

(19)



(11)

**EP 2 112 000 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**19.01.2011 Patentblatt 2011/03**

(51) Int Cl.:  
**B41M 5/333<sup>(2006.01)</sup> B41M 5/337<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **08007917.1**

(22) Anmeldetag: **24.04.2008**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

Heat sensitive recording material

Matériel d'enregistrement sensible à la chaleur

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT  
RO SE SI SK TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.10.2009 Patentblatt 2009/44**

(73) Patentinhaber:

- **Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH  
33699 Bielefeld (DE)**
- **Mitsubishi Paper Mills Limited  
Chiyoda-ku  
Tokyo, 100-0005 (JP)**

(72) Erfinder:

- **Stork, Gerhard  
24943 Flensburg (DE)**
- **Schreiber, Annette  
24354 Kosel (DE)**
- **Kano, Satoshi  
24943 Flensburg (DE)**
- **Henningsen, Solveig  
24937 Flensburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**DE-A- 3 829 252 JP-A- 7 276 803  
JP-A- 9 193 555**

**EP 2 112 000 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 Substrat, das auf mindestens einer seiner beiden Seiten eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht trägt. Diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weist die Kombination

- o einer Isocyanatkomponente einerseits und
- o eines Leukofarbstoffsystems aus Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor, die unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren, andererseits auf. Die Erfindung betrifft im gleichen Maße auch die Verwendung des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Ticket.

**[0002]** Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art wurden umfassend in der aus dem Jahr 1988 stammenden DE-A-38 29 252 der Öffentlichkeit vorgestellt. Dabei wurde die Kombination einer Isocyanatkomponente mit einem Leukofarbstoffsystem aus Farbakzeptor und bei Raumtemperatur farblosem oder leicht gefärbtem Farbstoffvorläufer in einer einzigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit Blick auf eine mögliche Verbesserung hinsichtlich der Beständigkeit ausgebildeter Thermoausdrucke gegenüber Licht und gegenüber Umwelteinflüssen eingeführt. Der Schrift ist weder ein Hinweis auf mögliche Vorteile des bekannten Aufzeichnungsmaterials gegenüber späteren Fälschungsversuchen zu entnehmen, noch die Bevorzugung bestimmter Farbakzeptoren sowie die Einbindung einer zusätzlichen Iminokomponente. So bleibt ein Nachteil des bekannten Aufzeichnungsmaterials die komplizierte und kostenintensive Einbindung unterschiedlicher Farbbildungssysteme in eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, ohne dass es hierfür erkennbare und noch heute gültige Vorteile gibt.

**[0003]** Die spätere Patentanmeldungen JP 40 47 983 beschreibt die mögliche Kombination zweier auf konträren Funktionsprinzipien basierenden Farbsysteme - einerseits das Antifade-Farbsystem, andererseits das Leukofarbstoffsystem. Weitere Schriften, so beispielsweise die JP 72 76 803 und vor allen Dingen die JP 91 93 555, offenbaren weitere Möglichkeiten (zum Aufbau) des Antifade-Farbsystems, wobei insbesondere aus der JP 91 93 555 die Kombination eines Antifade-Farbsystems aus Isocyanatkomponente und Iminokomponente mit 2,4'-dihydroxydiphenylsulfon als Stabilisator bekannt ist. Festzuhalten bleibt, dass auch die drei oben gewürdigten Schriften den Nachteil einer komplizierten Einbindung unterschiedlicher Farbbildungssysteme in eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweisen, ohne dass es hierfür erkennbare und noch heute gültige Vorteile gibt.

**[0004]** Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist die Einführung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das als Eintrittsticket und/oder als Fahrschein für öffentliche Verkehrsmittel nutzbar ist und zu diesem Zweck einen weitreichenden Schutz vor versuchten Fälschungen bietet. Solche Fälschungen sehen das gezielte und das die Umrisse des Ausdrucks exakt nachzeichnende Löschen bereits ausgebildeter Thermoausdrucke (Preis, erworbene Leistung) beispielsweise auf Fahrscheinen und das Aufbringen eines neuen Aufdruckes beispielsweise mittels Inkjetdrucker vor, wozu seitens der Fälscher zunehmend und bevorzugt glycolhaltige Chemikalien benutzt werden.

**[0005]** Das neue Aufzeichnungsmaterial sollte gleichzeitig so umweltfreundlich wie möglich ausgebildet sein, da gerade die Antifade-Komponenten mit ihren organisch gebundenen Halogenen umwelttechnologisch wie umweltpolitisch immer wieder Anlass zu Diskussionen bieten. Es ist eine Selbstverständlichkeit heutiger Marktanforderungen, dass das neue Aufzeichnungsmaterial sowohl vorder- wie rückseitig über eine gute Bedruckbarkeit im Offset- und Flexodruck verfügen muss.

**[0006]** Aus wirtschaftlichen Überlegungen sollte der Anteil an Antifade-Komponenten zugunsten der Komponenten des Leukofarbstoffsystems minimiert werden können, was bei deren Auswahl und Dosierung erfindungswesentlich sein wird. Auch ist es aus wirtschaftlichen Überlegungen zwar wünschenswert, wenn das neue Aufzeichnungsmaterial möglichst ohne jede weitere Schutzschichtabdeckung auskommen kann, jedoch ist alternativ dazu auch ein Aufzeichnungsmaterial denkbar, das mit einer einfach konstruierten Schutzschicht auf der Aufzeichnungsschicht versehen ist. Gleiches gilt auch für eine Rückseitenbeschichtung, der jedoch wegen der beidseitigen Bedruckungsmöglichkeit des neuen Aufzeichnungsmaterials ein etwas breiterer Raum innerhalb dieser Schrift eingeräumt werden muss.

