



(11) **EP 2 289 703 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.03.2011 Patentblatt 2011/09

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

(21) Anmeldenummer: **09010891.1**

(22) Anmeldetag: **26.08.2009**

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(71) Anmelder: **M-real Oyj**
02100 Espoo (FI)

(72) Erfinder:
• **Becker, André**
52372 Kreuzau (DE)

- **Pütz, Theo**
52396 Heimbach (DE)
- **Hoeffgen, Klaus**
52372 Kreuzau (DE)
- **Röthel, Günther**
52457 Aldenhoven (DE)
- **Uerlings, Viktor**
52351 Düren (DE)

(74) Vertreter: **Polypatent**
Braunsberger Feld 29
51429 Bergisch Gladbach (DE)

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das Nanopartikel enthält**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial umfassend ein Substrat und eine Beschichtung umfassend mindestens 3 Lagen, wobei die äußerste Lage Nanopartikel enthält und die inneren Lagen zusammen mindestens einen Farbbildner, mindestens einen Farentwickler, mindestens einen Absorber und mindestens einen Lösevermittler enthalten und Farbbildner und Farentwickler nicht in derselben Lage

enthalten sind.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials sowie ein Lasermarkierungsverfahren, bei welchem das Aufzeichnungsmaterial mit einem Laser bestrahlt wird.

EP 2 289 703 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial umfassend ein Substrat und eine Beschichtung umfassend mindestens 3 Lagen, wobei die äußerste Lage Nanopartikel enthält und die inneren Lagen zusammen

mindestens einen Farbbildner, mindestens einen Farmentwickler, mindestens einen Absorber und mindestens einen Lösevermittler enthalten und Farbbildner und Farmentwickler nicht in derselben Lage enthalten sind.

[0002] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials sowie ein Lasermarkierungsverfahren, bei welchem das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit einem Laser bestrahlt wird.

[0003] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind bekannt, bei denen in einer Beschichtung ein Farbbildner und ein Farmentwickler nebeneinander vorliegen, die dazu bestimmt sind, in der Wärme miteinander in Kontakt zu kommen, wobei sie einer Farbbildungsreaktion unterliegen und Farbbilder produzieren.

[0004] Zum Aufzeichnen wird im Allgemeinen ein Aufzeichnungskopf (Thermokopf) zum Berühren der Aufzeichnungsschicht des wärmeempfindlichen Materials verwendet. Bei diesem Verfahren können jedoch Probleme auftreten, wie z. B. Abnutzung des Kopfes, das Haften von Staub oder anderen Teilchen an der Spitze des Kopfes und Kleben des Kopfes an der Aufzeichnungsschicht. Darüber hinaus ist das Verfahren nicht für Aufzeichnungen mit hoher Geschwindigkeit geeignet, weil die Aufzeichnungsgeschwindigkeit von der Dauer der Wärmeabgabe durch den Thermokopf abhängig ist, und das Auflösungsvermögen der Farbbilder ist aufgrund der Wärmediffusion beschränkt. Anstelle der Kontaktmethode unter Verwendung eines Thermokopfes sind daher verschiedene Aufzeichnungsverfahren ohne Kontakt vorgeschlagen worden, wobei ein Laser oder ähnlicher Lichtstrahl zum Aufzeichnen benutzt wird.

[0005] So beschreibt beispielsweise DE 33 40 945 A1 die Verwendung von IR-Laserstrahlung, um die für die Farbbildungsreaktion notwendige Wärme bereitzustellen. IR-Laserstrahlung wird auch nach der Lehre der EP 0 637 514 A1 verwendet, wobei der farbgebenden Beschichtung zusätzlich eine anorganische Substanz zugegeben wird, die die Absorption der Infrarotstrahlung verbessern soll (sog. Absorber).

[0006] Die in den beschriebenen Markierungsverfahren verwendeten Aufzeichnungsmaterialien weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie sehr empfindlich gegenüber ungewollten Farbreaktionen sind. Oft führt allein schon der Finger-schweiß beim Berühren der Aufzeichnungsmaterialien zu ungewollten Farbreaktionen. Auch sind die Aufzeichnungsmaterialien nicht lagerstabil.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, bei welchem die Nachteile des Standes der Technik, insbesondere die bereits angesprochene Empfindlichkeit gegenüber ungewollten Farbreaktionen und die mangelnde Lagerstabilität, überwunden werden.

