



(11) **EP 2 174 794 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.04.2010 Patentblatt 2010/15

(51) Int Cl.:
B41M 5/30^(2006.01) B41M 5/42^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09164951.7**

(22) Anmeldetag: **08.07.2009**

(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 MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **13.10.2008 DE 102008051003**

(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg
GmbH
24941 Flensburg (DE)**

(72) Erfinder: **Wagner, Wolfgang, Dr.
24943, Flensburg (DE)**

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

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit aufgedruckter Aufzeichnungsschicht**

(57) Vorgeschlagen wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit

- ☐ einem Substrat,
 - ☐ einer mindestens eine Seite des Substrats vollflächig abdeckenden pigmentierten Zwischenschicht,
 - ☐ mindestens einer aufgedruckten, Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht
- das dadurch gekennzeichnet ist, dass
- die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht in Form geometrischer, musterar-

tiger und/oder alphanumerischer Figuren aufgebracht ist,

- optional weitere Aufzeichnungsschichten in Form geometrischer, musterartiger und/oder alphanumerischer Figuren aufgebracht sind,
- die nicht durch die eine oder mehrere Aufzeichnungsschichten bedeckten Bereiche der pigmentierten Zwischenschicht durch eine nicht-farbbildende Druckschicht abgedeckt sind.

EP 2 174 794 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, das auf mindestens einer Seite eine das Substrat vollflächig abdeckende pigmentierte Zwischenschicht und eine aufgedruckte, Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweist.

[0002] Der dieser Schrift zugrunde liegende Wunsch nach drucktechnischer Aufbringung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt in der größeren Flexibilität des Druckprozesses gegenüber dem Streichprozess unter Verwendung der dort üblichen Streichmaschinen beispielsweise mit Streichmesser-, Rollstab- oder Farbvorhang-Auftragsaggregaten begründet. Durch diese größere Flexibilität kann in einem verstärkten Maße auf Kundenwünsche nach sehr individuellen Aufzeichnungsschichten eingegangen werden.

[0003] In diesem Sinne sind Gegenstand zahlreicher Vorschläge in der EP-A-0 623 909 Aufzeichnungsmaterialien, die in ihren Aufzeichnungsschichten durch Druck- oder Hitzeeinwirkung Schriftbilder in mehreren verschiedenen Farben entwickeln können. Die einzelnen Aufzeichnungsschichten der derart bekannten Aufzeichnungsmaterialien weisen zu diesem Zweck nebeneinander liegende, zueinander abgegrenzte Bereiche auf, die verschiedenartige zum Teil eingekapselte Farbstoffvorläufer und Entwickler aufweisen. Sowohl die jeweils eine Aufzeichnungsschicht ausmachenden Bereiche verschiedenartiger Farbstoffvorläufer und Entwickler wie auch eine optional vorgesehene, die Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht werden mittels Drucktechnik aufgebracht. Somit zielt die Lehre dieser Schrift in eine Richtung, welche die Verwendung von Streichmaschinen zur Aufbringung von druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten zu überwinden sucht.

[0004] Auch ist generell die Bedruckung und Kaschierung flexibler Materialien mit strahlenhärtbaren Druckfarben aus der DE-A-199 12 054 bekannt. Diese eher dem entfernteren Stand der Technik zuzurechnende Schrift zielt auf die Herstellung von Verbundstoffen und vermag insofern dem Fachmann auf dem Gebiet der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sicherlich keine Hinweise zur Entwicklung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien mit aufgedruckter wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht zu geben.

[0005] Die derart bekannten Verfahren zur Herstellung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien mit aufgedruckter Aufzeichnungsschicht konnten - genauso wenig wie die entsprechenden Aufzeichnungsmaterialien selbst - innerhalb der Massenproduktion überzeugen. Insbesondere stellten sich keineswegs die gleichsam erhofften monetären Einsparungen ein. Den Erfindern lag das Problem zugrunde, ein wirtschaftlich interessantes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit aufgedruckter Aufzeichnungsschicht zu entwickeln, das über ein überzeugendes thermisches Ansprechverhalten ge-

genüber Wärme verfügt und somit auch mit großer Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker verarbeitet werden kann.