**[0007]** Die Erfinder erkannten, dass zur Lösung der gestellten Aufgabe ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat vorzuschlagen ist, das auf mindestens einer seiner beiden Seiten eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweist, wobei die Aufzeichnungsschicht

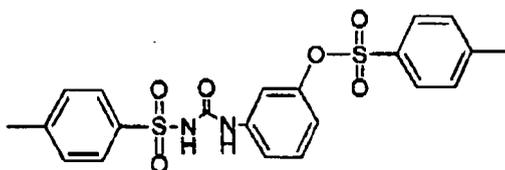
- eine Isocyanatkomponente enthält,
- ein Leukofarbstoffsystem aus Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor, die beide unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren, enthält und wobei
- der Farbakzeptor des Leukofarbstoffsystems mindestens N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phe-

nyl)-harnstoff umfasst,

- die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine Iminokomponente umfasst, die zusammen mit der Isocyanatkomponente ein Antifadesystem bildet.

**[0008]** Der Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff kann dargestellt werden gemäß Formel (1)

**Formel (1)**



und ist

- entweder in Kombination mit anderen Farbakzeptoren, insbesondere ausgesucht aus der Liste, umfassend: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid,
- oder ganz besonders bevorzugt als alleiniger Farbakzeptor des Leukofarbstoffsystems

in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden. Die ganz besondere Bevorzugung der Ausführungsform mit N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff als alleinigen Farbakzeptor resultiert aus der Tatsache, dass auf diese Art und Weise ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung gestellt werden kann, das auf der Seite mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bevorzugt eine Weiße in einem Bereich von 82 bis 87 % bei Verwendung von Licht ohne UV-Anteil, gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470, aufweist. Gleichzeitig kann der Anteil der das Antifade-Farbsystem bildenden Isocyanat- und Iminokomponenten gezielt niedrig gehalten werden, da bereits ein durch N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff als alleinigen Farbakzeptor ausgebildetes Schriftbild eine besonders hohe Resistenz gegenüber Fälschungsversuchen aufweist.

**[0009]** Wird der Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff in Kombination mit anderen Farbakzeptoren, insbesondere ausgesucht aus der Liste, umfassend: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon und N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden, stellt es eine besonders geeignete Ausführungsform dar, wenn das auf Gew.-% (atro) bezogene Verhältnis der anderen Farbakzeptoren zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff, auch darzustellen gemäß Formel (1), in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 25, noch besser in einem Bereich von 1 : 10 bis 1 : 25 und ganz besonders bevorzugt von 1 : 17,5 bis 1 : 25 liegt.

**[0010]** Hinsichtlich der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erkannten die Erfinder mit Bezug auf die gestellte Aufgabe, dass die Aufzeichnungsschicht praktisch alle bekannten, ein nicht reversibles Schriftbild erzeugenden Farbstoffvorläufer beinhalten kann, wobei auch Kombinationen mehrerer Farbstoffvorläufer möglich sind. Als Farbstoffvorläufer sind insbesondere bevorzugt:

- 6'-(dipentylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one sowie
- 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran und solche, ausgewählt aus der Gruppe der Fluoranverbindungen, wie insbesondere
- 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und
- 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)-amino-6-methyl-7-Anilinofluoran.

**[0011]** Aus kommerziellen Gründen gilt 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran als der am meisten geeignete Farbstoffvorläufer, der einzeln oder in Kombination mit anderen Farbstoffvorläufern, bevorzugt ausgesucht aus den oben genannten Farbstoffvorläufern, eingesetzt wird.

**[0012]** Als Isocyanatkomponente sind insbesondere solche möglich, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

2,6-Dichlorphenylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,3-Dimethylbenzol-4,6-diisocyanat, 1,4-Dimethylbenzol-2,5-diisocyanat, 1-Methoxybenzol-2,4-diisocyanat, 1-Methoxybenzol-2,5-diisocyanat, 1-Ethoxybenzol-2,4-diisocyanat, 2,5-Dimethoxybenzol-1,4-diisocyanat, 2,5-Diethoxybenzol-1,4-diisocyanat, Azobenzol-4,4'-diisocyanat, Diphenylether-4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,4-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Naphthalin-1,6-diisocyanat, Naphthalin-2,6-diisocyanat, Naphthalin-2,7-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-biphenyl-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, Benzophenon-3,3'-diisocyanat, Fluoren-2,7-diisocyanat, Anthrachinon-2,6-diisocyanat, 9-Ethylcarbazol-3,6-diisocyanat, Pyrol-3,8-diisocyanat, Naphthalin-1,3,7-triisocyanat, Biphenyl-2,4,4'-triisocyanat und insbesondere 4,4',4"-triisocyanat-2,5-dimethoxytriphenylamin sowie p-Dimethylaminophenylisocyanat und Tris(4-phenylisocyanat)thiophosphat.