[0008] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die genannten Nachteile des Standes der Technik dadurch überwunden werden, daß in der farbgebenden Beschichtung Farbbildner und Farmentwickler in separaten Schichten, also räumlich voneinander getrennt werden, und die farbgebende Beschichtung zusätzlich mit einer Nanopartikel enthaltenden überziehenden Schutzschicht versehen wird.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Aufzeichnungsmaterial umfassend ein Substrat und eine Beschichtung umfassend mindestens 3 Lagen, wobei die äußerste Lage Nanopartikel enthält und die inneren Lagen zusammen mindestens einen Farbbildner, mindestens einen Farmentwickler, mindestens einen Absorber und mindestens einen Lösevermittler enthalten und Farbbildner und Farmentwickler nicht in derselben Lage enthalten sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Aufzeichnungsmaterials. Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Lasermarkierungsverfahren, bei welchem das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit einem Laser bestrahlt wird.

[0010] Wie bereits ausgeführt, weist der Gegenstand der vorliegenden Erfindung unter anderem das Merkmal auf, dass die farbgebende Beschichtung mindestens eine Substanz enthält, die Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbiert und in Wärmeenergie umwandelt (sog. Absorber). Diese Wärmeenergie initiiert eine chemische Reaktion zwischen einem Farbbildner und einem Farmentwickler in der farbgebenden Beschichtung des Aufzeichnungsmaterials, welche dann zu einer Farbreaktion führt. Durch Verwendung eines Energieabsorbers in einem definierten Wellenlängenbereich (z.B. 800 nm bis 2.000 nm) können auch andere als die üblicherweise verwendeten Infrarotlaser eingesetzt werden, beispielsweise Faserlaser, Nd:YAG-Laser oder Diodenlaser.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform absorbiert der Absorber elektromagnetische Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 800 nm bis 2.000 nm. Eine absorbierende Substanz kann jede anorganisch oder organische Verbindung sein, welche eine Absorption, vorzugsweise von über 60 Prozent der eingestrahnten Energie, in dem gewünschten Wellenlängenbereich aufweist. Beispiele geeigneter absorbierender Substanzen sind die folgenden: Glimmer, beschichtet mit antimondotiertem Zinnoxid ("Lazerflair", Fa. Merck), Kupferhydroxyphosphat ("Budit 322", Fa. Budenheim), Iridium Zinn Oxide ("Adnano ITO", Fa. Evonik - Degussa), phlegmatisiertes Aluminiumpulver ("MaG-6-10", Fa. Eckart), Perylenderivate ("Lumogen", Fa. BASF), Phthalocyanine ("PRO-JET", Fa. Fujifilm). Darüber hinaus sind aber auch Kombinationen von einem oder mehreren Absorbern mit einem oder mehreren Lösevermittlern möglich, die in Form eines mikroverkapselten Systems vorliegen.

[0012] Die Verwendung der absorbierenden Substanz kann in jeder gewünschten Menge erfolgen, vorzugsweise ist

der Absorber jedoch zu 0,1 bis 10 Teilen bezogen auf die gesamte farbgebende Zusammensetzung in derselben enthalten.

[0013] Die erfindungsgemäß verwendbaren Farbbildungssysteme sind nicht entscheidend, sofern der anwesende mindestens einen Farbbildner und mindestens einen Farentwickler in einer solchen Kombination vorliegen, dass sie unter der Einwirkung von Wärme miteinander in Kontakt gebracht, eine Farbbildungsreaktion eingehen.

[0014] Beispiele von verwendbaren Kombinationen sind die Kombination aus einem farblosen oder schwach gefärbten basischen Farbbildner und einem anorganischen oder organischen sauren Farentwickler und die Kombination aus Eisen(III)-stearat oder einem ähnlichen Metallsalz einer höheren Fettsäure und Gallussäure oder einer ähnlichen Phenolverbindung, ohne hierauf beschränkt zu sein. Die vorliegende Erfindung kann auch auf die verschiedensten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien angewendet werden, in denen eine Diazoniumverbindung, ein Kuppler und ein basischer Farentwickler in Kombination verwendet werden, um auf thermischem Wege farbige Bilder (Aufzeichnungen) zu ergeben.

