



(11)

**EP 2 279 877 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**28.03.2012 Patentblatt 2012/13**

(51) Int Cl.:  
**B41M 5/333** <sup>(2006.01)</sup> **B41M 5/44** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **09166559.6**

(22) Anmeldetag: **28.07.2009**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

Heat sensitive recording material

Matériau pour l'enregistrement par 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 MK MT NL NO PL  
PT RO SE SI SK SM TR**

- **Schreiber, Annette**  
**24354, Kosel (DE)**
- **Stork, Gerhard, Dr.**  
**24943, Flensburg (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.02.2011 Patentblatt 2011/05**

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

(73) Patentinhaber: **Mitsubishi HiTec Paper Europe  
GmbH**  
**33699 Bielefeld (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Becerra Siabato, Diana Valentina**  
**24937, Flensburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 899 126 EP-A- 1 900 541**  
**JP-A- 2008 030 275**

**EP 2 279 877 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 vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, auf das eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sowie eine diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht aufgebracht sind. Die vorliegende Erfindung betrifft genauso die Verwendung eines derart vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Ticket und insbesondere als Parkticket.

**[0002]** Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer ständig wachsenden Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung insbesondere als Tickets für den Ticketausgebenden mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten bei dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die Toner- und Farbkartuschen-freien Thermodrucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr regelmäßig kontrolliert werden müssen, in großer Zahl aufgestellt werden. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr, bei Bussen und Bahnen genauso wie im Flugverkehr, an Stadion- und Museumskassen sowie bei Parkticketautomaten flächendeckend durchgesetzt. Doch gerade bei dem so wichtigen Anwendungsgebiet der Parktickets gibt es noch zahlreiche Probleme, die bis auf den heutigen Tag in ihrer Gesamtheit nicht überzeugend gelöst werden konnten.

**[0003]** Da Parktickets, wenn sie - wie oft vorgeschrieben - hinter der Windschutzscheibe ausgelegt werden, direkter Sonneneinstrahlung mit sehr hohen Temperaturen ausgesetzt sein können, kommt es immer wieder zu einer starken Vergrauung der Tickets bis hin zu einer vollflächigen Schwärzung. Das durch die Thermodrucker induzierte Schriftbild ist dann nicht mehr erkennbar und die Tickets werden noch während der Nutzungsdauer unbrauchbar. Eine schlechte Beständigkeit des für die Parktickets verwendeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber Fetten und Weichmachern beeinträchtigt weiterhin die Lesbarkeit der gedruckten Information, wobei Parktickets sehr häufig gerade mit diesen Stoffen in Kontakt kommen, weil Fett oft an den Fingern und Händen der Benutzer anhaftet und Weichmacher in Hüllen enthalten sind, in die die Parktickets während der Nutzungsdauer eingeschoben werden. Verstärkt wird dieser Effekt dann, wenn als Substrat eine Papierbahn mit recycelten Fasern eingesetzt werden soll, da in den dafür genutzten Altpapieren sehr häufig solche Verunreinigungen, insbesondere auch Weichmacher, enthalten sind, die Einfluss auf die Beständigkeit ausgebildeter Thermo-Schriftbilder haben können.

**[0004]** Ein weiteres Problem ist die Gefahr einer Verblockung der Ticketrollen nach Wasserkontakt: Werden beispielsweise bei Regenwetter Rollen oder auch Zickzack-Stapel mit den noch auszugebenden Parktickets aus wärmeempfindlichem Aufzeichnungsmaterial im Ticketautomaten aufgefüllt, kann es vorkommen, dass diese Rollen bzw. Zickzack-Stapel durch Regentropfen nass werden und diese Nässe dann in die Ticketrollen oder in die Zickzack-Stapel eindringt. Auf Grund eines möglichen Anlösen der Bestandteile insbesondere in den außen liegenden Schichten der Parktickets kann es dann zu einem Verkleben der einzelnen Lagen innerhalb einer Rolle oder innerhalb der Zickzack-Stapel mit den noch auszugebenden Parktickets kommen, was zu einem Komplettausfall des betroffenen Parkscheinautomaten führt. Staubentwicklung ist ein weiteres Problem bei der Verarbeitung von wärmeempfindlichem Aufzeichnungsmaterial zu Zick-Zack Stapeln. Insbesondere wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Schutzschichten, die eine hohe Wasserbeständigkeit aufweisen, sind oftmals sehr spröde und so kann es vorkommen, dass die Schutzschichten an den Schnitt- und Falzkanten abplatzen. Staub und Produktionsstörungen sind die Folge.

**[0005]** Zur Lösung obiger, in den zwei vorherigen Absätzen [0003] und [0004] erläuterten Aufgaben soll ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung gestellt werden, mit dem also sowohl das Problem der Hintergrundvergrauung überzeugend gelöst wird und dass eine gute Beständigkeit gegenüber Ölen und Weichmachern aufweist, das aber auch Knick- und Falzversuche ohne größere Einschränkungen der Nutzbarkeit der Tickets übersteht und insbesondere das Problem einer Verblockung der Ticketrollen nach Wasserkontakt löst. Aus diesem Grund wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen mit

- einem Substrat,
- einer Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,
- einer diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht, wobei
- die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht

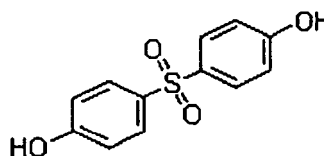
■ als Farbakzeptor zu mindestens 66  $\frac{2}{3}$  Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht - 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und

■ als Sensibilisator Dimethylterephthalat aufweist,

- die Schutzschicht als Bindemittel zu mindestens 60 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Bindemittel in der Schutzschicht - Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol aufweist.

**[0006]** 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wird auch häufig als 4,4'-Sulfonyldiphenol bezeichnet und ist genauso unter der Handelsbezeichnung 4,4 Bisphenol S bekannt. 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon weist die chemische Summenformel  $C_{12}H_{10}O_4S$  auf und ist darstellbar als folgende Formel (1):

**Formel 1:**



**[0007]** Aus dem europäischen Patent EP-B-0 899 126 ist ein gattungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bekannt, bei dem der diesseits als Bindemittel in der Schutzschicht beanspruchte Diaceton-modifizierte Polyvinylalkohol kennzeichnend vorgeschlagen wird. Integraler Bestandteil des bekannten Aufzeichnungsmaterials, das eine gute Beständigkeit gegenüber Wasser, Öl und Weichmachern aufweisen soll, ist jedoch genauso die Verwendung von Dicarbonsäuredihydrazid als unlöslich machendes Mittel innerhalb der Aufzeichnungsschicht. Obwohl 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon als einer von 20 namentlich erwähnten Farbakzeptoren neben weiteren Gruppennennungen für alternative Farbakzeptoren zur Verwendung in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht aus der vorveröffentlichten Schrift bekannt ist, kann ein Naheliegen einer Kombination von Diacetonmodifiziertem Polyvinylalkohol als Bindemittel in der Schutzschicht und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon als Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gänzlich ausgeschlossen werden, zumal die diesseits zu lösenden Probleme wie eine Verbesserung der Hitze-, Falz- und Knickbeständigkeit in der vorveröffentlichten Schrift genauso wenig Erwähnung finden wie eine Verwendung von Dimethylterephthalat als Sensibilisator in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, um das Problem einer zu starken Hintergrundvergrauung der Tickets bis hin zu einer vollflächigen Schwärzung nachhaltig zu lösen.