**[0013]** Als bevorzugte Iminokomponente gilt 3-amino-4,5,6,7-tetrachloro-1-imino-1-indol.

**[0014]** Das auf atro-Gewichtsteile bezogene Verhältnis der Isocyanatkomponenten zu den Iminokomponenten liegt bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 5 : 1, noch besser zwischen 1 : 1,5 und 1,5 : 1. Die besten Ergebnisse konnten bei einem ausgeglichenen Verhältnis zwischen Isocyanatkomponenten und Iminokomponenten erzielt werden.

**[0015]** Das auf atro-Gewichtsteile bezogene Verhältnis der Antifade-Farbsystemkomponenten zu den Komponenten des Leukofarbstoffsystems, das sind Farbstoffvorläufer und N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff als alleiniger Farbakzeptor, liegt bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 16,5, besser zwischen 1 : 9 und 1 : 14 und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 : 10,5 bis 1 : 12,5. Sofern N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff nicht alleiniger Farbakzeptor innerhalb des Leukofarbstoffsystems eingesetzt ist, vergrößert sich der notwendige Anteil der Antifade-Farbsystemkomponenten in den Verhältnisangaben zu den Komponenten des Leukofarbstoffsystems um 15 %. Die Menge an Antifade-Farbsystemkomponenten im Verhältnis zu den Komponenten des Leukofarbstoffsystems wird nach oben in erster Linie durch umwelttechnologische und genauso durch wirtschaftliche Überlegungen begrenzt, nach unten durch den geforderten weitreichenden Schutz vor versuchten Fälschungen, insbesondere gegenüber glycolhaltige Chemikalien.

**[0016]** Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol in Verbindung mit Acrylat-Copolymer als besonders bevorzugte Bindemittel, deren Kombination als alleiniges Bindemittel zu einem Anteil von 12 bis 27,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden ist.

**[0017]** Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat und Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

**[0018]** Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt bevorzugt zwischen 2,5 und 12 g/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt zwischen 3 und 6,5 g/m<sup>2</sup>. Als Streichwerk zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerk, Curtain-Coater und Luftbürste an.

**[0019]** Als bevorzugt gilt, wenn die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte Streichfarbe wässrig ist. Die anschließende Trocknung der Streichfarbe geschieht bevorzugt traditionell durch Zuführung von Wärme, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner geschieht. Auch denkbar ist eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren.

**[0020]** Als weiterhin bevorzugt gilt die Ausbildung einer pigmenthaltigen Zwischenschicht zwischen der Substratschicht und der Aufzeichnungsschicht. Dabei gelten als bevorzugte Pigmente der Zwischenschicht insbesondere organische Hohlraum-Pigmente und kalziniertes Kaolin, jedoch sind genauso solche anorganische Pigmente möglich, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Eine solche Zwischenschicht kann zum einen einen positiven Beitrag zur

Egalisierung der Grundschoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- und (Roll-) Rakelstreichwerke. Zum anderen können die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung. Die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 7 und 11 g/m<sup>2</sup>.

**[0021]** Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann eine Schutzschicht aufweisen, die auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen ist und diese ganz oder teilweise abdeckt. Die Schutzschicht nimmt dabei eine Aufgabe wahr, wie sie auch teilweise von einer bevorzugt vorgesehenen Rückseitenbeschichtung erfüllt werden muss, nämlich zum einen den Schutz der unter ihr angeordneten Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen wie Öle, Fette, Wasser und Weichmacher und zum anderen eine Verbesserung der Bedruckbarkeit insbesondere im Offset- und Flexodruck.

**[0022]** In einer ersten Ausführungsvariante weist eine solche Schutzschicht als Bindemittel ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer, ein Vernetzungsmittel und als Pigment überwiegend einen alkalisch aufbereiteten Bentonit auf, wobei

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

**[0023]** Als selbstvernetzendes Acrylpolymer innerhalb der Schutzschicht gemäß hier beschriebener erster Ausführungsvariante ist ein selbstvernetzendes Bindemittel zu verstehen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisat, ein Acrylamidgruppen enthaltendes Copolymerisat aus Styrol/Acrylsäureester sowie ganz bevorzugt ein Copolymer auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester. Neben dem alkalisch aufbereiteten Bentonit kann als Pigment auch natürliches oder gefälltes Kalziumkarbonat, Kaolin, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid oder Titanoxid in die Schutzschicht eingebunden sein. Hinsichtlich der Vernetzungsmittel sind insbesondere solche bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend

- zyklischen Harnstoff,
- Methylolhamstoff,
- Amoniumzirkoniumkarbonat und
- Polyamidepichlorhydrinharz.

**[0024]** Durch die Wahl eines wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren als Bindemittel und dessen Verhältnis einerseits zum Pigment in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1, andererseits und besonders bevorzugt zum Vernetzungsmittel größer als 5 : 1 ist schon bei einer Schutzschicht mit relativ geringer flächenbezogener Masse eine hohe Umweltresistenz des vorgeschlagen Aufzeichnungsmaterials gegeben.

**[0025]** 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/m<sup>2</sup> bevorzugt ist, oder die Schutzschicht kann alternativ auch aufgedruckt sein. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die mittels aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter dem Begriff "aktinische Strahlung" sind UV- oder ionisierende Strahlungen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

**[0026]** Eine alternativ zur oben beschriebenen ersten Ausführungsvariante mögliche zweite Ausführungsvariante für eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise abdeckenden Schutzschicht enthält mindestens einen Polyvinylalkohol und ein Vernetzungshilfsmittel. Es ist bevorzugt, dass der Polyvinylalkohol der Schutzschicht mit Carboxyl- oder insbesondere Silanolgruppen modifiziert ist. Eine solche Schutzschicht besitzt eine hohe Affinität gegenüber der im Offset-Druckprozeß eingesetzten, bevorzugt W-vernetzenden Druckfarbe, was entscheidend mithilft, die Forderung nach einer hervorragenden Bedruckbarkeit innerhalb des Offset-Drucks zu erfüllen. Es ist weiterhin vorstellbar, Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole einzusetzen.

