



(11) **EP 2 070 714 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.06.2009 Patentblatt 2009/25

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

(21) Anmeldenummer: **07122806.8**

(22) Anmeldetag: **11.12.2007**

(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 Bielfeld GmbH 33699 Bielefeld (DE)**

(72) Erfinder: **Tsukada, Hidetaka 33609, Bielefeld (DE)**

(74) Vertreter: **Hiller, Volker Mitsubishi HiTec Paper Flensburg GmbH Husumer Strasse 12 24941 Flensburg (DE)**

Bemerkungen:
Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

(57) Es wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorgeschlagen, wobei zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine Hohlkörperpigmente umfassende Zwischenschicht ausgebildet ist. Kennzeichnend für das neue wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist die Kombination der Merkmale,

- ☐ dass die Zwischenschicht ferner mindestens eine Komponente aufweist, ausgesucht aus der Liste, umfassend Borsäure und (Di-)Natriumtetraborat-Decahydrat, und
- ☐ dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mittels Schlitzgießer, sogenannter Curtain Coater, oder Gleitflächengießer, sogenannter Slid (Curtain) Coater, aufgebracht ist.

EP 2 070 714 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine Hohlkörperpigmente umfassende Zwischenschicht ausgebildet ist.

[0002] Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial der genannten Art ist beispielsweise aus der EP-A-0 570 186 bekannt. Hier soll die Zwischenschicht des bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials vernetzte Polymer-
 teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,2 bis 5,0 μm sowie zusätzlich ein anorganisches Pigment enthalten,
 wobei das Letztgenannte über eine Ölabsorption von weniger als 170 ml/100 g verfügt. Die Schrift offenbart ein Abmischungsverhältnis von organischen Polymerteilchen zu anorganischem Pigment im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 9. Hinsichtlich
 der Fragestellung, ob es sich um Polymerteilchen mit einer Hohlraumstruktur handelt, enthält diese Schrift keinerlei
 Angaben. Die Wirkung der Zwischenschicht wird in der Schrift dadurch erklärt, dass die organischen und anorganischen
 Pigmentteilchen eine wechselseitige Wirkung besitzen und Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche des als Substrat
 eingesetzten Papiers ausgeglichen bzw. geglättet werden. Eine Penetration der die Aufzeichnungsschicht bildenden
 Komponenten in das Substrat soll so unterdrückt und eine wärmeisolierende Schicht mit hohem Hohlraumverhältnis
 erhalten werden.

[0003] Aus der DE-A-39 01 234 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bekannt, bei dem in einer Zwischen-
 schicht ein aufgeschäumter Anteil mit winzigen Zwischenräume vorgesehen ist. Dazu wird in einem der offenbarten
 Verfahren vorgeschlagen, winzige Kunststoff-Hohlteilchen aus thermoplastischem Material in expandiertem Zustand in
 eine solche Zwischenschicht einzubringen, wobei in den hergestellten Teilchen Luft oder andere Gase enthalten sind.
 Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante ist eine Zwischenschicht vorgesehen, die einen expandierbaren Kunststoff-
 füllstoff enthält, der Hohlteilchen aus einem thermoplastischen Material und ein in diesen Teilchen enthaltendes Lö-
 sungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt umfasst. Beim Erhitzen expandiert die Zwischenschicht und es entstehen
 gewisse Hohlräume. Schließlich wurde auch eine Zwischenschicht vorgeschlagen, die ein Treibmittel und ein thermo-
 plastisches Material enthält. Bei Erhitzung entsteht so eine Zwischenschicht mit zellenförmiger Struktur.
 Die Zwischenschicht kann auf eine das Substrat abdeckenden Grundschrift aufgetragen werden, die anorganisches
 Pigment und Bindemittel enthält. Für die Zumischung von anorganischem Pigment zur Zwischenschicht findet sich in
 der Schrift keine Offenbarung.

[0004] Die bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien konnten hinsichtlich ihres Erscheinungsbildes
 in weiten Bereichen ihrer möglichen Anwendungsgebiete durchaus überzeugen, jedoch stellt das Problem einer solchen
 Auflösung des Wärme induzierten Druckbildes, die auch die Darstellung von Barcodes ermöglicht, welche ohne Schwierig-
 keiten ausgelesen werden können, die Entwickler immer wieder vor große Schwierigkeiten. Die Barcodes müssen
 gestochen scharf dargestellt werden: Fehlstellen in der Darstellung der Barcodes, so genannte Missing Dots, führen
 sofort zu Schwierigkeiten im Erkennen der Barcodes, was Störungen zur Folge hat in den Unternehmen, die Barcode-
 Kennzeichnungen auf ihren Produkten benutzen. Auch müssen die Barcodes eine große Druckdichte aufweisen, müssen
 also auch bei schneller Bedruckung mittels Thermodruckkopf ausreichend schwarz sein, damit die Barcode-Erkennung
 ohne jegliche Schwierigkeiten funktioniert.