**[0008]** Ein gattungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial ist genauso aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-1 900 541 bekannt, wobei jedoch hier der Offenbarungsgehalt nicht über den Offenbarungsgehalt der zuvor diskutierten EP-B-0 899 126 hinausgeht, mit der einzigen Ausnahme, dass Dimethylterephthalat als Sensibilisator in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als eine von allen derzeit überhaupt bekannten diesbezüglich wirkenden Substanzen Erwähnung findet.

**[0009]** Hingegen ist aus der JP 2008 030 275 A ein nicht gattungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bekannt, bei dem die Aufzeichnungsschicht 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon enthält, während jedoch alle weiteren Merkmale hinsichtlich der vorliegenden Erfindung keine Erwähnung finden.

**[0010]** Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann neben 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon weitere Farbakzeptoren aufweisen, ausgesucht aus der Liste, umfassend

■ 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan - *auch bekannt als Bisphenol A*,

■ 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol - *auch bekannt als D8*,

■ N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff - *auch bekannt als Pergafast® 201*.

**[0011]** In einer bevorzugten Ausführungsform sind die obigen Farbakzeptoren, einzeln oder auch untereinander kombiniert, zu maximal 10 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht - in dieser wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden, den Rest bildet 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon. Schließlich gilt eine Ausführungsform, bei der 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon einziger Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist, als ganz besonders bevorzugt.

**[0012]** Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als Farbbildner in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bevorzugt solche auf, die ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-

ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran. Ganz besonders bevorzugt ist dabei 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran - *auch bekannt als ODB-2*.

**[0013]** Es ist möglich, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mehr als einen Farbbildner aufweist, jeweils ausgesucht aus den im obigen Absatz aufgelisteten Farbbildnern. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann jedoch neben diesen als Farbbildner angegebenen Substanzen weiterhin auch eine oder mehrere der folgenden, im nahen Infrarot-Bereich absorbierenden Verbindungen enthalten:

**[0014]** 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(diethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylamino-phthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis(diethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3,3-Bis[2-(4-dimethylaminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid.

**[0015]** Die Aufzeichnungsschicht des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials enthält erfindungsgemäß zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit Dimethylterephthalat als Sensibilisator. In zahlreichen Versuchen zeigte sich, dass ein auf die Gew.-% innerhalb der Aufzeichnungsschicht bezogenes Verhältnis

- Farbakzeptor<sub>gesamt</sub> : Sensibilisator<sub>gesamt</sub> und insbesondere

- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon : Dimethylterephthalat

bevorzugt in einem Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 2, und

ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 0,8 bis 1 : 1,4, liegt.

**[0016]** Neben Dimethylterephthalat kann die Aufzeichnungsschicht auch weitere Sensibilisatoren mit einem Schmelzpunkt idealerweise von 60°C bis 180°C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt von 80°C bis 140°C, enthalten. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise: Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, Methylolstearamid, Stearinsäureamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzylloxalat, Benzyl-naphthylether und Diphenylsulfon, wobei Methylolstearamid, und insbesondere Stearinsäureamid als ganz bevorzugt gelten.

**[0017]** Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, wobei die Bindemittel 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, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere oder Polyvinylalkohol in Verbindung mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

**[0018]** 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 sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind gegebenenfalls beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 0 bis 28 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

**[0019]** Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Rollrakelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform ist die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte Beschichtungsmasse wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 2,2 und 4,8 g/m<sup>2</sup>.

**[0020]** Die Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials weist neben dem Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol in einer ersten möglichen Ausführungsform weitere Bindemittel, insbesondere

Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole auf. Diese machen erfindungsgemäß maximal 40 Gew.-%, bevorzugt maximal 15 Gew.-%, - bezogen auf den Gesamtanteil an Bindemittel in der Schutzschicht - aus. In einer zweiten möglichen Ausführungsform weist die Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Bindemittel ausschließlich Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol auf.

Insbesondere wenn Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol alleiniges Bindemittel in der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht ist, gilt es als besonders bevorzugt, wenn der Bindemittelanteil in der Schutzschicht in einem Bereich von 35 bis 65 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schutzschicht.

**[0021]** Als Vernetzungshilfsmittel in der Schutzschicht bieten sich insbesondere solche an, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzungshilfsmittel sind möglich.

**[0022]** Es ist bevorzugt, wenn innerhalb der Schutzschicht das Verhältnis der Gew.-% des Bindemittels, insbesondere des Diaceton-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.

**[0023]** Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Schutzschicht zusätzlich ein anorganisches Pigment enthält. Dabei empfiehlt es sich besonders, wenn das anorganische Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Kalziumkarbonat, Kaolin oder einer Mischung aus den genannten anorganischen Pigmenten. Dabei ist insbesondere ein Verhältnis Pigment und hier ganz besonders bevorzugt von Kaolin zu dem Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 4,5 einzustellen, die Verhältniswerte dabei bezogen auf die jeweiligen Gew.-% von Pigment und Polyvinylalkohol in der Schutzschicht.

**[0024]** Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht bieten sich insbesondere Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Die flächenbezogene Masse der Schutzschicht liegt bevorzugt zwischen 1,0 und 3,0 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 1,6 und 2,3 g/m<sup>2</sup>.

**[0025]** Als Substrat für das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial sind Folien und Papier und hier ganz besonders bevorzugt ein Streichrohpapier mit Masseleimung geeignet, ohne jedoch dahingehend in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

**[0026]** In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante ist das Substrat eine Papierbahn mit einem Anteil aus recycelten Fasern von mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfaserstoffanteil in der Papierbahn.