**[0027]** Als Vernetzungshilfsmittel in der Schutzschicht gemäß zweiter Ausführungsvariante bieten sich insbesondere solche an, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Polyaminepichlorhydrinharz, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzungshilfsmittel sind möglich.

**[0028]** Es ist bevorzugt, wenn innerhalb der Schutzschicht gemäß der zweiten Ausführungsvariante das Verhältnis der Gew.-% des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungshilfsmittel in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 12 : 1 bis 7 : 1 liegt. Es kann gesagt werden, dass sich dabei ein Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungshilfsmittel von 100 Volumenteile zu 15 bis 30 Volumenteile bewährt hat.

**[0029]** Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Schutzschicht gemäß der zweiten Ausführungsvariante zusätzlich ein anorganisches Pigment enthält. Dabei empfiehlt es sich besonders, wenn das anorganische Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid und Bentonit, Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat, Kaolin oder einer Mischung aus den genannten anorganischen Pigmenten.

**[0030]** Es ist bevorzugt, die aus wirtschaftlichen Gründen möglichst einlagig auszubildende Schutzschicht gemäß der zweiten Ausführungsvariante mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,0 g/m<sup>2</sup> bis 6 g/m<sup>2</sup> und besonders zwischen 1,2 g/m<sup>2</sup> und 3,8 g/m<sup>2</sup> aufzutragen, ohne auf die Einlagigkeit der Schutzschicht beschränkt zu sein.

**[0031]** Das Erscheinungsbild der Schutzschicht wird maßgeblich durch die Art der Glättung und der die Friktion im Glättwerk und Kalander beeinflussenden Walzenoberflächen und deren Materialien bestimmt. Insbesondere wegen bestehender Marktanforderungen wird eine Rauigkeit (Parker Print Surf Rauigkeit) der Schutzschicht kleiner als 1,5 µm bestimmt entsprechend der ISO-Norm 8791, Teil 4, als bevorzugt angesehen.

**[0032]** Besonders bewährt hat sich im Rahmen der dieser Erfindung vorausgegangenen Versuchsarbeiten die Verwendung von Glättwerken, bei denen NipcoFlex™- oder zonenregelte Nipco-P™-Walzen zum Einsatz kommen, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial eine nicht wärmeempfindliche, rückseitige Pigmentbeschichtung auf. Als Pigmente in der Rückseitenbeschichtung haben sich insbesondere Calciumcarbonat - bevorzugt mit einer Teilchengröße in einem kolloidalen Bereich von 60% < 2 µm bis 90% < 2 µm - und/oder Magnesiumcarbonat als geeignet erwiesen. Auch die folgenden Pigmente konnten mit positiven Ergebnissen überzeugen:

- natürliches wie kalziniertes Kaolin, bevorzugt im kolloidalen Teilchengrößen-Bereich von 60% bis 90% < 2 µm,
- Clay, Kieselsäure, Siliziumoxid, letzteres mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 1 bis 6 µm,
- Aluminiumhydroxid und Böhmit, letzteres mit möglichen mittleren Teilchengrößen bis hin zu 0,5 bis 3 µm, wobei jedoch ganz besonders bevorzugt solche Böhmitprodukte sind, die eine mittlere Teilchengröße in einem Bereich von 10 bis 100 nm aufweisen,
- sowie in einem besonderen Maße Talkum mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 1 bis 10 µm.

In zahlreichen, den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchen wurden auch Mischungen insbesondere der hier genannten Pigmente erfolgreich eingesetzt.

**[0034]** Bevorzugt enthält die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis, bevorzugt ist ein anionisches Polyurethan in wässriger Lösung, beispielsweise Eka SP AP 29, Eka Chemicals AB, 32301 Düren.

**[0035]** Neben den Pigmenten und der vernetzend wirkenden Komponente auf Polyurethanbasis umfasst die Rückseitenbeschichtung bevorzugt Bindemittel und hier insbesondere Stärke, Styrolbutadienlatex und gegebenenfalls Carboxy-Methyl-Cellulose. Auch die Mischung verschiedener Bindemittel in mitunter stark divergierenden Mischungsverhältnissen ist möglich und bevorzugt. Ferner sind optische Aufheller, Entschäumer sowie Komponenten zur Viskositätsregelung nach den jeweiligen Erfordernissen übliche Zuschlagstoffe.

**[0036]** Es ist bevorzugt, dass die Rückseitenbeschichtung

■ zu 75 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 77 bis 85 Gew.-% Pigmente,

■ zu 5 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

■ sowie zu 0,5 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 1,5 bis 3,5 Gew.-% Vernetzer auf Polyurethanbasis enthält.

Liegt das Bindemittel entsprechend vorherstehender Ausführungen als Mischung vor, weist die Rückseitenbeschichtung bevorzugt zu 1 bis 5 Gew.-% Stärke und dabei besonders bevorzugt Mais-Stärke und zu 4 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu 12 bis 19 Gew.-%, Styrolbutadienlatex auf.