[0005] Die Lösung für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das die obigen Probleme löst, sieht ein solches
 Material mit einem Substrat und einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeich-
 nungsschicht vor, wobei zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine Hohlkörperpigmente
 umfassende Zwischenschicht ausgebildet ist. Kennzeichnend für das neue wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial
 ist die Kombination der Merkmale,

☐ dass die Zwischenschicht ferner mindestens eine Komponente aufweist, ausgesucht aus der Liste, umfassend
 Borsäure und (Di-)Natriumtetraborat-Decahydrat, und

☐ dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mittels Schlitzgießer, sogenannter Curtain Coater, oder Gleit-
 flächengießer, sogenannter Slid (Curtain) Coater, aufgebracht ist.

[0006] Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, dass alle vorgenannten Merkmale miteinander kombiniert werden,
 da nur allein durch die Merkmalskombination die Aufgabe überzeugend gelöst werden kann.

[0007] Die Einbindung von Hohlkörperpigmenten, besser organischen Hohlkörperpigmenten, in die Zwischenschicht
 ist wesentlich für die vorliegende Erfindung, da solche organischen Hohlkörperpigmente in einem besonderen Maße
 einem hohen Wärmereflexionsvermögen der Zwischenschicht zuträglich sind. Die in einer Zwischenschicht eines wär-
 meempfindlichen Aufzeichnungsmaterials angeordneten organischen Hohlkörperpigmente weisen in ihrem Inneren Luft
 auf, die einen guten Wärmeisolator darstellt. Die so als Wärmereflexionsschicht optimierte Zwischenschicht erhöht das
 Ansprechverhalten der Aufzeichnungsschicht gegenüber Wärme: die vom Thermokopf während des Druckprozesses
 emittierte Wärme bewirkt folglich zum einen unmittelbar den Farbbildungseffekt in der wärmeempfindlichen Aufzeich-

nungsschicht und zum anderen nach Reflexion an der Zwischenschicht bei erneutem Durchgang durch die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht. Durch diese zweifache Ausnutzung der vom Thermokopf emittierten Wärme wird das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials deutlich erhöht. Ferner vermögen diese Zusammenhänge die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker nach oben zu setzen.

[0008] Da der Thermokopf während des wärmeinduzierten Druckprozesses in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein Schmelzen der wachsartigen Bestandteile in der Aufzeichnungsschicht bewirkt, ist es zweckdienlich, wenn die Zwischenschicht neben den organischen Hohlkörperpigmenten auch anorganische Pigmente enthält.

[0009] Die anorganischen Pigmente dieser Zwischenschicht bewirken eine Absorption der Schmelze. Es ist dabei besonders vorteilhaft, wenn die Pigmente der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g und noch besser von 100 cm³/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweisen. Kalzinierter Kaolin, Kalziumkarbonat, Siliziumdioxid und Kaolin haben sich aufgrund ihres großen Absorptionsvermögens besonders bewährt. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0010] Das Mengenverhältnis zwischen organischen Hohlkörperpigmenten und anorganischen Pigmenten ist ein Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 15 bis 70 Gewichtsteilen bzw. besser zu 20 bis 60 Gewichtsteilen aus organischem Hohlkörperpigment und zu 85 bis 30 Gewichtsteilen bzw. besser zu 80 bis 40 Gewichtsteilen aus anorganischem Pigment besteht. Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Pigmentmischung zu 45 bis 55 Gewichtsteilen aus organischem Hohlkörperpigment und zu 55 bis 45 Gewichtsteile aus anorganischem Pigment besteht. Dabei beziehen sich die Angaben zu den Gewichtsteilen hier auf den Gesamtpigmentanteil in der Zwischenschicht, womit sich die Gewichtsteile aus organischen Hohlkörperpigmenten und anorganischen Pigmenten jeweils auf 100 Gewichtsteile addieren.

[0011] Grundsätzlich kann der Anteil an organischen Hohlkörperpigmenten gezielt und bevorzugt auf einen Anteil über 60 Gewichtsteile bis auf 100 Gewichtsteile, bezogen auf Gesamtpigmentanteil in der Zwischenschicht, festgelegt werden, sofern das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht aufweist, die anorganische Pigmente mit einer Ölabsorption möglichst in einem Bereich von größer 100 cm³/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, enthält.