**[0027]** Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial lt. dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante kann neben dem Anteil aus recycelten Fasern von mindestens 70 Gew.-% auch frischen Zellstoff, bevorzugt Eukalyptuszellstoff, aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Papierbahn sogar einen Anteil aus recycelten Fasern von mindestens 85 Gew.-% und weiter sogar von 98 Gew.-% bis hin zu 100 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfaserstoffanteil in der Papierbahn, auf.

**[0028]** Der Anteil aus recycelten Fasern kann sich aus einer oder aus verschiedenen Altpapiersorten entsprechend der europäischen Norm EN 643 vom Dezember 2001 zusammensetzen. Dabei sind besonders solche Altpapiersorten geeignet, die der Klasse IV, höhere Sorten, gemäß CEPI Definition angehören. Dazu gehören insbesondere: 2.03/2.04 - Weiße Schnitzel, leicht oder stark bedruckt, hauptsächlich aus Holzstoff, 2.05 - Büropapiere, 2.07 - Bücher aus Zellstoff, 2.09 Kohlefreies Kopierpapier, 2.10/2.11 PE-beschichtete Kartonagen, 3.01/3.02/3.04 - Schnitzel von Druck- und Schreibpapieren, teilweise holzfrei, sowie zellstoffhaltige Schnitzel aus Abrissen, 3.05/3.06 - weiße Schreib- und Geschäftspapiere, 3.14 - weiße Zeitungen, 5.06/5.07 nassreißfeste Papiere aus Zellstoff, bedruckt und unbedruckt. Die Erfindung lt. dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante beschränkt sich jedoch nicht ausschließlich auf die genannten Altpapiersorten. Es ist genauso möglich, solche Altpapiersorten für die recycelten Fasern der Papierbahn zu benutzen, die der Klasse 1, gemischte Sorten, und der Klasse III, Zeitungen und Illustrierte, gemäß CEPI Definition angehören. In diesem Fall kommt der Ausbildung einer zwischen Papierbahn und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht positionierten pigmentierten Zwischenschicht schon aus optischen Gründen eine größere Bedeutung zu, ohne dass eine solche Zwischenschicht technisch als zwingend zu bezeichnen wäre.

**[0029]** Die im Sinne der vorliegenden Erfindung lt. dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante benutzten Recyclingfasern werden grundsätzlich je nachdem, ob die Sammlung des Altpapiers vor oder nach der Benutzung durch den Endverbraucher erfolgte, als Haushaltssammelware oder höherwertige Altpapiersorten unterschieden. Demnach sind höherwertige Altpapiersorten solche Altpapiersorten, die nicht in die Hände von Endverbrauchern gelangten, sondern beispielsweise von Verlagen und/oder Druckern direkt der Altpapiersammlung zugeführt wurden, während Haushaltssammelware ein solches Altpapier ist, das mindestens einmal in die Hände von Endverbrauchern gelangte. Besonders bevorzugt gelten für die vorliegende Erfindung solche Papierbahnen mit recycelten Fasern, bei denen die recycelten Fasern einen möglichst hohen Anteil an recycelten Fasern aus höherwertigen Altpapiersorten - in Zahlen ausgedrückt: einen Anteil an recycelten Fasern aus höherwertigen Altpapiersorten von mindestens 70 Gew.-%, besser von mindestens 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 100 Gew.-% - aufweisen, wobei sich die vorstehend genannten Prozentzahlen (atro) auf den Faserstoffanteil an Recyclingfasern in der Papierbahn als Substrat beziehen.

Nur mit einem besonders hohen Anteil an höherwertigen Altpapiersorten kann praktisch eine gleich bleibende Qualität und Zusammensetzung der Recyclingfasern gewährleistet werden, was für Druckbild- und Beständigkeitsgarantien, die zunehmend auf dem Markt der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gefordert werden, von großer Bedeutung ist.

**[0030]** Neben dem Faseranteil weist die Papierbahn lt. dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante Füllstoff auf, wobei hier ein auf Gew.-% bezogenes Verhältnis Faseranteil : Füllstoff in einem Bereich von 15 : 1 bis 2 : 1, noch besser von 10 : 1 bis 3 : 1 und ganz besonders bevorzugt von 5 : 1 bis 3 : 1 als besonders geeignet angesehen wird. Als Füllstoff gelten insbesondere Kalziumkarbonat, Talkum und Kaolin als bevorzugt, andere Füllstoffe wie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit sind vorstellbar, ohne auf die genannten Füllstoffe beschränkt zu sein.

**[0031]** Die Papierbahn des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials weist bevorzugt auf der Seite, die der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zugewandt ist, einen Cobb<sub>60</sub>-Wert X mit  $15 \text{ g/m}^2 < X < 40 \text{ g/m}^2$ , besser einen Cobb<sub>60</sub>-Wert X mit  $15 \text{ g/m}^2 < X < 35 \text{ g/m}^2$  auf. Nach unten ist der Cobb<sub>60</sub>-Wert in erster Linie durch wirtschaftliche Überlegungen und durch Handhabungseinschränkungen hinsichtlich solcher Papierbahnen begrenzt. Bei Cobb<sub>60</sub>-Werten oberhalb von  $40 \text{ g/m}^2$  ist ein zu starkes Einpenetrieren der aufgetragenen Beschichtungen in die Papierbahn zu beobachten, was dem äußeren Erscheinungsbild des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials abträglich ist und insbesondere Einbußen hinsichtlich der dynamischen und statischen Druckdichte auszubildender Druckbilder bedeutet. Auch bedeutet ein zu starkes Einpenetrieren der aufgetragenen Beschichtungen in die Papierbahn, dass die Beschichtungen in höheren Mengen aufzubringen sind, was die aus dem vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Tickets zu teuer macht. Bei einer Beschränkung des Cobb<sub>60</sub>-Wert für die Papierbahn auf der Seite, die der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zugewandt ist, auf maximal  $35 \text{ g/m}^2$  konnten besonders überzeugende Proben hinsichtlich der dynamischen und statischen Druckdichte hergestellt werden.

**[0032]** Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung innerhalb dieser Beschreibung angegebenen Cobb<sub>60</sub>-Werte wurden nach dem in der DIN/EN 20535 bzw. in der ISO 535 angegebenen Verfahren mit destilliertem Wasser von 20°C ermittelt.

**[0033]** Zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem Substrat des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ist zweckmäßigerweise eine pigmentierte Zwischenschicht angeordnet. Dabei gilt diese pigmentierte Zwischenschicht als bevorzugt, unabhängig davon, ob das Substrat eine Folie, ein Streichrohpapier oder eine Papierbahn mit einem Anteil aus recycelten Fasern von mindestens 70 Gew.-% lt. der oben in den Absätzen [0026] bis [0030] genauer beschriebenen ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante ist.