**[0037]** In den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreihen wurde herausgefunden, dass ein Rückseitenstrich mit

■ einem Pigment-Bindemittel-Verhältnis von 10:1 bis 2:1 und besser zwischen 7,5:1 bis 3:1 sowie

■ einem Bindemittel-Vernetzer-Verhältnis von 20:1 bis 1:1 und besser zwischen 10,5:1 bis 5:1

5 die an ihn gestellten Anforderungen besonders gut erfüllt.

[0038] Besonders positive Ergebnisse lassen sich mit einem Auftragsgewicht für die Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 2 bis 15 g/m<sup>2</sup> erreichen. Je nach verfügbaren Streichwerken und avisierten Einsatzzwecken des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist einerseits ein Bereich für das Auftragsgewicht der Rückseitenbeschichtung von 2,5 bis 4,5 g/m<sup>2</sup>, andererseits auch ein Bereich von 8,5 bis 12 g/m<sup>2</sup> ganz besonders bevorzugt. Als zum Auftrag der Rückseitenbeschichtung besonders geeignete Streichwerke kommen insbesondere egalisierende Auftragsvorrichtungen wie Streichmesser- und (Roll-) Rakelstreichwerke sowie Walzenstreichwerke in Betracht, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0039] Die Erfinder erkannten, dass sich ein besonders hochwertiges Druckbild auf der Rückseite des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gewinnen lässt, wenn die Rückseitenbeschichtung in zwei Lagen ausgebildet ist, von denen die erste, zur Substratschicht hin orientierte Lage als reiner Bindemittel-Pigmentstrich ausgebildet sein kann, während die zweite außen liegende Lage die als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis enthält. In diesem Fall ist es möglich, dass nur eine Lage mit einer egalisierenden Auftragsvorrichtung aufgetragen ist, während sich für die zweite Lage als Auftragsvorrichtung auch Luftbürste und Curtain-Coater anbietet.

[0040] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier das Substrat, die sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und die im Sinne der Erfindung bevorzugt ist.

[0041] Gegenstand der Erfindung ist gleichsam die jeweilige Verwendung des in vielen Ausführungsformen und -varianten vorgestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Ticket, insbesondere als Eintrittsticket und/oder als Fahrschein für öffentliche Verkehrsmittel, wozu das hier vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial auch von Anfang an vorgesehen war.

[0042] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%), zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen), Gewichtsanteilen und zu Komponentenverhältnissen beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. Die Abkürzung "lutro" steht für lufttrocken, und bedeutet, sofern genutzt, dass die so gekennzeichneten Komponenten in ihrer handelsüblichen Lieferform beschrieben werden.

[0043] Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

[0044] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substratschicht eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m<sup>2</sup> unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Frontseitig wird online innerhalb der Streichmaschine mit einem Rollrakel-Streichwerk eine hauptsächlich die Kombination von Hohlrumpigmenten und kalziniertem Kaolin als Pigment, Styrolbutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht von 9 g/m<sup>2</sup> aufgebracht und konventionell getrocknet.

[0045] Unter Verwendung einer Streichmaschine, werden auf die Zwischenschicht in dieser Reihenfolge und innerhalb eines Streichmaschinendurchgangs mittels Rollrakel-Streichwerk eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m<sup>2</sup> und mittels Luftbürste eine Schutzschicht von 2,0 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und jeweils nach Auftrag konventionell getrocknet.

[0046] Für eine erste Versuchsreihe wird eine Grundrezeptur für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht verwendet, die Polyvinylalkohol in Verbindung mit Acrylat-Copolymer als Bindemittel und Kalziumkarbonat als Pigment umfasst. Weitere Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind eingebracht gemäß der nachfolgenden Tabelle 1:

Tabelle (1)

Komponente	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
	Angaben in atro-Gewichtsteilen			
Pergafast® 201, Bezug: CIBA <sup>(1)</sup>	100	100	100	100
ODB-2 <sup>(2)</sup>	37,5	37,5	37,5	37,5
Iminokomponente <sup>(3)</sup>	---	1,29	6,5	---

## EP 2 112 000 B1

(fortgesetzt)

Komponente	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
	Angaben in atro-Gewichtsteilen			
Isocyanatkomponente (4)	---	0,86	5,4	5,4

(1): das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff  
 (2): das ist 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran  
 (3): das ist 3-amino-4,5,6,7-tetrachloro-1-imino-1-indol  
 (4): das ist 4,4',4"-trisocyanat-2,5-dimethoxytriphenylamin

**[0047]** Zur messtechnischen Erfassung der Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes gegenüber Bremsflüssigkeit und Haarspray - beide zur Beständigkeitsprüfung herangezogen wegen ihres hohen Glycolanteils - werden jeweils schwarz/weiß kariertgestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm<sup>2</sup> zum Einsatz kommt. Anschließend erfolgt die Behandlung der Proben.

**[0048]** Diese Behandlung sieht im Falle der messtechnischen Erfassung der Beständigkeit gegenüber Haarspray das satte Besprühen des Thermoprobeausdruckes (Cien Haarspray, Bezug: Aldi) vor. Der Ausdruck wird anschließend über 20 Minuten bei 23° unter Luftabschluss ruhen lassen. Anschließend wird das Papier über weitere 60 Minuten bei 23° und 50% Luftfeuchte getrocknet.