[0012] Die organischen Hohlkörperpigmente weisen eine Wandung aus thermoplastischem Harz auf, der bevorzugt (Meth)Acrylnitril-Copolymer, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystyrol, Styrolacrylat, Polyacrylnitril oder Polyacrylsäureester umfasst. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen Hohlkörperpigmenten sind vorstellbar. Eine Glasübergangstemperatur größer oder gleich 100°C und bevorzugt größer oder gleich 105°C wurde als positiv erkannt, weil unterhalb dieser Temperaturen ein erhöhter Vergilbungsgrad des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials festgestellt wurde.

[0013] Die Teilchengröße der organischen Hohlkörperpigmente liegt idealerweise in einem Bereich von 0,4 µm bis kleiner 1,5 µm, besonders bevorzugt ist ein Bereich von 0,9 µm bis 1,2 µm. Teilchengrößen unterhalb von 0,4 µm können zum Teil mit erheblichen Nachteilen auf Grund rheologischer Verarbeitungsschwierigkeiten verbunden sein. Teilchengrößen oberhalb von 1,5 µm zeigen ein zu grobkörniges Verhalten und verhindern eine bevorzugte egalisierende Wirkung der Zwischenschicht. Für die anorganischen Pigmente empfiehlt sich besonders eine Teilchengröße von kleiner 2 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,75 µm bis 1,8 µm, wobei die genannten Werte für die Teilchengröße sowohl bei den organischen Hohlkörperpigmenten wie auch bei den anorganischen Pigmenten als D₅₀-Werte zu verstehen sind. In Versuchen zeigte es sich als vorteilhaft, wenn das Verhältnis der Teilchengröße des organischen Hohlkörperpigments zur Teilchengröße des anorganischen Pigments in einem Bereich von 1 : 0,75 bis 1 : 2 und noch besser in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 1,9 liegt.

[0014] Ein erfindungskennzeichnendes Merkmal des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials ist die Einbindung einer Komponente, ausgesucht aus der Liste, umfassend Borsäure und (Di-)Natriumtetraborat-Decahydrat - das ist Borax, in die Zwischenschicht. Die beiden Komponenten, die allein oder auch in Kombination untereinander verwendet werden können, bewirken eine besonders gute Lagenhaftung zwischen der organische Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht und der darauf ausgebildeten Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, was in zahlreichen Versuchen mit und ohne die beiden Komponenten in der Zwischenschicht herausgefunden wurde. Der Anteil von Borsäure und/oder Borax in der Zwischenschicht beträgt bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Pigment.

[0015] Eine gute Verankerung der organische Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei Verwendung von Borsäure und/oder Borax in der Zwischenschicht wird durch die Einbindung von Polyvinylalkohol in der Aufzeichnungsschicht begünstigt. Dabei kann der Polyvinylalkohol als Binder in der Aufzeichnungsschicht von Beginn an eingearbeitet sein, genauso ist eine Eindiffundierung des Polyvinylalkohols aus einer die Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht oder aus einer zwischen einer solchen Schutzschicht und der Aufzeichnungsschicht vorzusehenden Diffusionsschicht möglich. In allen Fällen weist die Aufzeichnungsschicht schließlich Polyvinylalkohol auf, der dann mit der Borsäure bzw. dem Borax, der aus der Zwischenschicht in die Aufzeichnungsschicht hineindiffundiert, vernetzend reagiert.

[0016] Im Sinne der vorherigen Ausführungen ist es eine erste bevorzugte Ausführungsvariante, wenn die wärme-

empfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel Polyvinylalkohol umfasst. Bei einer zweiten bevorzugten Ausführungsvariante, die alternativ oder ergänzend zur ersten Ausführungsvariante zu betrachten ist, wird die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht durch eine Schutzschicht abgedeckt, wobei die Schutzschicht Polyvinylalkohol enthält. Eine dritte bevorzugte Ausführungsvariante, die alternativ oder ergänzend zur ersten und zur zweiten Ausführungsvariante zu betrachten ist, sieht die Ausbildung einer Diffusionsschicht zwischen wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht vor, wobei die Diffusionsschicht in erster Linie und hauptsächlich aus Polyvinylalkohol besteht.

[0017] Der Polyvinylalkohol kann für alle beschriebenen Ausführungsvarianten ein handelsüblicher nicht-modifizierter Polyvinylalkohol, beispielsweise NM11, sein. In Versuchen zeigte es sich mitunter als besonders vorteilhaft, wenn der Polyvinylalkohol ein

- mit Carboxylgruppen oder mit Carbonylgruppen modifizierter,

- mit Silanolgruppen modifizierter,

- oder Diaceton-modifizierter

Polyvinylalkohol ist, weshalb solche Polyvinylalkohole als besonders bevorzugt gelten. Auch die Mischung von unterschiedlich modifizierten Polyvinylalkoholen in den unterschiedlichen Schichten ist nicht nur vorstellbar, sondern gilt als bevorzugt. So konnten beispielsweise sehr gute Ergebnisse erzielt werden, wenn eine Mischung aus mit Carbonylgruppen modifiziertem Polyvinylalkohol und mit Silanolgruppen modifiziertem Polyvinylalkohol benutzt wird.