[0015] Wenn die erfindungsgemäß verwendete absorbierende Substanz z.B. in einer Kombination eines basischen Farbbildners und eines sauren Farentwicklers neben anderen Kombinationen eingesetzt wird, zeigt diese Substanz eine außerordentlich starke Wirksamkeit hinsichtlich der Verbesserung der Aufzeichnungsempfindlichkeit. Die Verwendung der oben genannten Kombination eines basischen Farbbildners und eines sauren Farentwicklers wird deshalb besonders bevorzugt.

[0016] Zu Beispielen verwendbarer, farbloser oder schwach-gefärbter basischer Farbstoffe, welche bereits bekannt sind, zählen:

[0017] Farbstoffe auf der Basis von Triarylmethan, z. B. 3,3-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid, 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, 3,3-Bis(1,2-dimethylindol-3-yl)-5-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis(1,2-dimethylindol-3-yl)-6-dimethylaminophthalid, 3,3-Bis(9-phenylindol-3-yl)-6-dimethylaminophthalid, 3-p-Dimethylaminophenyl-3-(1-methylpyrrol-3-yl)-6-dimethylaminophthalid.

[0018] Farbstoffe auf der Basis von Diphenylmethan, z. B. 4,4'-Bisdimethylaminobenzhydryl-benzyl-ether, N-Halogenphenyl-leucoauramin, N-2,4,5-Trichlorphenyl-leucoauramin.

[0019] Farbstoffe auf der Basis von Thiazin, z. B. Benzoyl-leucomethylenblau, p-Nitrobenzoyl-leucomethylenblau.

[0020] Farbstoffe auf der Basis von Spiro-Verbindungen, z. B. 3-Methyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Ethyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Benzyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Methyl-naphtho-(6'-methoxybenzo)spiro-pyran, 3-Propyl-spiro-dibenzopyran.

[0021] Farbstoffe auf der Basis von Lactamen, z. B. Rhodamin-B-anilino-lactam, Rhodamin-(p-nitroanilino)lactam, Rhodamin-(o-chloranilino)lactam.

[0022] Farbstoffe auf der Basis von Fluoran, z. B. 3,6-Dimethoxyfluoran, 3,6-Diethoxyfluoran, 3,6-Dibutoxyfluoran, 3-Dimethylamino-7-methoxyfluoran, 3-Diethylamino-6-methoxyfluoran, 3-Diethylamino-7-methoxyfluoran, 3-Diethylamino-7-chlorfluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorfluoran, 3-Diethylamino-6,7-dimethylfluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-7-methylfluoran, 3-Diethylamino-7-(N-acetyl-N-methylamino)fluoran, 3-Diethylamino-7-N-methylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-dibenzylaminofluoran, 3-Diethylamino-5-methyl-7-dibenzylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-(N-methyl-N-benzylamino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(N-chlorethyl-N-methylamino)fluoran, 3-Diethylamino-7-diethylaminofluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-phenylaminofluoran, 3-(N-Ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-(p-toluidino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-phenylaminofluoran, 3-Diethylamino-7-(2-corbomethoxy-phenylamino)fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-phenylaminofluoran, 3-(N-Cyclo-hexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-phenylaminofluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-methylaminofluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-phenylaminofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-xylyldinofluoran, 3-Diethylamino-7-(o-chlorphenylamino)fluoran, 3-Dibutylamino-7-(o-chlorphenylamino)fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-p-butylphenylaminofluoran.