**[0049]** Im Fall der Bremsflüssigkeit sieht die Behandlung deren Auftropfen auf einen Thermoprobeausdruck und anschließendes sofortiges Abtupfen sowie die nachfolgende Trocknung über weitere 60 Minuten bei 23° und 50% Luftfeuchte vor.

**[0050]** Nach dem 60-minütigen Trocknen erfolgt die Bestimmung der dynamischen Druckdichte an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U. Aus den jeweiligen Messwerten wird der Mittelwert gebildet als einzutragender Wert in die nachfolgende Tabelle 2.

Tabelle (2)

Komponente	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
	dynamische Druckdichte [ODU]			
Haarspray	0,06	0,25	0,6	0,12
Bremsflüssigkeit	0,07	0,15	0,28	0,08

**[0051]** Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass die Ausdrücke von Thermopapierproben, deren wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weder eine Isocyanatkomponente noch eine Iminokomponente aufweist (Vergleichsbeispiel 1), praktisch keine Beständigkeit gegenüber Haarspray und Bremsflüssigkeit aufweisen. Genauso ist die Probe entsprechend Vergleichsbeispiel 2, die nur in hoher Dosierung eine Isocyanatkomponente, jedoch keine Iminokomponente aufweist, den erfindungsgemäßen Proben der Beispiele 1 und 2 unterlegen.

**[0052]** Für eine zweite Versuchsreihe wird erneut die bereits aus der ersten Versuchsreihe bekannte Grundrezeptur für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht verwendet. Weitere Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind eingebracht gemäß der nachfolgenden Tabelle 3:

Tabelle (3)

Komponente	Beispiel 3	Beispiel 2 (zum Vergleich nochmals aufgeführt)	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
	Angaben in atro-Gewichtsteilen			
D8 <sup>(5)</sup>	---	---	83	---
BPA <sup>(6)</sup>	---	---	---	100
Pergafast® 201, Bezug: CIBA <sup>(1)</sup>	80	100	---	---
ODB-2 <sup>(2)</sup>	37,5	37,5	37,5	37,5
Iminokomponente <sup>(3)</sup>	6,5	6,5	6,5	6,5

## EP 2 112 000 B1

(fortgesetzt)

Komponente	Beispiel 3	Beispiel 2 (zum Vergleich nochmals aufgeführt)	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Angaben in atro-Gewichtsteilen				
Isocyanatkomponente (4)	5,4	5,4	5,4	5,4

Legende zu Tabelle 3:

(1): das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff

(2): das ist 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran

(3): das ist 3-amino-4,5,6,7-tetrachloro-1-imino-1-indol

(4): das ist 4,4',4"-triisocyanat-2,5-dimethoxytriphenylamin

(5): das ist 4-(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol

(6): das ist 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan

**[0053]** Es folgt die messtechnische Erfassung der Beständigkeit der Thermoprobenausdrucke gegenüber Haarspray und diesmal zusätzlich gegenüber Ethanol und Weichmacher. Dabei sieht die Probenbehandlung im Falle der messtechnischen Beständigkeitserfassung gegenüber Ethanol das Eintauchen des Thermoprobeausdruckes in eine 25%-tige Ethanollösung (25 Vol.-% Lösung, 23° C) über 20 Minuten vor. Der Ausdruck wird anschließend mit Löschpapier vorsichtig abgetupft und anschließend über weitere 60 Minuten bei 23° und 50% Luftfeuchte getrocknet.

**[0054]** Die Probenbehandlung im Falle der messtechnischen Beständigkeitserfassung gegenüber Weichmacher sieht das Aufkleben eines ca. 10 cm langes Stück TE-SA®-Grafik-Film 57331 auf einen Thermoprobeausdruck sowie die anschließende Bestimmung der dynamischen Druckdichte als Mittelwert aus drei Einzelwertbestimmungen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U nach einer Wirkzeit von 24 Stunden bei 23° und 50% Luftfeuchte vor.

**[0055]** Die genauso wie zuvor innerhalb der ersten Versuchsreihe bestimmten Mittelwerte der aufgenommenen Messwerte für die dynamische Druckdichte [Werteinheit: ODU] sind die einzutragenden Werte der nachfolgenden Tabelle 4.

Tabelle (4)

Komponente	Beispiel 3	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
dynamische Druckdichte [ODU]				
Haarspray	0,45	0,6	0,13	0,15
Ethanol	1,01	1,00	0,7	0,47
Weichmacher	0,79	0,78	0,46	0,37

**[0056]** Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass die Ausdrücke von Thermopapierproben, deren wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zwar sowohl die Isocyanatkomponente wie auch die Iminokomponente, jedoch kein N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff als Farbakzeptor des Leukofarbstoffsystems (Vergleichsbeispiele 3 und 4) aufweisen, den erfindungsgemäßen Proben der Beispiele 2 und 3 sowohl hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Haarspray wie auch und insbesondere gegenüber Ethanol und Weichmacher unterlegen sind.

**[0057]** Für eine dritte Versuchsreihe werden Proben, wie sie bereits mit Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1 eingeführt wurden, mit einer Schutzschicht von 2 g/m<sup>2</sup> beaufschlagt. Zur Ausbildung der Schutzschicht wird dabei eine Rezeptur verwendet, die

- als Pigment einen hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit mit Plättchenstruktur,
- als Bindemittel die wässrige Dispersion eines selbstvernetzenden Copolymers aus Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester
- und als Vernetzungsmittel Polyamidepichlorhydrinharz

aufweist. Es werden ein Bindemittel-/Pigmentverhältnis von 8 : 1 und ein Bindemittel-/Vernetzungsmittel-Verhältnis von 5,5 : 1 eingestellt.