[0006] Die aus diesem Grund bevorzugt eingesetzten Grundierschichten, die unterhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausgebracht und im Idealfall Hohlkörperpigmente zur Wärmereflexion aufweisend eingesetzt werden, erwiesen sich im Rahmen der dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsarbeiten bedauerlicherweise als viel zu abrasiv, als dass sie dem direkten Kontakt mit den Druckköpfen von Thermodruckern ausgesetzt sind. Hingegen erkannten die Erfinder, dass die vollflächige Bedruckung der als erfindungsgemäß notwendig erkannten pigmentierten Zwischenschicht mit einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zu teuer und wirtschaftlich auch nicht sinnvoll ist.

[0007] Das hier vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial vermag die gestellten Aufgaben eines wirtschaftlich interessanten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit hohem thermischen Ansprechverhalten und Druckkopf-geschmeidigem Druckverhalten nachhaltig zu lösen. Dabei weist das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ein Substrat, eine mindestens eine Seite des Substrats vollflächig abdeckende pigmentierte Zwischenschicht und mindestens eine aufgedruckte, Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf. Gekennzeichnet wird die Erfindung dadurch, dass die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht in Form geometrischer, musterartiger und/oder alphanumerischer Figuren aufgebracht ist, optional weitere Aufzeichnungsschichten in Form geometrischer, musterartiger und/oder alphanumerischer Figuren aufgebracht sind und die nicht durch die eine oder mehrere Aufzeichnungsschichten bedeckten Bereiche der pigmentierten Zwischenschicht durch eine nicht-farbbildende Druckschicht abgedeckt sind.

[0008] Der in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht die farbbildende Reaktion der Farbbildner mit den Farbakzeptoren auslösende Thermokopf bewirkt ein Schmelzen der wachsartigen Bestandteile in der Aufzeichnungsschicht. Zur Vermeidung eines Anhaftens dieser wachsartigen Bestandteile als Schmelze am Thermokopf ist zwischen dem Substrat und der Aufzeichnungsschicht eine das Substrat vollständig abdeckende Zwischenschicht positioniert, die bevorzugt als Pigment entweder ausschließlich organische Hohlkörperpigmente oder noch weiter bevorzugt eine Pigmentmischung aus anorganischem und organischem Pigment enthält.

[0009] Das anorganische Pigment dieser Zwischenschicht bewirkt eine Absorption der Schmelze. Es ist dabei besonders vorteilhaft, wenn das anorganische Pigment der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens $80 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ und noch besser von $100 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweist. Das anorganische Pigment kann bevorzugt aus der Liste, umfassend Calciniertes Kaolin, Calciumcarbonat, Siliziumdioxid und Kaolin, die sich

aufgrund ihrer großen Absorptionsvermögen besonders bewährt haben. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0010] Die Einbindung von organischen Pigmenten, ganz besonders bevorzugt organischen Hohlkörperpigmenten, in die Zwischenschicht wird damit begründet, dass solche organischen Pigmente in einem ganz besonderen Maße einem hohen Wärmereflexionsvermögen der Zwischenschicht zuträglich sind und das Wärmereflexionsvermögen, das in einem schwachen Maße auch bei einer Zwischenschicht ausschließlich mit anorganischen Pigmenten gegeben ist, signifikant steigern können. Die in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen 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, was das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials deutlich erhöht und ferner die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker nach oben zu setzen vermag.

[0011] Wird als Pigment in der Zwischenschicht eine Pigmentmischung aus anorganischen Pigmenten und organischen Hohlkörperpigmenten gewählt, ist das Mengenverhältnis zwischen organischem und anorganischem Pigment ein Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 15 bis 50 Gew.-% bzw. besser zu 20 bis 50 Gew.-% aus organischem und zu 85 bis 50 Gew.-% bzw. besser zu 80 bis 50 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Pigmentmischung zu 25 bis 40 Gew.-% aus organischem und zu 75 bis 60 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht.

[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 Pigmenten sind vorstellbar. Eine Glasübergangstemperatur größer oder gleich 100°C und bevorzugt größer oder gleich 105°C wurde als vorteilhaft erkannt, weil unterhalb dieser Temperaturen ein erhöhter Vergilbungsgrad festgestellt wurde.