[0018] Ein weiteres erfindungskennzeichnendes Merkmal für das hier vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial ist, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mittels Schlitzgießer, sogenannter Curtain Coater, oder mittels Gleitflächengießer, sogenannter Slid (Curtain) Coater, aufgebracht ist.

[0019] Bei den so genannten Schlitzgießern tritt das flüssige Beschichtungsmaterial durch einen nach unten gerichteten, quer über das zu beschichtende bahnförmige Trägermaterial angeordneten Auslassspalt aus und bildet dort unmittelbar den frei fallenden Flüssigkeitsvorhang aus. Bei den so genannten Gleitflächengießern wird das flüssige Beschichtungsmaterial zunächst auf eine abwärts geneigte Gleitfläche aufgegeben, wo die Flüssigkeit in einem dünnen Film unter dem Einfluss der Schwerkraft die Gleitfläche hinab fließt und an deren Ende den frei fallenden Flüssigkeitsvorhang ausbildet. Der Farbvorhang trifft entlang der Benetzungslinie auf das Trägermaterial, das im vorliegenden Fall Substrat und die Zwischenschicht umfasst. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist dabei als Benetzungslinie die quer über die Bahn des Trägermaterials verlaufende, im Idealfall statische und geradlinige Schnittachse des Flüssigkeitsvorhangs mit der kontinuierlich bewegten Trägerbahn zu verstehen.

[0020] Herausragender Vorteil der Gleitflächengießer ist insbesondere, dass mehr als ein Beschichtungsmaterial simultan auf das Trägermaterial abgelegt werden kann. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, dass neben der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht die optional vorgesehene Schutzschicht und gegebenenfalls auch noch die zwischen Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht vorgesehene Diffusionsschicht in einem einzigen Arbeitsgang mit einem einzigen Gleitflächengießer auf das mit der Zwischenschicht versehenen Substrat aufgebracht werden kann. Bei Verwendung von mehreren hintereinander angeordneten Schlitzgießern ist insbesondere die energetisch vorteilhafte Nass-in-nass-Beschichtungsmethode vorteilhaft und gilt hier als besonders bevorzugt. In einem solchen Fall sind zwischen den einzelnen Schlitzgießern keine Trocknungsaggregate notwendig und das Aufzeichnungsmaterial wird erst getrocknet, nachdem die Aufzeichnungsschicht und die gegebenenfalls vorgesehenen Schutz- und Diffusionsschichten aufgetragen sind.

[0021] Die erfindungsgemäß mittels Schlitzgießer oder Gleitflächengießer optional zusammen mit der Schutzschicht und/oder Diffusionsschicht - aufgetragene Aufzeichnungsschicht weist neben dem oben erläuterten Vorteil ferner die positiven Eigenschaften auf, dass eine derart aufgetragene Schicht bzw. dass derart aufgetragene Schichten hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften zur Darstellung von Barcode-Kennzeichnungen optimiert sind, ohne dass es hierfür nach ihrer Auftragung auf das Trägermaterial einer Nachbehandlung zur weiteren Konditionierung, beispielsweise mittels Rakelstab oder Streichmesser bedarf, wobei eine solche Nachbehandlung im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht ausgeschlossen wird. Das bedeutet, dass im bevorzugten Fall mit der Auftragung der Aufzeichnungsschicht - optional zusammen mit der Schutzschicht und/oder Diffusionsschicht - auf das Trägermaterial das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial fertig gestellt ist. Eine anschließende Glättung und Verdichtung des Aufzeichnungsmaterials mittels Online-Glättwerk bzw. Online-Kalender und/oder mittels Offline-Glättwerk bzw. Offline-Kalender ist möglich und gilt wegen eines optimierten Erscheinungsbildes des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials als besonders bevorzugt.

[0022] Ein großes Problem bei mittels Flüssigkeitsvorhang aufgetragenen Schichten ist die nicht optimale Verankerung der jeweiligen Schicht auf das sie tragende Trägermaterial. Durch die erfindungsgemäße Einbindung von Borsäure und/oder Borax in die organische Hohlkörperpigmente aufweisende Zwischenschicht wird dieses Problem nachhaltig gelöst, wobei - wie bereits ausgeführt - die gute Verankerung der Zwischenschicht mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht durch die Einbindung von Polyvinylalkohol in der Aufzeichnungsschicht begünstigt wird.