**[0058]** Tabelle 5 zeigt den Aufbau der einzelnen Proben.

Tabelle (5)

Komponente	Ausgehend von Probe aus ... Beispiel 2	Ausgehend von Probe aus ... Vergleichsbeispiel 1	Ausgehend von Probe aus ... Beispiel 2
	Angaben in atro-Gewichtsteilen		
Pergafast® 201, Bezug: CIBA (1)	100	100	100
ODB-2 (2)	37,5	37,5	37,5
Iminokomponente (3)	6,5	---	6,5
Isocyanatkomponente (4)	5,4	---	5,4
Schutzschicht	---	X	X

(1): das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff

(2): das ist 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran

(3): das ist 3-amino-4,5,8,7-tetrachloro-1-imino-1-indol

(4): das ist 4,4',4"-trisisocyanat-2,5-dimethoxytriphenylamin

**[0059]** Wie schon zuvor bei der zweiten Versuchsreihe folgt die messtechnische Erfassung der Beständigkeit der Thermoprobenausdrucke gegenüber Haarspray, Ethanol und Weichmacher.

**[0060]** Die wie zuvor innerhalb der zweiten Versuchsreihe bestimmten Mittelwerte der aufgenommenen Messwerte für die dynamische Druckdichte [Werteinheit: ODU] sind die einzutragenden Werte der nachfolgende Tabelle 6.

Tabelle (6)

Komponente	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2
	dynamische Druckdichte [ODU]		
Schutzschicht	---	X	X
Haarspray	0,6	0,37	1,02
Ethanol	1,00	0,52	1,00
Weichmacher	0,78	0,65	0,84

**[0061]** Die in Tabelle 6 wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass eine aufgetragene Schutzschicht, wie sie als mögliche Option des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials vorgeschlagen wird, die Beständigkeit insbesondere gegenüber Haarspray nochmals verbessern kann. Ein solches Aufzeichnungsmaterial ist als Ticket in einem ganz besonderen Maße gegen versuchte Fälschungen geschützt.

## Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, das auf mindestens einer Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweist, wobei die Aufzeichnungsschicht

- eine Isocyanatkomponente enthält,
- ein Leukofarbstoffsystem aus Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor, die beide unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren, enthält,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

- der Farbakzeptor des Leukofarbstoffsystems mindestens N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff umfasst,
- die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine Iminokomponente umfasst, die zusammen mit der Isocyanatkomponente ein Antifadesystem bildet.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff alleiniger Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Auf-

zeichnungsschicht ist.

- 5 3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-hamstoff in Kombination mit anderen Farbakzeptoren in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthalten ist, wobei die anderen Farbakzeptoren ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid
- 10 4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran als Farbstoffvorläufer aufweist.
- 15 5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Isocyanatkomponente eine Komponente ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend: 4,4',4"-triisocyanat-2,5-dimethoxytriphenyl amin, p-Dimethylaminophenylisocyanat und Tris(4-phenylisocyanat)thiophosphat.
- 20 6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Iminokomponente 3-amino-4,5,6,7-tetrachloro-1-imino-1-indol ist.
- 25 7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf atro-Gewichtsteile bezogene Verhältnis der Antifade-Farbsystemkomponenten zu den Komponenten des Leukofarbstoffsystems in einem Bereich zwischen 1 : 5 und 1 : 16,5 liegt.
- 30 8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel ausschließlich Polyvinylalkohol in Verbindung mit einem Acrylat-Copolymer enthält.
- 35 9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine pigmentierte Zwischenschicht enthält.
- 40 10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise mit einer Schutzschicht abgedeckt ist, wobei die Schutzschicht als Bindemittel Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole enthält.
- 45 11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht Vernetzungshilfsmittel enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd.
- 50 12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine nicht wärmeempfindliche, rückseitige Pigmentbeschichtung aufweist.
- 55 13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis enthält.
14. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Ticket.

## 50 Claims

1. Heat-sensitive recording material having a substrate, which has a heat-sensitive recording layer on at least one side, wherein the recording layer
- 55 - comprises an isocyanate component,  
 - comprises a leuco dye system comprising dye precursor and colour acceptor, which both react with one another under the action of heat to form a colour,  
**characterised in that**

- the colour acceptor of the leuco dye system comprises at least N-(p-toluenesulphonyl)-N'-3-(p-toluenesulphonyl-oxy-phenyl)-urea,
- the heat-sensitive recording layer comprises an imino component which together with the isocyanate component forms an anti-fade system.