[0013] Die Teilchengröße der organischen Hohlkörperpigmente in der Zwischenschicht liegt idealerweise in einem Bereich von 0,75 µm bis kleiner 1,5 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,9 µm bis 1,2 µm, liegt. Teilchengrößen unterhalb von 0,75 µm verbieten sich auf Grund rheologischer Verarbeitungsschwierigkeiten. 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, be-

stimmt als D₅₀-Wert. Als vorteilhaft haben sich Pigmente erwiesen, bei denen eine Teilchengrößenverteilung von 34 bis 40 Gew.-% kleiner 1 µm und 57 bis 63 Gew.-% kleiner 2 µm vorliegt. Eine weitere geeignete Teilchengrößenverteilung ergibt sich, wenn 88 Gew.-% kleiner 1 µm sind. In Versuchen zeigte es sich als vorteilhaft, wenn das Verhältnis der Teilchengröße des organischen Pigments zur Teilchengröße des anorganischen Pigments in einem Bereich von 1 : 0,38 bis 1 : 1,5 liegt.

[0014] Die Zwischenschicht umfasst ferner ein oder mehrere Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol, Styrol-Butadien-Latex, Stärke, CarboxyMethyl-Cellulose, Cellulosederivate, wobei besonders Styrol-Butadien-Latex bevorzugt ist. Bei Bindemittelmischungen besteht der Bindemittelanteil in der Zwischenschicht bevorzugt zu 69 bis 76 Gew.-% aus Styrol-Butadien-Latex.

[0015] Ergänzend sei angemerkt, dass eine zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht positionierte Zwischenschicht einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratschichtoberfläche leisten kann, womit sich die Menge an Druckfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Zum Auftrag der Zwischenschicht bieten sich insofern bevorzugt egalisierende Auftragswerke wie beispielsweise Rollraket und Streichmesser bzw. -klinge an. Es ist auch möglich, die Zwischenschicht aufzudrucken, wobei hier das Flexodruckverfahren am wirtschaftlichsten ist, die besten Ergebnisse lieferte und des halb besonders bevorzugt ist.

[0016] Besonders vorteilhaft wirkt sich die Ausbildung der Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 5 g/m² bis 20 g/m² und noch besser zwischen 7 g/m² und 10 g/m² aus.

[0017] Die mindestens eine aufgedruckte 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 insbesondere

- 3-(Ethylisoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran und
- 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,

und dazu im einzelnen passende organische Farbakzeptoren, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan,
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,
- 4,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-oxyphenyl)-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.

[0018] Die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit bevorzugt auch Sensibilisatoren mit einem Schmelzpunkt idealerweise von 60°C bis 180°C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt von 80°C bis 140°C, enthalten. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise: Benzyl-p-benzoyloxy-benzoat, Stearamid, N-Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzoyloxalat, Benzyl-naphthylether und Diphenylsulfon, wobei Benzylnaphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Di(phenoxy)-ethan als bevorzugt gelten.

[0019] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol allein und/oder in Verbindung mit Acrylat-Copolymeren und/oder in Verbindung mit Methylcellulose als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht (atro) der Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich von 12 bis 25 Gew.-% (atro), bevorzugt in einem Bereich von 18 bis 22 Gew.-% (atro) in die wär-

meempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0020] Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat oder Kalziumstearat; Wachse, 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. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt in der mindestens einen aufgedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein Bindemittel-Pigment-Verhältnis zwischen 2 : 1 und 1 : 1 und insbesondere zwischen 1,8 : 1 und 1,2 : 1 als besonders bevorzugt.

[0021] Zur Ausbildung der mindestens einen aufgedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht können alle möglichen Druckverfahren des Analogdrucks benutzt werden. Dabei werden als Analogdruck im Sinne dieser Erfindung alle Druckverfahren bezeichnet, die mit Druckplatte bzw. -zylinder arbeiten, wozu Tiefdruck, Siebdruck, Offsetdruck und in einer ganz besonders bevorzugten Ausführung Flexodruck gehört. Aus Gründen großer Praktikabilität sollen die Druckfarben zur Ausbildung der mindestens einen aufgedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht UV-vernetzend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung soll die mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht bevorzugt direkt auf die Zwischenschicht aufgedruckt sein. Alternativ vorstellbar ist es aber auch, zwischen der mindestens einen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und der Zwischenschicht eine Membranschicht, beispielsweise zur Haftungsverbesserung, auszubilden.

[0022] Erfindungsgemäß wird die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht in Form geometrischer, musterartiger und/oder alphanumerischer Figuren aufgebracht. Das soll bedeuten, das die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht in Form

- von Rechtecken entsprechend zuvor entworfener Formulare,
- von Barcode-Darstellungen und
- von Buchstaben beispielsweise zur Darstellung einer Verwendung und/oder als Authentifikationsnachweis

ausgebracht sein kann, ohne auf die genannten Formen beschränkt zu sein.