[0023] Beispiele von anorganischen oder organischen sauren Materialien, welche beim Kontakt mit basischen Farbstoffen eine farbbildende Reaktion eingehen, sind die anorganischen sauren Materialien wie Aktiv-Tonerde, saure Tonerde, Attapulgit, Bentonit, kolloidales Siliciumdioxid und Aluminiumsilicat und organische saure Materialien wie Phenolverbindungen, beispielsweise 4-tert-Butylphenol, 4-tert-Octophenol, 4-Phenylphenol, 4-Acetylphenol, α -Naphthol, β -Naphthol, Hydrochinon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-Methylenbis-(4-chlorphenol), 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropylidenbis-(2-tert-butyl-phenol), 4,4'-sec-Butylidendiphenol, 4,4'-Cyclohexyliden-diphenol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfid, 4,4'-Thiobis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon, 4-Hydroxybenzoesäure-benzylester, 4-Hydroxyphthalsäure-dimethylester, Hydrochinon-monobenzylether, Novolac-phenolharze und Phenolpolymere sowie aromatische Carbonsäureverbindungen wie Benzoesäure, p-ter-Butylbenzoesäure, Trichlorbenzoesäure, 3-sec-Butyl-4-hydroxybenzoesäure, 3-Cyclohexyl-4-hydroxybenzoesäure, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzoesäure, Salicylsäure, 3-Isopropylsalicylsäure, 3-tert-Butylsalicylsäure, 3-Benzylsalicylsäure, 3-(α -Methylbenzyl)salicylsäure, 3-Chlor-5-(α -methylbenzyl)salicylsäure, 3,5-Di-tert-butylsalicylsäure, 3-Phenyl-5-(α - α -dimethylbenzyl)salicylsäure, 3,5-Di-(α -methylbenzyl)salicylsäure und Terephthalsäure. Es sind aber auch Salze von derartigen Phenolverbindungen und aromatischen Carbonsäuren mit mehrwer-

tigen Metallen wie Zink, Magnesium, Aluminium, Calcium, Titan, Mangan, Zinn und Nickel erfindungsgemäß sehr gut geeignet.

[0024] Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials verwendeten Anteile des Farbbildners und des Farmentwicklers, die in die farbgebende Beschichtung eingebracht werden, sind nicht entscheidend. Wenn beispielsweise eine Kombination aus einem farblosen oder schwach gefärbten basischen Farbbildner und einem anorganischen oder organischen sauren Farmentwickler eingesetzt wird, können 5 bis 20 Teile, vorzugsweise 10 bis 15 Teile des Farbbildners und 5 bis 15 Teile, vorzugsweise 10 Teile des Farbbildners bezogen auf die gesamte farbgebende Zusammensetzung verwendet werden. Gleiche Verhältnisse gelten auch für alle anderen möglichen Kombinationen.

[0025] Im Allgemeinen werden diese Materialien zu einer farbgebenden Beschichtungszusammensetzung unter Verwendung von Wasser als Dispersionsmedium und einer Rührvorrichtung oder Pulverisierungsvorrichtung wie einer Kugelmühle, Zerreibungsvorrichtung oder Sandmühle formuliert, indem die beiden Materialien getrennt dispergiert werden.

[0026] Die spezielle absorbierende Substanz (Absorber) kann zusammen mit dem mindestens einen Farbbildner und/oder dem mindestens einen Farmentwickler dispergiert oder zu den erhaltenen Dispersionen zugefügt werden.

[0027] Beispiele von erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikeln sind Nanopartikel aus kolloidalem Siliciumdioxid, China Clay, Zinn-IV-oxid, gefälltes Bariumsulfat, gefälltes Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Titandioxid (Rutil und Anatas) und Zinkoxid.

[0028] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel haben bevorzugt einen mittleren Partikeldurchmesser von 10 nm bis 300 nm, besonders bevorzugt von 20 nm bis 100 nm, ganz besonders bevorzugt von 30 nm bis 70 nm.

[0029] Die erfindungsgemäße farbgebende Beschichtung enthält einen Lösevermittler, welcher durch die vom Absorber abgegebene Wärmeenergie schmilzt und dann sowohl Farbbildner als auch Farmentwickler löst, die dadurch miteinander in Kontakt geraten und farblich miteinander reagieren können. Beispiele geeigneter Lösevermittler sind: p-Benzylbiphenyl (PBBP), 2-Benzoyloxynaphthalin (BON), Di-(p-Methylbenzyl)-oxalat, Diisopropyl-naphthalin. Es ist auch möglich, dass die Lösevermittler als mikroverkapseltes System vorliegen.