- 5
2. Heat-sensitive recording material according to patent claim 1, **characterised in that** N-(p-toluenesulphonyl)-N'-3-(p-toluenesulphonyl-oxy-phenyl)-urea is the sole colour acceptor in the heat-sensitive recording layer.
- 10
3. Heat-sensitive recording material according to patent claim 1, **characterised in that** N-(p-toluenesulphonyl)-N'-3-(p-toluenesulphonyl-oxy-phenyl)-urea is present in combination with other colour acceptors in the heat-sensitive recording layer, the other colour acceptors being selected from the list consisting of: 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane, 4-[(4-(1-methylethoxy)-phenyl)sulphonyl]-phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulphone, 4,4'-dihydroxydiphenylsulphone, 2,4'-dihydroxy-diphenylsulphone, N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-acetamide.
- 15
4. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the heat-sensitive recording layer comprises 3-dibutyl-amino-6-methyl-7-anilino-fluorane as dye precursor.
- 20
5. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the isocyanate component is a component selected from the list consisting of: 4,4',4''-triisocyanate-2,5-dimethoxytriphenylamine, p-dimethylaminophenylisocyanate and tris(4-phenylisocyanate)thiophosphate.
- 25
6. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the imino component is 3-amino-4,5,6,7-tetrachloro-1-imino-1-indole.
- 30
7. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the ratio, based on bone dry parts by weight, of the anti-fade colour system components to the components of the leuco dye system is in a range from 1 : 5 to 1 : 16.5.
- 35
8. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the heat-sensitive recording layer comprises as binder exclusively polyvinyl alcohol in conjunction with an acrylate copolymer.
- 40
9. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the recording material comprises a pigmented intermediate layer between substrate and heat-sensitive recording layer.
- 45
10. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the heat-sensitive recording layer is entirely or partially covered by a protective layer, the protective layer comprising as binder polyvinyl alcohols modified by carboxy groups or by silanol.
- 50
11. Heat-sensitive recording material according to claim 10, **characterised in that** the protective layer comprises cross-linking auxiliaries which are selected from the group consisting of: boric acid, polyamine, epoxy resin, dialdehyde, formaldehyde oligomers, epichlorohydrin resin, dimethylurea, melamine-formaldehyde.
- 55
12. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** the recording material comprises a non-heat-sensitive, rear-side pigment coating.
13. Heat-sensitive recording material according to claim 12, **characterised in that** the rear-side coating comprises at least one polyurethane-based component acting as cross-linker.
14. Use of a heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 13 as a ticket.

## Revendications

1. Matériau d'enregistrement thermosensible avec un substrat, qui présente sur au moins une face une couche d'enregistrement thermosensible, dans lequel la couche d'enregistrement
- contient un composant d'isocyanate,
  - contient un système de leuco-colorants constitué d'un précurseur de colorant et d'un accepteur de colorant,

qui réagissent tous deux mutuellement de manière à développer une couleur sous l'effet de la chaleur,

**caractérisé en ce que**

- l'accepteur de colorant du système de leuco-colorants comprend au moins de la N-(p-toluènesulfonyl)-N'-3-(p-toluènesulfonyl-oxy-phényl)urée,

- la couche d'enregistrement thermosensible comprend un composant d'imine qui forme, conjointement avec le composant d'isocyanate, un système antidécoloration.

2. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la N-(p-toluènesulfonyl)-N'-3-(p-toluènesulfonyl-oxyphényl)urée est le seul accepteur de colorant présent dans la couche d'enregistrement thermosensible.
3. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la N-(p-toluènesulfonyl)-N'-3-(p-toluènesulfonyl-oxyphényl)urée est contenue dans la couche d'enregistrement thermosensible en combinaison avec d'autres accepteurs de colorants, dans lequel les autres accepteurs de colorants sont sélectionnés dans la liste comprenant le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)propane, le 4-[(4-(1-méthyléthoxy)phényl)sulfonyl]-phénol, la 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphénylsulfone, la 4,4'-dihydroxydiphényl-sulfone, la 2,4'-dihydroxy-diphénylsulfone et le N-(2-hydroxyphényl)-2-[(4-hydroxyphényl)thio]acétamide.
4. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible présente du 3-dibutylamino-6-méthyl-7-anilino-fluorane comme précurseur de colorant.
5. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le composant d'isocyanate est un composant sélectionné dans la liste comprenant la 4,4',4''-triisocyanate-2,5-diméthoxytriphénylamine, le p-diméthylaminophénylisocyanate et le tris(4-phénylisocyanate)thiophosphate.
6. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le composant d'imine est le 3-amino-4,5,6,7-tétrachloro-1-imino-1-indol.
7. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le rapport, rapporté en parties en poids à sec, entre les composants du système antidécoloration et les composants du système de leuco-colorants se situe dans la plage de 1:5 à 1:16,5.
8. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible contient, comme liant, exclusivement du poly(alcool de vinyle) lié à un copolymère d'acrylate.
9. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement contient entre le substrat et la couche d'enregistrement thermosensible une couche intermédiaire pigmentée.
10. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible est totalement ou partiellement recouverte d'une couche de protection, dans lequel la couche de protection contient, comme liant, des poly(alcools de vinyle) modifiés par des groupements carboxyle ou silanol.
11. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la couche de protection contient un auxiliaire de réticulation qui est choisi dans le groupe comprenant l'acide borique, une polyamine, une résine époxyde, un dialdéhyde, des oligomères de formaldéhyde, une résine d'épichlorhydrine, de la diméthylurée ou du formaldéhyde de mélamine.
12. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement présente une couche pigmentée non thermosensible sur la face arrière.
13. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la couche de la face arrière contient au moins un composant à base de polyuréthane agissant comme agent réticulant.
14. Utilisation d'un matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comme ticket.

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 3829252 A [0002]
- JP 4047983 B [0003]
- JP 7276803 A [0003]
- JP 9193555 A [0003]