[0023] Optional weist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weitere Aufzeichnungsschichten in Form geometrischer, musterartiger und/oder alphanumerischer Figuren auf, wobei auch diese weiteren Aufzeichnungsschichten in Form

- von Rechtecken entsprechend zuvor entworfener Formulare,
- von Barcode-Darstellungen und
- von Buchstaben beispielsweise zur Darstellung einer Verwendung und/oder als Authentifikationsnachweis

ausgebracht sein können.

[0024] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind auch die weiteren Aufzeichnungsschichten wärmeempfindlich. In diesem Fall sollen sie bevorzugt die Sensibilisatoren, Bindemittel, Pigmente, Gleit- und Trennmittel enthalten, die auch für die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht bevorzugt sind.

[0025] Die laut bevorzugter Ausführungsform wärmeempfindlichen weiteren Aufzeichnungsschichten weisen als Farbbildner mindestens eine Substanz auf, ausgewählt aus der Gruppe der aus dem Stand der Technik bekannten Phthalid-, Xanthen-, Fluoran-, Triarylmethan-, Diphenylmethan-, Fluoren-, Oxazin-, Thiazin- oder Spiropyran-Verbindungen, wobei Xanthen-Verbindungen als bevorzugt gelten.

[0026] Typische Verbindungen dieser Art sind beispielsweise:

[0027] Xanthen-Verbindungen:

[0028] Rhodamine-B-anilinolactam, Rhodamine-B-p-chloroanilinolactam, 3-Diethylamino-7-dibenzylamino-fluoran, 3-Diethylamino-7-octylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-phenylfluoran, 3-Diethylamino-7-chlorofluoran, 3-Diethylamino-6-chloro-7-methylfluoran, 3-Diethylamino-7-(3,4-dichloroanilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloroanilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl, N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl, N-tolyl)amino-6-methyl-7-phenylethylfluoran, 3-Diethylamino-7-(4-nitroanilino)fluoran, 3-(N-Methyl, N-propyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl, N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl, N-tetra-hydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, etc.

[0029] Triarylmethan-Verbindungen:

[0030] 3,3-Bis (p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid (Kristall Violett Lacton), 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(1,2-dimethylindol-3-yl)phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindol-3-yl)phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(2-phenylindol-3-yl)phthalid, 3,3-Bis

(1,2-dimethylindol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis (1,2-dimethylindol-3-yl)-6-dimethylamino-phthalid, 3,3-Bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis(2-phenyl-indol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3-p-Dimethylamino-phenyl-3(1-methylpyrrol-2-yl)-6-dimethylaminophthalid, etc.

[0031] Diphenylmethan-Verbindungen:

[0032] 4,4'-Bis-dimethylaminophenyl-benzhydrylbenzylether, N-Halophenylleucoauramine, N-2,4,5-Trichlorophenyl-leucoauramin, und dergleichen.

[0033] Thiazine-Verbindungen:

[0034] Benzoylleucomethylenblau, p-Nitrobenzoylleucomethylenblau, etc.

[0035] Spiropyran-Verbindungen:

[0036] 3-methylspiro-dinaphthopyran, 3-ethylspiro-dinaphthopyran, 3,3-dichloro-spirodinaphthopyran, 3-benzylspiro-dinaphthopyran, 3-methyl-naphtho-(3-methoxybenzo)spiro-pyran, 3-propyl-spiro-benzopyran, etc.

[0037] Weiterhin können die weiteren Aufzeichnungsschichten beispielsweise auch eine oder mehrere der folgenden, im nahen Infrarot-Bereich absorbierenden Verbindungen enthalten:

[0038] 3,6-Bis (dimethylamino) fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis (diethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis (dimethylamino) fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylamino-phthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis (di-ethylamino) fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis (dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-di-ethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3,3-Bis[2-(4-dimethylaminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid, etc.

[0039] Als ganz besonders bevorzugte Farbbildner für die weiteren Aufzeichnungsschichten gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Substanzen, ausgewählt aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)-amino-6-methyl-7-Anilinofluoran.