[0023] Die Zwischenschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials umfasst neben den organischen Hohlkörperpigmenten und der mindestens einen Komponente, ausgesucht aus der Liste, umfassend Borsäure und (Di-)Natriumtetraborat-Decahydrat, ferner ein Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Butadien-Latex, Stärke, Carboxy-Methyl-Cellulose und Cellulosederivate, wobei besonders Styrol-Butadien-Latex allein oder in Kombination insbesondere mit Stärke bevorzugt ist. Bei Bindemittelmischungen besteht der Bindemittelanteil in der Zwischenschicht bevorzugt zu 10 bis 40 Gewichtsteilen, noch besser zu 15 bis 25 Gewichtsteilen, aus Styrol-Butadien-Latex und zu 5 bis 20 Gewichtsteilen, noch besser zu 7 bis 15 Gewichtsteilen, aus Stärke, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Pigment.

[0024] Die zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht positionierte Zwischenschicht kann einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Masse an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Zum Auftrag der Zwischenschicht bietet sich unter anderem eine Filmpresse an, bevorzugt sind jedoch egalisierende Auftragswerke wie beispielsweise Rollraket und Streichmesser bzw. -klinge.

[0025] Besonders vorteilhaft wirkt sich die Ausbildung der Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 3 g/m² bis 20 g/m² und noch besser zwischen 5 g/m² und 8 g/m² aus.

[0026] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht kann grundsätzlich alle bekannten Farbbildner sowie dazu im einzelnen passende Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Besonders bevorzugt sind als Farbbildner

- 6'-(dipentylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one sowie
- Spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one-6'-(diethylamino)-3'-methyl-2'-(3-tolylamino)

und solche, ausgewählt aus der Gruppe der Fluoranverbindungen, wie beispielsweise

- 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. und ganz besonders
- 3-(Ethylisoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran und
- 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (= ODB 2).

[0027] Zu den genannten Farbbildnern im einzelnen passende organische Farbakzeptoren sind insbesondere solche, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan (= BPA),
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol,
- 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon,
- 4-hydroxy-4'-isopropoxy-Diphenylsulfon,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-oxy-phenyl)-Harnstoff,
- 2,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,
- N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]acetamid,

freilich ohne auf die genannten Farbakzeptoren beschränkt zu sein. Für die Farbbildner empfiehlt sich eine mittlere Teilchengröße in einem Bereich von größer 0,3 µm bis maximal 1 µm, insbesondere von 0,45 µm bis 0,9 µm. Die Grenzen werden nach oben durch eine zu geringe Empfindlichkeit und nach unten durch eine sonst zu starke Neigung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zur Vergrauung vorgegeben.

[0028] Wie bereits ausgeführt umfasst die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht Polyvinylalkohol zur Begünstigung einer guten Verankerung der organische Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Zusätzliche geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze

von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die als Beispiele für wasserlösliche Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als zusätzliche Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten neben Polyvinylalkohol insbesondere Stärke in Verbindung mit Styrol-Butadiene-Copolymere als besonders bevorzugte Bindemittel. Die Bindemittel sollen, einzeln oder in Kombination untereinander in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden, bevorzugt einen Bereich von 12 bis 21 Gew.-% in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, ausmachen.

[0029] Zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes während der Zeiten, in denen das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial während des Druckprozesses am Thermokopf entlang geführt wird, und um ein übermäßiges Ablegen des Aufzeichnungsmaterials während dieser Zeiten am Thermokopf zu vermeiden, kann das Beschichtungsmaterial zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht 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. Zur Sicherstellung eines stabilen Flüssigkeitsvorhangs aus dem Beschichtungsmaterial zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthält das Beschichtungsmaterial Benetzungsmittel, wie beispielsweise Nopcowet 50 der Firma Nopco Paper Technology GmbH, Deutschland, ohne auf dieses spezielle Produkt in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0030] Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure sowie kalziniertes Kaolin und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere kalziniertes Kaolin und Kalziumkarbonat als bevorzugt gelten, die jeweils bevorzugt in einer Menge von 15 bis 28 Gew.-% und noch besser zwischen 20 und 26,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein sollen.

[0031] Die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit bevorzugt auch Sensibilisatoren mit einem Schmelzpunkt idealerweise zwischen 60°C und 180°C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt zwischen 80°C und 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 (= BNE), 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.

[0032] Weiterhin als bevorzugt gilt, wenn in der Aufzeichnungsschicht unter Einwirkung von Wärme ein permanentes Farb- bzw. Schriftbild ausgebildet werden kann.

[0033] Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht soll bevorzugt zwischen 1,5 und 10 g/m² und besonders bevorzugt zwischen 2 und 5,5 g/m² liegen.