**[0034]** Ist die Zwischenschicht in einer bevorzugten Ausführungsform mit egalisierenden Beschichtungsvorrichtungen aufgetragen, wie sie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Raketstreichwerke darstellen, kann die Zwischenschicht ferner einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Beschichtungsmasse für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Für die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und  $20 \text{ g/m}^2$  und noch besser zwischen 7 und  $12 \text{ g/m}^2$  bewährt.

**[0035]** Werden in die zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat gelegene Zwischenschicht anorganische ölabsorbierende Pigmente eingebunden, können diese Pigmente die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen damit eine noch sichere und schnellere Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung, weshalb eine solche Ausführungsform als bevorzugt gilt.

**[0036]** Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Pigmente 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, aufweisen. Kalziniertes Kaolin hat sich aufgrund seines großen Absorptionsreservoirs in den Hohlräumen besonders bewährt. Jedoch auch folgende anorganische Pigmente sind als Bestandteile der Zwischenschicht sehr gut geeignet: Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

**[0037]** In Versuchen zeigte sich, dass auch die Einbindung von organischen Pigmenten in die pigmentierte Zwischenschicht sehr vorteilhaft sein kann, was damit begründet wird, dass solche organischen Pigmente in einem besonderen Maße einem hohen Wärmereflexionsvermögen der Zwischenschicht zuträglich sind. Die in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials angeordneten organischen, so genannten 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 und insbesondere die dynamische Druckdichte deutlich erhöht, womit gleichzeitig die maximal zu verarbeitende Druckgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials im Thermodrucker nach oben gesetzt wird.

**[0038]** Das Mengenverhältnis zwischen organischem und anorganischem Pigment ist ein Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 5 bis 30 Gew.-% bzw. besser zu 8 bis 20 Gew.-% aus organischem und zu 95 bis 70 Gew.-% bzw. besser zu 92 bis 80 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen Pigmenten sind vorstell-

bar.

**[0039]** Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die pigmentierte Zwischenschicht mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Im Rahmen von Versuchen mit anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der pigmentierten Zwischenschicht zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-%, eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

**[0040]** Das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial in all seinen bevorzugten Ausführungsformen und -varianten ist insbesondere vorgesehen zur Verwendung als Parkticket, da hier die Erfüllung der an das neue Aufzeichnungsmaterial gestellten Anforderungen gemäß den Ausführungen in den Absätzen [0003] und [0005] besonders positiv zum Tragen kommt.

**[0041]** 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.

**[0042]** Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter verdeutlicht:

**[0043]** Zur Ausbildung einer ersten Papierbahn (A) als Substrat für ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird in einer Mischbütte eine Papierpulpe aus Fasern mit Füllstoffen und Wasser angesetzt, wobei die Fasern zu 100% aus höherwertigen, keiner Haushaltssammelware entnommenen Altpapiersorten der Klasse IV gemäß CEPI-Definition, insbesondere hier die Altpapiersorten 2.03/2.04 - Weiße Schnitzel, leicht oder stark bedruckt, hauptsächlich aus Holzstoff, 2.05 - Büropapiere, 2.07 - Bücher aus Zellstoff, 2.09 Kohlefreies Kopierpapier, 3.01/3.02/3.04 - Schnitzel von Druck- und Schreibpapieren, teilweise holzfrei, sowie zellstoffhaltige Schnitzel aus Abfällen, 3.05/3.06 - weiße Schreib- und Geschäftspapiere, bestehen. Die Druckfarben in der Pulpe werden durch einen Deinking Prozess über das Flotationsverfahren abgetrennt. Anschließend wird die Pulpe noch mittels Formamidinsulfinsäure (FAS) reaktiv gebleicht. Weitere Bestandteile der Pulpe sind schließlich Harzleim zur Masseleimung mit einer Menge von 0,6 Gew.-% (atro), bezogen auf Gesamtgewicht der Pulpe, sowie optional weitere übliche Zuschlagstoffe, wie beispielsweise zusätzliche Pigmente und/oder optische Aufheller. Nach Fertigstellung der Pulpe wird diese anschließend einer Langsieb-Papiermaschine zugeführt, wo sie zu einer Papierbahn mit einer flächenbezogenen Masse von 69 g/m<sup>2</sup> verarbeitet wird.

**[0044]** Nach einer leichten Kalandrierung der vier Papierbahnen (A) wird der frontseitige Cobb<sub>60</sub>-Wert mit 18,6 g/m<sup>2</sup> bestimmt, das Verhältnis Faserstoff<sub>gesamt</sub> : Pigment beträgt bei dieser Papierbahn (A) 4,98 : 1.

**[0045]** Zur Ausbildung einer zweiten Papierbahn (B) als Substrat für ein ebenso erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird auf einer Langsieb-Papiermaschine eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 58 g/m<sup>2</sup> unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Als Füllstoff für die Papierbahn (B) wird gemahlenes Calciumcarbonat und Talkum mit einem Gew.-%-Anteil von 8%, bezogen auf den Gesamtgewichtsanteil der Papierbahn (B), verwendet.

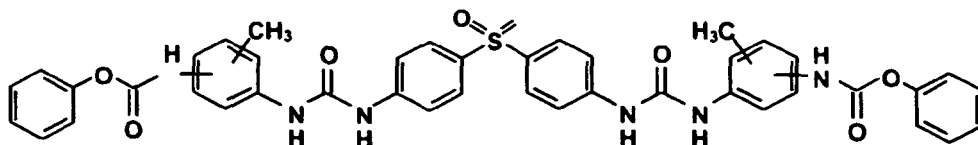
**[0046]** Frontseitig wird auf die beiden Papierbahnen (A, B) eine pigmentierte Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m<sup>2</sup> unter Nutzung eines Rollrakels aufgebracht. Dabei weist die Streichmasse zur Ausbildung der Zwischenschicht

- ☐ eine Pigmentmischung aus Hohlkörperpigment und kalziniertem Kaolin mit einem auf Gew.-% bezogenen Verhältnis Hohlkörperpigment: kalziniertem Kaolin von 1:4,
- ☐ Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel,
- ☐ Stärke als Cobinder
- ☐ und weitere Hilfsmittel auf.