[0040] Es bleibt also festzuhalten, dass die weiteren Aufzeichnungsschichten bevorzugt solche sind, die unter der Einwirkung von Hitze farbbildend sind. Ganz besonders bevorzugt sind dabei solche Ausführungsformen, bei denen die in den weiteren Aufzeichnungsschichten ausgebildeten Farben unterschiedlich sind zu

der Farbe, die in der mindestens einen aufgedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht unter der Einwirkung von Hitze entsteht.

[0041] In einer weiteren und genauso bevorzugten Ausführungsform im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen die weiteren Aufzeichnungsschichten eingekapselte Farbbildner und/oder Farbakzeptoren auf. Diese Kapseln, bzw. so genannte Mikrokapseln, sind so gestaltet, dass sie unter dem Einfluss von Druck oder von Wärme aufbrechen und so die eingekapselten Farbbildner und/oder Farbakzeptoren freigeben. Insofern sind die weiteren Aufzeichnungsschichten als druckempfindliche oder auch als wärmeempfindliche Aufzeichnungsschichten ausgebildet.

[0042] Die nicht durch die eine oder mehrere Aufzeichnungsschichten bedeckten Bereiche der pigmentierten Zwischenschicht sind erfindungsgemäß durch eine nicht-farbbildende Druckschicht abgedeckt. Dabei gilt es als bevorzugt, wenn sowohl alle Aufzeichnungsschichten wie auch die nicht farbbildende Druckschicht durch das gleiche Druckverfahren, besonders bevorzugt innerhalb des gleichen Durchlaufs durch eine einzige Druckmaschine ausgebildet werden. Dabei gelten Tiefdruck, Offsetdruck oder Flexodruck als die sich in einem besonderen Maße anbietenden Druckverfahren.

[0043] Die nicht-farbbildende Druckschicht wird besonders bevorzugt mit den exakt gleichen, nicht für die Farbbildung notwendigen, Komponenten in den jeweils gleichen Mengenverhältnissen zueinander ausgebildet wie die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht. In diesem Sinne weist die nicht-farbbildende Druckschicht wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren auf, 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 nicht-farbbildende Druckschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol allein und/oder in Verbindung mit Acrylat-Copolymere und/oder in Verbindung mit Methylcellulose als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht (atro) der nicht-farbbildenden Druckschicht, in einem Bereich von 12 bis 25 Gew.-% (atro), bevorzugt in einem Bereich von 18 bis 22 Gew.-% (atro) in die nicht-farbbildende Druckschicht eingebunden sind.

[0044] Weitere Bestandteile der nicht-farbbildenden Druckschicht 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 nicht-farbbildenden Druckschicht, in die nicht-farbbildende Druckschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt in der nicht-farbbildenden Druckschicht ein Bindemittel-Pigment-Verhältnis zwischen 2 : 1 und 1 : 1 und insbesondere zwischen 1,8 : 1 und 1,2 : 1 als besonders bevorzugt.

[0045] Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kann eine die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die optionalen weitere Aufzeichnungsschichten sowie die nicht-farbbildende Druckschicht gemeinsam überdeckende Schutzschicht aufweisen. Eine solche Schutzschicht ist in diesem Fall bevorzugt aus einer nicht wässrigen Phase aufgedruckt und bevorzugt unter Einfluss von energiereicher Strahlung vernetzbar. Dabei enthält die Schutzschicht ganz besonders bevorzugt

■ zu 65 bis 95 Gew.-% ein oder mehrere (Meth)acrylate, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyether(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat sowie Urethan(meth)acrylat,

■ zu 0 bis 20 Gew.-% Photoinitiatoren und

■ zu 0,5 bis 20 Gew.-% Wachs,

wobei mindestens ein (Meth)acrylat der genannten Gruppe ein aminmodifiziertes (Meth)acrylat ist und wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 65,5 bis 100 Gew.-% der Schutzschicht addieren,

[0046] Zur Vernetzung der Schutzschicht bieten sich insbesondere UV- und Elektronenstrahlung an, wobei UV-Strahlung besonders bevorzugt ist. In diesem Fall enthält die Schutzschicht Photoinitiatoren in einem Bereich von 2 bis 20 Gew.-% und die Gew.-%-Angaben für die ein oder mehrere (Meth)acrylate, Photoinitiatoren und Wachs addieren sich zu 67,5 bis 100 Gew.-% der Schutzschicht.