[0034] 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.

[0035] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann eine Schutzschicht aufweisen, die auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen ist und diese ganz oder teilweise abdeckt. Die Schutzschicht nimmt dabei zum einen die Aufgabe wahr, die unter ihr angeordnete Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen wie Öle, Fette, Wasser und Weichmacher zu schützen und zum anderen, die Bedruckbarkeit des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials insbesondere im Offset- und Flexodruck zu verbessern.

[0036] Eine mögliche Ausführungsform für eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise abdeckenden Schutzschicht sieht Zinkstearat, als Bindemittel Polyvinylalkohol, als Pigment Aluminiumhydroxid und/oder alternativ auch Siliciumdioxid sowie einen oder mehrere Vernetzer vor, wobei besonders bevorzugte Mengen für eine solche Schutzschicht in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben sind:

Tabelle 1:

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

[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 1,0 bis

4,5 g/m² bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugt wird die Schutzschicht mittels Schlitzgießer oder mittels Gleitflächen-
gießer aufgebracht. Sofern sie mittels Gleitflächengießer aufgebracht wird, gilt die simultane Aufbringung von Aufzeich-
nungsschicht und Schutzschicht bzw. von Aufzeichnungsschicht, Diffusionsschicht und Schutzschicht als ganz beson-
ders bevorzugt.

[0038] Alternativ zu der streichtechnischen Aufbringung der Schutzschicht kann die Schutzschicht auch aufgedruckt
sein.

[0039] 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.

[0040] Als Substrat wird Papier und ganz besonders ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier bevorzugt,
ohne dass die Erfindung auf solche Substrate beschränkt ist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier
ist ein nicht in einer Leimpresse oder mittels Streichvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die
Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als
Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

[0041] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann in einer besonderen Ausführungsform auch eine Rück-
seitenbeschichtung aufweisen, die auf der Substratseite aufgetragen ist, die der mit der wärmeempfindlichen Aufzeich-
nungsschicht versehenen Seite gegenüberliegt. Eine solche Rückseitenbeschichtung wird beispielsweise in der DE-A-
197 48 258 vorgeschlagen und dient dann einer verbesserten rückseitigen Bedruckbarkeit des Aufzeichnungsbogens
im Offset- und Flexodruckverfahren sowie einer verbesserten Sperrwirkung der Rückseite gegenüber Weichmachern,
Ölen und Fetten. Für die flächenbezogene Masse der Rückseitenbeschichtung haben sich Auftragsmengen in einem
Bereich von 1 bis 3 g/m² und besonders zwischen 1,5 und 2,5 g/m² als vorteilhaft erwiesen.

[0042] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-
% (Gewichts-%) und zu Gewichtsteilen beziehen sich jeweils auf das "otro"-Gewicht, d. h. auf absolut trockene Ge-
wichtsteile.

[0043] Die Erfindung soll anhand der folgenden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsbeispiele
3 und 4 näher erläutert werden:

[0044] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird zunächst für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele als Substrat eine
Papierbahn aus einer Mischung aus gebleichtem und gemahlenem Nadelholzsulfatzellstoff und Eukalyptuszellstoff mit
einer flächenbezogenen Masse von 66 g/m² unter Zusatz üblicher Beischlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt.

[0045] Zur Ausbildung der jeweiligen Zwischenschicht für die beiden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 und für
die beiden Vergleichsbeispiele 3 und 4 werden die folgenden Rezepturen aus Tabelle 2 benutzt:

Tabelle 2:

Bestandteil		Gewichtsteile (otro)			
		Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Vernetzer	Borax	1	1	1	---
Dispergiermittel	Dispex N40	0,2	0,2	0,2	0,2
Anorganisches Pigment	Ansilex 93 (Kalziniertes Kaolin)	50	50	50	50
Organisches Hohlkörperpigment	Ropaque AF 1055	50	50	50	50
Stärke	---	10	10	10	10
Styrol-Butadien-Latex	Litex P5100	20	20	20	20

[0046] Bezugsquellen:

- Dispex N40: CIBA Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, 68623 Lampertheim, Deutschland
- Ansilex 93: Engelhard, 101 Wood Avenue, New York, USA
- Ropaque AF 1055: Rohm & Haas, In der Kron 4, 60489 Frankfurt, Deutschland
- Litex P51 00: Polymer Latex GmbH & Co. KG, 45764 Marl, Deutschland

[0047] Unter Nutzung einer separaten Streichmaschine werden jeweils auf das Substrat frontseitig und mittels eines
Klingen-Auftragswerkes die Streichmassen lt. Tabelle 2 zur Ausbildung jeweils einer Zwischenschicht von 6 g/m² aufge-

bracht,

wobei die Zwischenschicht in jedem der Beispiele bzw. Vergleichsbeispiele das Substrat vollständig abdeckt.