**[0047]** Auf diese pigmentierte Zwischenschicht wird bei beiden Papierbahnen (A, B) mittels Rollraket-Streicheinrichtung als erstes Streichaggregat der verwendeten Streichmaschine jeweils eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer jeweiligen flächenbezogenen Masse von 4,2 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die dazu verwendeten wässrigen Streichmassen enthalten die folgenden Komponenten nach den in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezepturen:

- Farbbildner: 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, das ist: ODB-2;
- Farbakzeptor 1: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, das ist: BPA;
- Farbakzeptor 2: 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, das ist: 4,4 BPS;
- Sensibilisator 1: Benzylnaphthylether, das ist: BNE;
- Sensibilisator 2: Dimethylterephthalat, das ist: DMT;

- Sensibilisator 3: Stearinsäureamid, das ist: StSA;
- Stabilisator: Hamstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2), das ist UU;

Formel (2)

- Bindemittel 1: Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, das ist: EVOH;
- Bindemittel 2: Polyvinylalkohol, das ist PVA;
- Pigment: Kalziumkarbonat, das ist  $\text{CaCO}_3$ .

Tabelle 1:

	Streichmasse 1 (erfindungsgemäß)		Streichmasse 2 (Vergleich)		Streichmasse 3 (Vergleich)	
	Komponente	Gew.-%	Komponente	Gew.-%	Komponente	Gew.-%
Farbbildner	ODB-2	12	ODB-2	10	ODB-2	9
Farbakzeptor 1					BPA	20
Farbakzeptor 2	4,4 BPS	27	4,4 BPS	23		
Stabilisator					UU	6,5
Sensibilisator 1					BNE	20
Sensibilisator 2	DMT	34				
Sensibilisator 3			StSA	22		
Bindemittel 1	EVOH	15			EVOH	16
Bindemittel 2			PVA	12		
Pigment			$\text{CaCO}_3$	23	$\text{CaCO}_3$	20
Hilfsmittel	Gleitmittel (Zinkstearat), Wachse, Vernetzer	12	Gleitmittel (Zinkstearat), Wachse, Vernetzer	10	Gleitmittel (Zinkstearat), Wachse, Vernetzer	8,5

**[0048]** Nach Trocknung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wird mittels Luftbürsten-Streicheinrichtung als zweites Streichaggregat der verwendeten Streichmaschine im gleichen Streichmaschinendurchgang, in dem zuvor schon die Aufzeichnungsschicht aufgetragen wurde, eine diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht mit einer flächenbezogenen Masse von  $1,9 \text{ g/m}^2$  aufgebracht. Dazu werden zwei wässrige Streichmassen nach den Rezepturen gemäß nachfolgender Tabelle 2 benutzt:



Tabelle 2:

5	Rezeptur 1 (erfindungsgemäß)		Rezeptur 2 (Vergleich)	
	Komponente	Gew.-% (atro)	Komponente	Gew.-% (atro)
	Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol	61,3	Acrylat-Copolymer	66
	Pigment: Kaolin	16,6	Pigment: Aluminumhydroxid	12
10	Hidorin Z-7-30	8,1	Hidorin Z-7-30	8
	Adipinsäuredihydrazid	6,0	Polyamidamin-Epichlorhydrin	5
	Hilfsmittel: pH-Regler, optische Aufheller	8,0	Hilfsmittel: pH-Regler, optische Aufheller	9

15 **[0049]** Es entstehen somit die 2 erfindungsgemäßen Musterbahnen aus:

- ① Papierbahn A + pigmentierte Zwischenschicht + wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 1 + Schutzschicht gemäß Rezeptur 1;
- ③ Papierbahn B + pigmentierte Zwischenschicht + wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 1 + Schutzschicht gemäß Rezeptur 1;

25 Ferner entstehen 4 Vergleichsmusterbahnen aus:

- ② Papierbahn A + pigmentierte Zwischenschicht + wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 2 + Schutzschicht gemäß Rezeptur 1;
- ④ Papierbahn B + pigmentierte Zwischenschicht + wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 2 + Schutzschicht gemäß Rezeptur 1.
- ⑤ Papierbahn A + pigmentierte Zwischenschicht + wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 3 + Schutzschicht gemäß Rezeptur 2;
- ⑥ Papierbahn B + pigmentierte Zwischenschicht + wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 3 + Schutzschicht gemäß Rezeptur 2.

**[0050]** Die insgesamt 6 Musterbahnen werden nun anhand von Beispielen, die aus den Musterbahnen ausgeschnitten werden, untersucht.

40 **[0051]** Zur messtechnischen Erfassung der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobenausdruckes werden aus den Mustern bzw. aus den Vergleichsmustern jeweils schwarz/weiß kariert-gestaltete Thermoprobenausdrucke 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. Für jede Einzelbestimmung der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobenausdruckes wird zunächst bei einem Thermoprobenausdruck an drei Stellen die Druckdichte der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Firma Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz). Anschließend erfolgt die jeweilige BEHANDLUNG des Thermoprobenausdrucks.

50 **[0052]** Diese BEHANDLUNG sieht im Falle der prozentualen Beständigkeit gegenüber Öl das Eintauchen des Thermoprobenausdruckes in ein Ölbad (Maiskeimöl von Mazola, Unilever Deutschland GmbH, 20457 Hamburg) bei 23°C Öltemperatur über 20 Minuten vor. Der Ausdruck wird anschließend mit Löschpapier vorsichtig abgetupft und dann über 4 Stunden bei 23°C und 50% Luftfeuchte ruhen gelassen.

**[0053]** Im Falle der prozentualen Beständigkeit gegenüber Fett sieht die BEHANDLUNG das satte Bestreichen des Thermoprobenausdruckes mit Schweineschmalz (Firma Laru, Bottrop) vor. Der bestrichene Thermoprobenausdrucke wird dann über 24 Stunden bei 23°C und 50% Luftfeuchte ruhen gelassen.

55 **[0054]** Nach dem Ruhen lassen erfolgt erneut die Bestimmung der Druckdichte an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U. Die jeweiligen Mittelwerte der Messungen vor/nach der BEHANDLUNG, das ist vor/nach dem Ölbad bzw. vor/nach der Fettbehandlung, werden gebildet und der Mittelwert nach dem Bad prozentual bezogen auf den Mittelwert vor dem Bad.

**[0055]** Für jede Einzelbestimmung der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobenausdruckes gegenüber Weichmacher wird zunächst auf einen mittels des Gerätes der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellten Thermoprobenausdruck ein ca. 10 cm langes Stück TESA®-Grafik-Film 57331 aufgeklebt. Anschließend wird unverzüglich an drei Stellen die Druckdichte der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen. Der Ausdruck wird dann über 24 Stunden bei 23°C und 50% Luftfeuchte ruhen gelassen. Nach dem Ruhen lassen erfolgt erneut die Bestimmung der Druckdichte an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U. Die jeweiligen Mittelwerte der Messungen vor/nach dem Ruhen lassen werden gebildet und der Mittelwert nach dem Ruhen lassen bezogen auf den Mittelwert vor dem Ruhen lassen.