[0047] Beispiele für die (Meth)acrylate gemäß der vorgeschlagenen Schutzschicht bzw. Zusammensetzung für die Schutzschicht sind Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat und finden sich beispielsweise in den Literaturstellen US 4,485,123 und EP 0 209 684 A1. Als aminmodifiziertes (Meth)acrylat wird bevorzugt aminmodifiziertes Polyether-acrylat eingesetzt.

[0048] Als Photoinitiatoren können solche eingesetzt werden, welche die Härtung bzw. radikalische Polymerisation unter Anwendung von UV-Strahlung initiieren und beispielsweise im Wellenbereich von 190 bis 400 nm absorbieren. Derartige Photoinitiatoren sind beispielsweise chlorhaltige Photoinitiatoren, aromatische Ketone, Hydro-Xyalkylphenone, Phosphinoxide. Bevorzugte Photoinitiatoren sind Benzophenonderivate, Phenylketone und Phenylphosphonate.

[0049] Als Wachse sind bspw. Polyethylenwachse, wie beispielsweise PTFE-modifiziertes Polyethylen-

wachs verwendbar.

[0050] Die Schutzschicht kann mit nur einer Auftrags-
ebene aufgetragen sein, wobei dann eine flächenbezo-
genen Masse der Schutzschicht in einem Bereich von
0,5 bis 4,5 g/m² besonders geeignet ist. Bei auch mög-
lichen zwei oder mehr Auftragebenen liegt die flächen-
bezogene Masse der gesamten Schutzschicht bevorzugt
in einem Bereich von 1,2 bis 6 g/m² und besonders be-
vorzugt zwischen 1,5 und 4 g/m².

[0051] Als Substrat wird gemäß einer ersten Alterna-
tivform Papier und ganz besonders ein nicht oberflächen-
behandeltes Streichrohpapier bevorzugt, ohne dass die
Erfindung auf ein solches Substrat beschränkt ist. Unter
einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier
ist ein nicht in einer Leimpresse oder Streichvorrichtung
behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Im Rahmen
dieser ersten Alternativform gilt es als besonders bevor-
zugt, wenn die pigmentierte Zwischenschicht auf das
Substrat unter Verwendung eines Streichaggregats, wie
die zuvor bereits offenbarten Rollrakel und Streichmes-
ser bzw. -klinge, aufgebracht ist.

[0052] Für die Erfindung sind im gleichen Maße auch
mit Polyolefin beschichtete Papiere als Substrat möglich.

[0053] Gemäß einer zweiten Alternativform wird als
Substrat eine Folie bevorzugt, wobei ganz besonders be-
vorzugt solche Folien sind, ausgesucht aus der Liste,
umfassend Polyethylenfolie, Polypropylenfolie und ins-
besondere Polyesterfolie, die sich in einem besonderen
Maße wegen guter Verarbeitungsvorteile anbietet. So-
fern Folie als Substrat für die vorliegende Erfindung zum
Einsatz kommt, ist deren vorherige Corronabehandlung
notwendig. Im Rahmen dieser zweiten Alternativform gilt
es als besonders bevorzugt, wenn die pigmentierte Zwi-
schenschicht auf das Substrat aufgedruckt ist.

[0054] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen
gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu
Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das
"atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit

- ☐ einem Substrat,
- ☐ einer mindestens eine Seite des Substrats
vollflächig abdeckenden pigmentierten Zwi-
schenschicht,
- ☐ mindestens einer aufgedruckten, Farbbildner
und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeemp-
findlichen Aufzeichnungsschicht

dadurch gekennzeichnet, dass

- die mindestens eine aufgedruckte wärme-
empfindliche Aufzeichnungsschicht in Form
geometrischer, musterartiger und/oder alpha-
numerischer Figuren aufgebracht ist,

■ optional weitere Aufzeichnungsschichten in
Form geometrischer, musterartiger und/oder al-
phanumerischer Figuren aufgebracht sind,