[0048] Zur Ausbildung einer für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele wirkungsgleich aufgebauten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wird die folgende Rezeptur aus Tabelle 3 benutzt.

Tabelle 3:

Bestandteil		Gewichtsteile (otro)	Gew.-% (otro)* ¹
Verschiedene Dispergiermittel	---	0,93	2,86
Farbbildner	ODB 2	3	9,22
Farbakzeptor	BPA	7	21,51
Sensibilisator	BNE	7	21,51
Pigment	Kalziumkarbonat	8	24,59
Benetzungsmittel* ²	Nopcowet 50	0,1	0,31
Gleitmittel	---	1	3,07
Polyvinylalkohol	Gohsenol NM 11	5,5	16,91

*¹) %-Werte gültig für die Beispiele 1 und 2
*²) Eintrag nur bei den Beispielen 1 und 2

Bezugsquellen:

- Gohsenol NM 11: Nippon Gohsei, Osaka, Japan

[0049] Im Falle der beiden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 unter Verwendung eines Schlitzgießer-Auftragwerkes (Curtain Coater) und im Falle der beiden Vergleichsbeispiele 3 und 4 unter Verwendung eines Lüftbürsten-Auftragwerkes wird auf die Zwischenschicht eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht lt. Rezeptur aus Tabelle 3 mit einer flächenbezogenen Masse von 2,5 g/m² aufgetragen. Dabei kommt im Falle der beiden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 die gleiche Streichmaschine zum Einsatz, mit der auch zuvor die Zwischenschicht aufgetragen und getrocknet wurde. In diesem Fall können somit die beiden Schichten, Zwischenschicht und Aufzeichnungsschicht, in einem einzigen Streichmaschinendurchgang ausgebildet werden.

[0050] Im gleichen Arbeitsgang und nach Trocknung von Zwischenschicht und Aufzeichnungsschicht wird innerhalb des erfindungsgemäßen Beispiels 2 mittels eines zweiten Curtain Coaters eine die Aufzeichnungsschicht vollständig abdeckende Schutzschicht von 1,5 g/m² aufgetragen. Zur Ausbildung der Schutzschicht wird eine Rezeptur verwendet, wie sie in der folgenden Tabelle 4 wiedergegeben wird.

Tabelle 4:

Bestandteil		Gewichtsteile (otro)
Dispergiermittel	Dispex N40	0,05
Pigment	Al(OH) ₃	5
Gleitmittel	---	2
Polyvinylalkohol	NM 11	15

[0051] Die beiden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 sowie die beiden Vergleichsbeispiele 3 und 4 sollen hinsichtlich der Wiedergabe von Barcodes und dem Vorhandensein von Missing Dots beurteilt werden. Zu diesem Zweck werden Thermoausdrucke mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Fa. Atlantek (USA) auf Proben gemäß der beiden erfindungsgemäßen Beispiele sowie der beiden Vergleichsbeispiele erstellt. Dabei wird ein Thermokopf mit 300 dpi bei 11,74 mJ/mm² verwendet. Die schwarz/weiß-Übergänge der Thermoausdrucke sowie die vollflächig schwarz gefärbten Bereiche werden visuell unter Zuhilfenahme von Vergrößerungsgläsern beurteilt mit folgenden Ergebnissen, siehe Tabelle 5:

Tabelle 5:

Kurzzusammenfassung der wichtigsten Merkmale

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs-beispiel 3	Vergleichs-beispiel 4
Zwischenschicht	Organische Hohlkörperpigmente + anorganische Pigmente, Stärke + Styrol-Butadien-Latex als Binder, Borax	wie Beispiel 1	wie Beispiel 1	Organische Hohlkörperpigmente + anorganische Pigmente, Stärke + Styrol-Butadien-Latex; - kern Borax -
Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht	Curtain Coater	Curtain Coater	Luftbürste	Luftbürste
Auftrag der Schutzschicht	---	Curtain Coater	---	---
Benotung *, Missing Dots	1	2	4	5
4Benotung *, Darstellung Barcode	1	2	5	6