**[0056]** Es ergeben sich die in der folgenden Tabelle 3 wiedergegebenen Messwerte:

Tabelle 3:

Muster	①	③	②	④	⑤	⑥
Beständigkeit gegenüber Öl (Mazola)	70 %	75 %	72 %	86 %	41 %	57 %
Beständigkeit gegenüber Schweineschmalz	82 %	91 %	82 %	99 %	67 %	86 %
Weichmacher-Beständigkeit (TESA®-Grafik-Film 57331)	69 %	75 %	72 %	86 %	43 %	63 %

**[0057]** Die Messwerte zeigen zunächst eine Überlegenheit der erfindungsgemäßen Muster ① und ③ im Vergleich zu den Vergleichsmustern ⑤ und ⑥ hinsichtlich der Beständigkeiten ausgebildeter Thermoprobenausdrucke gegenüber Öl, Fett und Weichmacher, während die Vergleichsmuster ② und ④, welche eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 2 aufweisen, noch ausgeprägtere Beständigkeiten zeigen als die erfindungsgemäßen Muster ① und ③, welche eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 1 aufweisen. Bei den Messwertvergleichen ist es wichtig, darauf zu achten, dass nur Messwerte mit der jeweils gleichen Papierbahn (A oder B) miteinander verglichen werden, da die Beständigkeitswerte von Beispielen auf Papierbahn (A) wegen der Verunreinigungen in den Altpapieren grundsätzlich schlechter sind als solche von Beispielen auf Papierbahn (B).

**[0058]** Neben den Beständigkeitswerten sind aber auch die Untersuchungen hinsichtlich der statischen Druckdichte von herausragend großer Bedeutung, da hier Rückschlüsse auf eine mögliche Hintergrundvergrauung bei einer Auslage von Parktickets hinter einer Windschutzscheibe mit direkter Sonneneinstrahlung und sehr hohen Temperaturen simuliert werden können, was ja gerade die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe widerspiegelt. Zu diesem Zweck werden Beispiele aus den Musterbahnen ③, ④ und ⑥ mit schwarz/weiß kariert-gestalteten Thermoprobenausdrucken mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit einer Auflösung von 300 dpi und nacheinander angesteuerten Temperaturen von 60 °C, 70 °C, 80 °C, ..., 120 °C, 130 °C und 140 °C zum Einsatz kommt. Die Druckdichte der schwarz gefärbten Flächen werden mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz), wobei für jeden Messwert die Druckdichten an drei Stellen gemessen und aus den drei Einzelwerten das arithmetische Mittel gebildet wird. Es ergibt sich für jede Musterbahn ③, ④ und ⑥ jeweils eine Messkurve entsprechend Figur 1.

**[0059]** Figur 1 zeigt eine eindeutige Überlegenheit des erfindungsgemäßen Musters ③ im direkten Vergleich zu den Vergleichsmustern ④ und ⑥ hinsichtlich der statischen Druckdichte, bei der im hier vorliegenden Fall ein Anstieg der Kurven möglichst jenseits von Temperaturen oberhalb von 100 °C erwünscht ist. Hervorragend ist einzig und allein das Ergebnis des erfindungsgemäßen Musters ③, welches eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 1 aufweist, da hier eine nennenswerte thermische Reaktion des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials erst jenseits von 100 °C beobachtet wird. Im Markt bereits vollends abzulehnen ist das Ergebnis des Vergleichsmusters ④, welches eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus Streichmasse 2 aufweist, da hier bereits eine zu offensichtliche Hintergrundvergrauung bei 95 °C gegeben ist. Katastrophal ist das Vergleichsmuster ⑥, da hier keine Hintergrundvergrauung, sondern eine Hintergrundschwärzung ab 95 °C gegeben ist.

**[0060]** Zur versuchstechnischen Erfassung der Abplatzproblematik bei Knick- und Falzversuchen werden jeweils schwarz/weiß kariert-gestaltete Thermoprobenausdrucke aus den Musterbahnen ①, ②, ③, ④, ⑤ und ⑥ 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. Die Thermoprobenausdrucke werden der Länge nach hälftig so gefalten, dass die jeweils linke und die jeweils rechte Hälfte eines Thermoprobenausdruckes übereinander zu liegen kommen. Unter jeweils gleichem und gleich bleibendem Anpressdruck wird mit einer Laborrolle der Thermoprobenausdruck entlang der Falzlinie befahren, bis der Thermoprobenausdruck durchgehend und scharfkantig zusammengefasst ist. Anschließend ist der Thermoprobenausdruck wieder aufzuklappen und ein Streifen TESA®-Grafik-Film 57331 wird auf die innere Falzlinie des Thermoprobenausdruck aufgeklebt, sofort wieder abgezogen und auf ein weißes Blatt Papier geklebt. Das abgeplatzte spröde Material zeigt sich dann als mehr oder wenig starker schwarzer Streifen auf dem weißen Blatt Papier.

**[0061]** Die Ergebnisse zeigen bei den Beispielen aus Musterbahnen ⑤ und ⑥ einen breiten und intensiven schwarzen

Streifen, was bedeutet, dass die Schutzschicht abgeplatzt ist und auch die darunter liegende Aufzeichnungsschicht beschädigt hat. Dagegen zeigen die Beispiele aus den Musterbahnen ①, ②, ③ und ④ einen kaum sichtbaren schwarzen Streifen: die Schutzschicht ist nicht abgeplatzt, was erfindungsgemäß auch erreicht werden sollte.

**[0062]** Zur versuchstechnischen Erfassung der Verblockung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach Wasserkontakt werden jeweils schwarz/weiß kariert-gestaltete Thermoprobenausdrucke aus den Musterbahnen ①, ②, ③, ④, ⑤ und ⑥ 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. Die Thermoprobenausdrucke werden für 10 Sekunden in 23 °C warmes Wasser getaucht, dann so auf eine Glasscheibe gelegt, dass die Schutzschicht mit der Glasscheibe in Kontakt kommt. Anschließend werden die Thermoprobenausdrucke einen Tag bei 23°C und 50% Luftfeuchte trocknen gelassen. Anschließend werden die Thermoprobenausdrucke von der Glasscheibe abgezogen.