■ die nicht durch die eine oder mehrere Auf-
zeichnungsschichten bedeckten Bereiche der
pigmentierten Zwischenschicht durch eine
nicht-farbbildende Druckschicht abgedeckt
sind.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach
Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**
die Zwischenschicht eine Pigmentmischung aus an-
organischem und organischem Pigment enthält.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach
einem der Patentansprüche 1 oder 2, **dadurch ge-
kennzeichnet, dass** die mindestens eine aufge-
druckte Aufzeichnungsschicht einen Farbbildner auf-
weist, ausgesucht aus der Liste, umfassend 6'-(di-
pentylamino)- 3'- methyl- 2'-(phenylamino)-spiro
[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one, Spiro
[isobenzofuran- 1 (3H), 9'-[9H] xanthen]- 3- one-
6'-(diethylamino)- 3'- methyl- 2'-(3- tolylamino),
3-(Ethylisoamylamino)- 6- methyl- 7- anilinofluoran
und 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach
einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch ge-
kennzeichnet, dass** die mindestens eine aufge-
druckte Aufzeichnungsschicht einen Farbakzeptor
aufweist, ausgesucht aus der Liste, umfassend 2,2
bis (4-hydroxyphenyl)-propan, 4-[(4-(1-methyle-
thoxy)phenyl)sulfonyl]phenol, 4,4'-dihydroxy-diphe-
nylsulfon, N-(p-toluensulfonyl)-N'-(3-p-toluen-
sulphonyl- oxy- phenyl)-harnstoff, 2,4'- dihydroxy-
diphenylsulfon, N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxy-
phenyl)thio]acetamid.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach
einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch ge-
kennzeichnet, dass** die weiteren Aufzeichnungs-
schichten wärmeempfindlich sind.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach
Patentanspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass**
die in den weiteren Aufzeichnungsschichten unter
der Einwirkung von Hitze ausgebildeten Farben un-
terschiedlich sind zu der Farbe, die in der minde-
stens einen aufgedruckten wärmeempfindlichen
Aufzeichnungsschicht unter der Einwirkung von Hit-
ze entsteht.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach
einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch ge-
kennzeichnet, dass** die weiteren Aufzeichnungs-
schichten druckempfindlich sind.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach

einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier ist.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat eine Polyesterfolie ist. 5

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial ferner eine 10

- die mindestens eine aufgedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, 15
- die optionalen weitere Aufzeichnungsschichten sowie
- die nicht-farbbildende Druckschicht

gemeinsam überdeckende Schutzschicht aufweist. 20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 16 4951

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	EP 0 623 909 A (THE STANDARD REGISTER COMPANY) 9. November 1994 (1994-11-09) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4 * * Seite 2, Zeile 50 - Zeile 52 * * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 6 * * Seite 3, Zeile 21 - Zeile 45 * * Seite 4, Zeile 6 - Zeile 11 * * Seite 4, Zeile 35 - Seite 5, Zeile 24 * * Seite 5, Zeile 7 - Zeile 15 * * Seite 5, Zeile 38 - Zeile 44 * * Ansprüche 1-4,9-11; Abbildung 1 *	1,3,4, 8-10	INV. B41M5/30 B41M5/42
A	WO 02/060604 A (SPECTRA SYSTEMS CORPORATION) 8. August 2002 (2002-08-08) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 10 * * Seite 5, Zeile 12 - Zeile 19 * * Seite 6, Zeile 10 - Zeile 21 * * Seite 11, Zeile 5 - Zeile 6 * * Seite 16, Zeile 4 - Zeile 5 * * Seite 17, Zeile 16 - Zeile 17 * * Seite 18, Zeile 3 - Zeile 8 * * Seite 18, Zeile 19 - Seite 19, Zeile 10; Ansprüche 1,17,23; Abbildungen 1,2,3a,3b *	1-10	RECHERCHIERTESACHGEBIETE (IPC) B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. Januar 2010	Prüfer Bacon, Alan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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 09 16 4951

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.

13-01-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0623909	A	09-11-1994	AT	211285 T	15-01-2002
			AU	6181894 A	17-11-1994
			BR	9401862 A	06-12-1994
			CA	2122693 A1	04-11-1994
			CO	4370037 A1	07-10-1996
			DE	69429470 D1	31-01-2002
			DE	69429470 T2	16-05-2002
			JP	7134550 A	23-05-1995
			MX	PA94003220 A	12-06-2002
			NO	941606 A	04-11-1994
			PT	623909 E	28-06-2002
			US	5984363 A	16-11-1999
			US	5524934 A	11-06-1996
			ZA	9403046 A	22-05-1995

WO 02060604	A	08-08-2002	US	2002152928 A1	24-10-2002
			US	2004119057 A1	24-06-2004

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 0623909 A [0003]
- DE 19912054 A [0004]
- US 4485123 A [0047]
- EP 0209684 A1 [0047]