[0030] Gewöhnlich enthält die farbgebende Beschichtung ein Bindemittel, wie Stärkearten, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Casein, Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymersalze, Styrol-Acrylsäure-Mischpolymersalze, Styrol-Butadien-Mischpolymeremulsionen oder ähnliche. Das Bindemittel wird zweckmäßig in Mengen von 5 bis etwa 25 Teilen, vorzugsweise von etwa 10 bis 20 Teilen bezogen auf die gesamte Zusammensetzung verwendet.

[0031] Gewöhnlich enthält die farbgebende Beschichtung auch ein Pigment, wie Kalziumcarbonat, China Clay, kalzinierter Clay, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat, Titandioxid.

[0032] Der farbgebenden Beschichtung können auch die verschiedenartigsten Hilfsmittel beigemischt werden. Beispiele von zweckmäßigen Hilfsmitteln sind Dispersionsmittel wie Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumlaurylsulfat und Metallsalze von Fettsäuren; UV-Absorbierungsmittel des Benzophenon, Triazol-Typs oder ähnliche Arten, Antischaummittel, Fluoreszenzfarbstoffe, Färbemittel und dergleichen, ohne hierauf beschränkt zu sein.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus faserhaltigen Materialien, Kunststoffen und Metallen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat Papier oder Karton. Ganz besonders bevorzugt weist das Substrat eine flächenbezogene Masse von 40 bis 400 g/m² auf.

[0034] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials, bei dem eine Beschichtung umfassend mindestens 3 Lagen, wobei die äußerste Lage Nanopartikel enthält und die inneren Lagen zusammen mindestens einen Farbbildner, mindestens einen Farmentwickler, mindestens einen Absorber und mindestens einen Lösevermittler enthalten und Farbbildner und Farmentwickler nicht in derselben Lage enthalten sind, zumindest auf einem Teil des Substrats aufgebracht wird.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das Strichgewicht der Beschichtung auf dem Substrat zwischen 1 und 60 g/m². Besonders bevorzugt beträgt das Strichgewicht der Beschichtung auf dem Substrat zwischen 3 und 20 g/m².

[0036] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Lasermarkierungsverfahren, bei welchem die farbgebende Beschichtung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials, mit einem Laser bestrahlt wird.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Bestrahlung der farbgebenden Beschichtung ein Faserlaser, Nd:YAG-Laser oder ein Diodenlaser verwendet. Es ist aber auch eine Bestrahlung mit einem CO₂-Laser möglich.

Beispiele:

[0038] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

EP 2 289 703 A1

Beispiel 1:

1. Beschichtung

5 [0039]

10 5 bis 40 Teile Farbbildner Pergascriptschwarz 2C, Ciba
0,1 bis 20 Teile Absorber Laserflair, Merck
30 bis 60 Teile calcinierter Clay Ansilex 93, BASF
10 bis 20 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
5 bis 20 Teile Bindemittel PVA und Latex
0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel Wallasol DIO 60 PG, Wallchemie
Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m²

15

2. Beschichtung

[0040]

20 50 bis 70 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
10 bis 20 Teile Farentwickler ER - 054, Sanko
1 bis 5 Teile CMC Finnfix 2000, CB Kelco
1 bis 10 Teile PVA Mowiol 20/98, Kuraray
25 10 bis 20 Teile Bindemittel Litex P 5100, Polymerlatex
Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m²

25

3. Beschichtung

30 [0041]

20 bis 50 Teile Bindemittel Mowiol 20/98, Kuraray
50 bis 80 Teile kolloidales Siliciumdioxid Ludox CL, Grace
Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m²

35

Beispiel 2:

1. Beschichtung

40 [0042]

45 5 bis 40 Teile Farbbildner Pergascriptschwarz 2C, Ciba
0,1 bis 20 Teile Absorber Fabulase 322, CFB Budenheim
30 bis 60 Teile calcinierter Clay Ansilex 93, BASF
10 bis 20 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
5 bis 20 Teile BNE Benzylnaphtylether, Clariant
5 bis 20 Teile Bindemittel PVA und Latex
0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel Wallasol DIO 60 PG, Wallchemie
50 Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m²