**[0063]** Die Ergebnisse zeigen bei den Beispielen aus Musterbahnen ⑤ und 0 ein weitflächiges Verkleben der Thermoprobenausdrucke mit der Glasplatte, die Ausdrucke werden beim Abziehen praktisch vollständig zerstört. Eine solches Verkleben kommt einem weitest gehend unlöslichen Verblocken einer Ticketrolle in einem Parkscheinautomaten gleich. Dagegen lassen sich die Beispiele aus den Musterbahnen ①, ②, ③ und ④ recht gut von der Glasplatte lösen, nur vereinzelt kommt es zu Anhaftungen, was angesichts dieser sehr harten Versuchsparameter zu tolerieren ist.

**[0064]** Mit den oben wiedergegebenen Versuchsergebnissen konnte überzeugend die Überlegenheit der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und insbesondere die vollständige Lösung der zugrundeliegenden Aufgaben gezeigt werden.

## Patentansprüche

### 1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend

- ein Substrat,
- eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
- eine diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht, mit den Merkmalen, dass
- die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht

- als Farbakzeptor zu mindestens 66  $\frac{2}{3}$  Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht - 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon aufweist,
- als Sensibilisator Dimethylterephthalat aufweist,

- die Schutzschicht als Bindemittel zu mindestens 60 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Bindemittel in der Schutzschicht - Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol aufweist.

### 2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon einziger Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist.

### 3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbbildner der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran.

### 4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein auf die Gew.-% innerhalb der Aufzeichnungsschicht bezogenes Verhältnis 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon : Sensibilisator in einem Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 2 liegt.

### 5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren oder eine Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren ist.

### 6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol alleiniges Bindemittel in der Schutzschicht ist.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht mindestens ein anorganisches Pigment enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Kalziumkarbonat, Kaolin.
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verhältnis von anorganischem Pigment zu Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 4,5 liegt, bezogen auf die jeweiligen Gew.-% von Pigment und Polyvinylalkohol in der Schutzschicht.
9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine pigmentierte Zwischenschicht ausgebildet ist.
10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die pigmentierte Zwischenschicht organische Pigmente und anorganische Pigmente umfasst, die anorganischen Pigmente ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes Kaolin, Siliziumdioxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit.
11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat eine Papierbahn ist mit einem Anteil aus recycelten Fasern von mindestens 70 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfaserstoffanteil in der Papierbahn.
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Papierbahn einen Anteil aus recycelten Fasern von mindestens 98 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfaserstoffanteil in der Papierbahn, aufweist.
13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 11 und 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die recycelten Fasern der Papierbahn einen Anteil an recycelten Fasern aus höherwertigen Altpapiersorten von mindestens 70 Gew.% aufweisen.
14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die recycelten Fasern der Papierbahn einen Anteil an recycelten Fasern aus höherwertigen Altpapiersorten von 100 Gew.-% aufweisen.

## Claims

### 1. Heat-sensitive recording material comprising

- a substrate,
  - a heat-sensitive recording layer containing colour formers and colour acceptors,
  - a protective layer covering that heat-sensitive recording layer,
- having the features:
- the heat-sensitive recording layer

- has as colour acceptor at least  $66 \frac{2}{3}$  % by weight - based on the total content of colour acceptors in the heat-sensitive recording layer - 4,4'-dihydroxy-diphenylsulphone,
- has dimethyl terephthalate as sensitiser,

- the protective layer has as binder at least 60 % by weight - based on the total content of binder in the protective layer - diacetone-modified polyvinyl alcohol.

### 2. Heat-sensitive recording material according to patent claim 1, **characterised in that** 4,4' -dihydroxy-diphenylsulphone is the sole colour acceptor in the heat-sensitive recording layer.

### 3. Heat-sensitive recording material according to either one of patent claims 1 and 2, **characterised in that** the colour formers of the heat-sensitive recording layer are selected from the list comprising: 3-diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-

ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran and 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran.

4. Heat-sensitive recording material according to patent claim 3, **characterised in that**, based on the % by weight in the recording layer, the ratio 4,4'-dihydroxy-diphenylsulphone : sensitiser lies in a range of from 1 : 0.5 to 1 : 2.
5. Heat-sensitive recording material according to any one of patent claims 1 to 4, **characterised in that** the binder in the heat-sensitive recording layer is polyvinyl alcohol, ethylene/vinyl alcohol copolymers or a combination of polyvinyl alcohol and ethylene/vinyl alcohol copolymers.
6. Heat-sensitive recording material according to any one of patent claims 1 to 5, **characterised in that** diacetone-modified polyvinyl alcohol is the only binder in the protective layer.
7. Heat-sensitive recording material according to any one of patent claims 1 to 6, **characterised in that** the protective layer contains at least one inorganic pigment selected from the group comprising: silicon dioxide, aluminium hydroxide, bentonite, calcium carbonate, kaolin.
8. Heat-sensitive recording material according to patent claim 7, **characterised in that** the ratio of inorganic pigment to diacetone-modified polyvinyl alcohol lies in a range of from 1 : 1.5 to 1 : 4.5, based on the respective % by weight of pigment and polyvinyl alcohol in the protective layer.
9. Heat-sensitive recording material according to any one of patent claims 1 to 8, **characterised in that** a pigmented intermediate layer is formed between the substrate and the heat-sensitive recording layer.
10. Heat-sensitive recording material according to patent claim 9, **characterised in that** the pigmented intermediate layer comprises organic pigments and inorganic pigments, the inorganic pigments being selected from the list comprising: calcined kaolin, silicon oxide, bentonite, calcium carbonate and aluminium oxide and here especially boehmite.
11. Heat-sensitive recording material according to any one of patent claims 1 to 10, **characterised in that** the substrate is a paper web having a content of recycled fibres of at least 70 % by weight, based on the total fibre content in the paper web.
12. Heat-sensitive recording material according to patent claim 11, **characterised in that** the paper web has a content of recycled fibres of at least 98 % by weight, based on the total fibre content in the paper web.
13. Heat-sensitive recording material according to either one of patent claims 11 and 12, **characterised in that** the recycled fibres of the paper web have a content of recycled fibres made from higher quality types of waste paper of at least 70 % by weight.
14. Heat-sensitive recording material according to any one of patent claims 11 to 13, **characterised in that** the recycled fibres of the paper web have a content of recycled fibres made from higher quality types of waste paper of 100 % by weight.