*) Maßstab: Schulnoten von 1 bis 6

[0052] Tabelle 5 beweist die Überlegenheit des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber dem Stand der Technik.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine Hohlkörperpigmente umfassende Zwischenschicht ausgebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 - die Zwischenschicht ferner mindestens eine Komponente aufweist, ausgesucht aus der Liste, umfassend Borsäure und (Di-)Natriumtetraborat-Decahydrat, und,
 - dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mittels Schlitzgießer, sogenannter Curtain Coater, oder Gleitflächengießer, sogenannter Slid (Curtain) Coater, aufgebracht ist.
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht neben den organischen Hohlkörperpigmenten auch anorganische Pigmente enthält.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht ein Bindemittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Butadien-Latex, Stärke, Carboxy-Methyl-Cellulose und Cellulosederivate.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht eine Bindemittelkombination aus Styrol-Butadien-Latex zusammen mit Stärke aufweist.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel Polyvinylalkohol umfasst.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine die Aufzeichnungsschicht abdeckende, Polyvinylalkohol enthaltende Schutzschicht aufweist.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine die Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht sowie eine zwischen wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht gelegene, Polyvinylalkohol enthaltende Diffusionsschicht aufweist.
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht Zinkstearat, als Bindemittel einen Polyvinylalkohol, als Pigment Aluminiumhydroxid oder/und Siliciumdioxid sowie einen oder mehrere Vernetzer aufweist.
9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht, die Schutzschicht und, sofern gegeben die Diffusionsschicht simultan mittels Gleitflächengießers aufgebracht sind.
10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Rückseitenbeschichtung aufweist.

Geänderte Patentansprüche gemäß Regel 137(2) EPÜ.

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine Hohlkörperpigmente umfassende Zwischenschicht ausgebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- die Zwischenschicht ferner mindestens eine Komponente aufweist, ausgesucht aus der Liste, umfassend Borsäure und (Di-)Natriumtetraborat-Decahydrat, und,
 - dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mittels Schlitzgießer, sogenannter Curtain Coater, oder Gleitflächengießers, sogenannter Slid (Curtain) Coater, aufgebracht ist.
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht organische Hohlkörperpigmente umfasst.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht neben den organischen Hohlkörperpigmenten auch anorganische Pigmente enthält.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht ein Bindemittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Butadien-Latex, Stärke, Carboxy-Methyl-Cellulose und Cellulosederivate.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht eine Bindemittelkombination aus Styrol-Butadien-Latex zusammen mit Stärke aufweist.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel Polyvinylalkohol umfasst.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine die Aufzeichnungsschicht abdeckende, Polyvinylalkohol enthaltende Schutzschicht aufweist.
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine die Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht sowie eine zwischen wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht gelegene, Polyvinylalkohol enthaltende Diffusionsschicht aufweist.
9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht Zinkstearat, als Bindemittel einen Polyvinylalkohol, als Pigment Aluminiumhydroxid oder/und Siliciumdioxid sowie einen oder mehrere Vernetzer aufweist.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht, die Schutzschicht und, sofern gegeben die Diffusionsschicht simultan mittels Gleitflächengießers aufgebracht sind.

5 11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Rückseitenbeschichtung aufweist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 12 2806

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	US 2006/240981 A1 (CAMPBELL JONATHAN [GB] ET AL) 26. Oktober 2006 (2006-10-26) * das ganze Dokument * * Absatz [0077] - Absatz [0085] * -----	1-10	INV. B41M5/337
Y	EP 1 738 920 A (OJI PAPER CO [JP]) 3. Januar 2007 (2007-01-03) * das ganze Dokument * * Absatz [0099] - Absatz [0114] * -----	1-10	
Y	EP 1 348 569 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 1. Oktober 2003 (2003-10-01) * das ganze Dokument * * Absatz [0060] - Absatz [0061] * -----	1-10	
Y	EP 1 254 780 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 6. November 2002 (2002-11-06) * das ganze Dokument * * Absatz [0168] - Absatz [0170] * -----	1-10	
Y	JP 02 121879 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 9. Mai 1990 (1990-05-09) * Zusammenfassung * -----	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 30. April 2008	Prüfer Vogel, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 07 12 2806

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.

30-04-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006240981 A1	26-10-2006	CN 1784374 A	07-06-2006
		EP 1622858 A2	08-02-2006
		WO 2004099116 A2	18-11-2004
		JP 2006525887 T	16-11-2006
EP 1738920 A	03-01-2007	CN 1946566 A	11-04-2007
		WO 2005102725 A1	03-11-2005
		US 2007173406 A1	26-07-2007
EP 1348569 A	01-10-2003	DE 60308742 T2	09-08-2007
		JP 3822513 B2	20-09-2006
		JP 2003276345 A	30-09-2003
		US 2003191022 A1	09-10-2003
EP 1254780 A	06-11-2002	JP 2002328468 A	15-11-2002
		US 2002183202 A1	05-12-2002
JP 2121879 A	09-05-1990	JP 2614094 B2	28-05-1997

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0570186 A [0002]
- DE 3901234 A [0003]
- DE 19748258 A [0041]