 45 **11.** Matériau d'enregistrement selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le copolymère est un polyamine qui est dû à des acides dicarboxyliques $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ saturés ou non saturés, ramifiés ou non ramifiés, en particulier sous la forme d'acide adipique, et les amines désignées.
- 50 **12.** Matériau d'enregistrement selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** le monomère de diamine est de la diéthanolamine et/ou de la triéthanolamine.
- 55 **13.** Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le support plat du matériau d'enregistrement présente des deux côtés une couche de réaction thermique avec des couches intermédiaires contenant des pigments à composite.
- 14.** Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au moins une des couches intermédiaires contient d'autres pigments pour commander leur porosité et leur capacité d'absorption.
- 15.** Matériau d'enregistrement selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** les autres pigments sont présents sous forme de carbonate de calcium naturel et/ou précipité, d'argiles ou d'argiles calcinées, de terres à diatomées, d'oxyde d'aluminium, d'hydroxyde d'aluminium, d'acide silicique, de silicates de magnésium et/ou de carbonates de magnésium.
- 16.** Matériau d'enregistrement selon la revendication 14 ou 15, **caractérisé en ce que** les autres pigments présentent un diamètre équivalent sphérique d'environ 0,1 à 10 μm , en particulier d'environ 1 à 5 μm .

17. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** d'autres additifs, en particulier des azureurs optiques, sont intégrés pour améliorer la propriété.
- 5 18. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le support plat est un support papier à base de fibre de cellulose, un support de papier synthétique, dont les fibres sont complètement ou partiellement à base de fibres de carbone, ou est un film plastique.
- 10 19. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le support plat présente un grammage d'environ 20 à 600 g/m², en particulier d'environ 40 à 300 g/m², la/les couche(s) intermédiaire(s) spécifique(s) présente(nt) un grammage d'environ 1 à 12 g/m², en particulier d'environ 2 à 7 g/m², et/ou la/les couche(s) de réaction thermique présente (nt) un grammage de 1 à 8 g/m², en particulier d'environ 2 à 6 g/m².
- 15 20. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente comme couche supérieure une couche de protection à base de polymères filmogènes, qui contient en particulier des pigments.
21. Matériau d'enregistrement selon la revendication 20, **caractérisé en ce que** le polymère filmogène est réticulé.
- 20 22. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le grammage du matériau d'enregistrement est compris entre 30 et 650 g/m², en particulier entre environ 40 et 100 g/m².
- 25 23. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications 9 à 22, **caractérisé en ce que**, sur une partie du poids à l'état sec du pigment à composite, environ 0,25 à 9 % en poids, en particulier environ 0,5 à 6,5 % en poids représentent des agents adhésifs.
- 30 24. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liant de la couche intermédiaire respective représente un polymère synthétique et/ou naturel.
- 35 25. Matériau d'enregistrement selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** le liant est présent sous forme d'amidons solubles à l'eau, de dérivés d'amidon, d'hydroxyéthylcelluloses, d'alcools polyvinyliques, d'alcools polyvinyliques modifiés, de copolymères d'acrylamide-(méth)acrylate et/ou latices, comme en particulier des polyacrylates, des copolymères styrènebutadiène, des polyuréthanes, des copolymères acrylatebutadiène, des polyacétates de vinyle et/ou des copolymères acrylonitrile-butadiène.







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

- US 6759366 A [0002] [0003]