## Revendications

### 1. Matériau d'enregistrement thermosensible, comprenant :

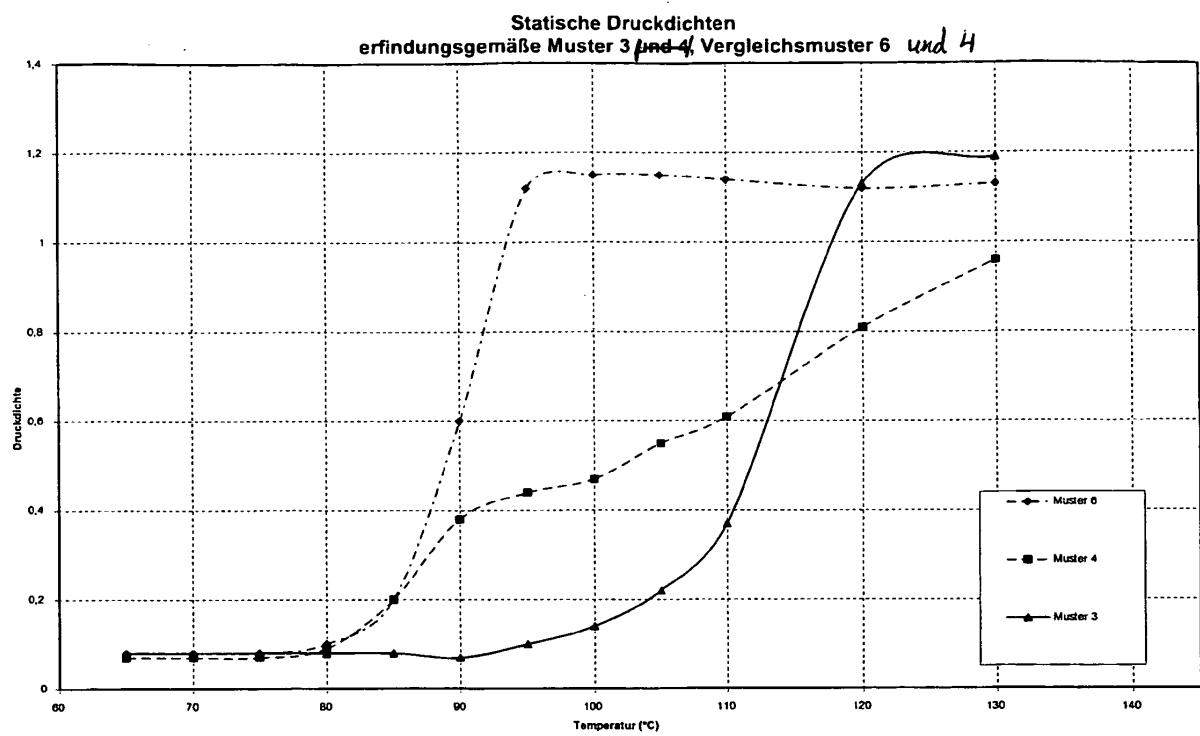
- un substrat,
- une couche d'enregistrement thermosensible contenant des substances chromogènes et des accepteurs de couleur,
- une couche de protection recouvrant cette couche d'enregistrement thermosensible, avec les caractéristiques suivantes :
- la couche d'enregistrement thermosensible comporte

- comme accepteur de couleur, du 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone à hauteur d'au moins  $66 \frac{2}{3}$  % en poids - par rapport à la proportion totale d'accepteurs de couleur dans la couche d'enregistrement thermosensible,
- comme sensibilisateur, du téréphtalate de diméthyle,

- la couche de protection comporte, comme liant, un alcool polyvinylique modifié par diacétone à hauteur d'au moins 60 % en poids - par rapport à la proportion totale de liant dans la couche de protection.

- 5 2. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone est le seul accepteur de couleur dans la couche d'enregistrement thermosensible.
- 10 3. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** les substances chromogènes de la couche d'enregistrement thermosensible sont choisies dans la liste comprenant le ,  
le 3-dibutylamino-6-méthyl-7-anilino fluorane,  
le 3-(N-méthyl-N-propyl)amino-6-méthyl-7-anilino fluorane,  
le 3-(N-éthyl-N-isoamyl)amino-6-méthyl-7-anilino fluorane,  
le 3-(N-méthyl-N-cyclohexyl)amino-6-méthyl-7-anilino fluorane,  
15 le 3-(N-éthyl-N-tolyl)amino-6-méthyl-7-anilino fluorane et  
le 3-(N-éthyl-N-tétrahydrofuryl)amino-6-méthyl-7-anilino fluorane.
- 20 4. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 3, **caractérisé en ce que**, à l'intérieur de la couche d'enregistrement, un rapport 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone:sensibilisateur en % en poids se situe dans une plage de 1:0,5 à 1:2.
- 25 5. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le liant dans la couche d'enregistrement thermosensible est un alcool polyvinylique, des copolymères d'éthylène-alcool vinylique ou une combinaison d'alcool polyvinylique et de copolymères d'éthylène-alcool vinylique.
- 30 6. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'un** alcool polyvinylique modifié par diacétone est le seul liant dans la couche de protection.
- 35 7. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche de protection contient au moins un pigment inorganique, choisi dans le groupe constitué du dioxyde de silicium, de l'hydroxyde d'aluminium, de la bentonite, du carbonate de calcium et du kaolin.
- 40 8. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le rapport du pigment inorganique à l'alcool polyvinylique modifié par diacétone se situe dans une plage de 1:1,5 à 1:4,5, par rapport au % en poids respectif du pigment et de l'alcool polyvinylique dans la couche de protection.
- 45 9. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'une** couche intermédiaire pigmentée est formée entre le substrat et la couche d'enregistrement thermosensible.
- 50 10. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la couche intermédiaire pigmentée comporte des pigments organiques et des pigments inorganiques, les pigments inorganiques étant choisis dans la liste comprenant le kaolin calciné, l'oxyde de silicium, la bentonite, le carbonate de calcium, ainsi que de l'oxyde d'aluminium et ici, en particulier, la boehmite.
- 55 11. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le substrat est une bande de papier avec une proportion de fibres recyclées d'au moins 70 % en poids, par rapport à la proportion de matériau fibreux totale dans la bande de papier.
12. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la bande de papier présente une proportion de fibres recyclées d'au moins 98 % en poids par rapport à la proportion de matériau fibreux totale dans la bande de papier.
13. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, **caractérisé en ce que** les fibres recyclées de la bande de papier présentent une proportion de fibres recyclées issues des sortes de vieux papiers de qualité supérieure d'au moins 70 % en poids.
14. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce que** les fibres recyclées de la bande de papier présentent une proportion de fibres recyclées issues des sortes de vieux papiers de qualité supérieure de 100 % en poids.

Figur 1:



**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 0899126 B [0007] [0008]
- EP 1900541 A [0008]
- JP 2008030275 A [0009]