50

2. Beschichtung

55 [0043]

50 bis 70 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya

EP 2 289 703 A1

(fortgesetzt)

5	10 bis 20 Teile Farbentwickler	ER - 054, Sanko
	1 bis 5 Teile CMC	Finnfix 2000, CB Kelco
	1 bis 10 Teile PVA	Mowiol 20/98, Kuraray
	10 bis 20 Teile Bindemittel	Litex P 5100, Polymerlatex
	Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m ²	

3. Beschichtung

[0044]

15	20 bis 50 Teile Bindemittel	Mowiol 20/98, Kuraray
	50 bis 80 Teile China Clay	M 07-1061, BASF
	Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m ²	

Beispiel 3:

1. Beschichtung

[0045]

25	5 bis 40 Teile Farbbildner	Pergascriptschwarz 2C, Ciba
	0,1 bis 20 Teile Absorber	Projet 925, Fujifilm
	30 bis 60 Teile calcinierter Clay	Ansilex 93, BASF
	10 bis 20 Teile Calciumcarbonat	Hydrocarb 60, Omya
	5 bis 20 Teile Bindemittel	PVA und Latex
30	0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel	Wallaso DIO 60 PG, Wallchemie
	Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m ²	

2. Beschichtung

[0046]

40	50 bis 70 Teile Calciumcarbonat	Hydrocarb 60, Omya
	10 bis 20 Teile Farbentwickler	Durez 33140, Sumitomo Bakelite
	1 bis 5 Teile CMC	Finnfix 2000, CB Kelco
	1 bis 10 Teile PVA	Mowiol 20/98, Kuraray
	10 bis 20 Teile Bindemittel	Litex P 5100, Polymerlatex
	Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m ²	

3. Beschichtung

[0047]

50	20 bis 50 Teile Bindemittel	Mowiol 20/98, Kuraray
	50 bis 80 Teile kolloidales Siliciumdioxid	Sylojet 400 C, Grace
	Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m ²	

Beispiel 4:

1. Beschichtung

[0048]

EP 2 289 703 A1

5	5 bis 40 Teile Farbbildner	Pergascriptschwarz 2C, Ciba
	0,1 bis 20 Teile Absorber	Laserflair, Merck
	30 bis 60 Teile calcinierter Clay	Ansilex 93, BASF
	10 bis 20 Teile Calciumcarbonat	Hydrocarb 60, Omya
	5 bis 20 Teile Bindemittel	PVA und Latex
	0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel	Wallasol DIO 60 PG, Wallchemie
	Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m ²	

2. Beschichtung

[0049]

15	50 bis 70 Teile Calciumcarbonat	Hydrocarb 60, Omya
	10 bis 20 Teile Farbentwickler	ER - 054, Sanko
	1 bis 5 Teile CMC	Finnfix 2000, CB Kelco
	1 bis 10 Teile PVA	Mowiol 20/98, Kuraray
20	10 bis 20 Teile Bindemittel	Litex P 5100, Polymerlatex
	Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m ²	

3. Beschichtung

[0050]

25	50 bis 80 Teile Bindemittel	Mowiol 20/98, Kuraray
	20 bis 50 Teile Titandioxid	Hombitec, Sachtleben
30	Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m ²	

Beispiel 5:

1. Beschichtung

[0051]

40	5 bis 40 Teile Farbbildner	Pergascriptschwarz 2C, Ciba
	0,1 bis 20 Teile Absorber	Laserflair, Merck
	30 bis 60 Teile calcinierter Clay	Ansilex 93, BASF
	10 bis 20 Teile Calciumcarbonat	Hydrocarb 60, Omya
	5 bis 20 Teile Bindemittel	PVA und Latex
	0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel	Wallasol DIO 60 PG, Wallchemie
45	Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m ²	

2. Beschichtung

[0052]

50	50 bis 70 Teile Calciumcarbonat	Hydrocarb 60, Omya
	10 bis 20 Teile Farbentwickler	ER - 054, Sanko
	1 bis 5 Teile CMC	Finnfix 2000, CB Kelco
	1 bis 10 Teile PVA	Mowiol 20/98, Kuraray
55	10 bis 20 Teile Bindemittel	Litex P 5100, Polymerlatex
	Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m ²	

3. Beschichtung

[0053]

5 50 bis 80 Teile Bindemittel Mowiol 20/98, Kuraray
 20 bis 50 Teile Zinkoxid Zincox, IBU
 Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m²

10 **Beispiel 6:**

1. Beschichtung

[0054]

15 5 bis 40 Teile Farbbildner Pergascriptschwarz 2C, Ciba
 0,1 bis 20 Teile Absorber Laserflair, Merck
 30 bis 60 Teile calcinierter Clay Ansilex 93, BASF
 10 bis 20 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
 20 5 bis 20 Teile Bindemittel PVA und Latex
 0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel Wallaso DIO 60 PG, Wallchemie
 Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m²

25 2. Beschichtung

[0055]

30 50 bis 70 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
 10 bis 20 Teile Farentwickler ER - 054, Sanko
 1 bis 5 Teile CMC Finnfix 2000, CB Kelco
 1 bis 10 Teile PVA Mowiol 20/98, Kuraray
 10 bis 20 Teile Bindemittel Litex P 5100, Polymerlatex
 35 Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m²

3. Beschichtung

[0056]

40 50 bis 80 Teile Bindemittel Mowiol 20/98, Kuraray
 20 bis 50 Teile Bariumsulfat Sachtoperse, Sachtleben
 Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m²

45 **Beispiel 7:**

1. Beschichtung

[0057]

50 5 bis 40 Teile Farbbildner Pergascriptschwarz 2C, Ciba
 0,1 bis 20 Teile Absorber Laserflair, Merck
 30 bis 60 Teile calcinierter Clay Ansilex 93, BASF
 55 5 bis 20 Teile Lösevermittler BON, Clariant
 10 bis 20 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
 5 bis 20 Teile Bindemittel PVA und Latex

EP 2 289 703 A1

(fortgesetzt)

0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel Wallaso DIO 60 PG, Wallchemie
Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m²

5

2. Beschichtung

[0058]

10

50 bis 70 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
10 bis 20 Teile Farbentwickler ER - 054, Sanko
1 bis 5 Teile CMC Finnfix 2000, CB Kelco
1 bis 10 Teile PVA Mowiol 20/98, Kuraray
10 bis 20 Teile Bindemittel Litex P 5100, Polymerlatex
Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m²

15

3. Beschichtung

20

[0059]

50 bis 80 Teile Bindemittel Mowiol 20/98, Kuraray
20 bis 50 Teile Bariumsulfat Sachtoperse, Sachtleben
Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m²

25

Beispiel 8:

1. Beschichtung

30

[0060]

5 bis 40 Teile Farbbildner Pergascriptschwarz 2C, Ciba
0,1 bis 20 Teile Absorber Laserflair, Merck
30 bis 60 Teile calcinierter Clay Ansilex 93, BASF
10 bis 20 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
5 bis 20 Teile Bindemittel PVA und Latex
0,05 bis 0,5 Teile Netzmittel Wallaso DIO 60 PG, Wallchemie
Auftragsgewicht 1,0 bis 5,0 g/m²

35

40

2. Beschichtung

[0061]

45

50 bis 70 Teile Calciumcarbonat Hydrocarb 60, Omya
5 bis 20 Teile Lösevermittler BON, Clariant
10 bis 20 Teile Farbentwickler ER - 054, Sanko
1 bis 5 Teile CMC Finnfix 2000, CB Kelco
1 bis 10 Teile PVA Mowiol 20/98, Kuraray
10 bis 20 Teile Bindemittel Litex P 5100, Polymerlatex
Auftragsgewicht 2,0 bis 6,0 g/m²

50

55

3. Beschichtung

[0062]

50 bis 80 Teile Bindemittel Mowiol 20/98, Kuraray
 20 bis 50 Teile Zinkoxid Zincox, IBU
 Auftragsgewicht 1,0 bis 6,0 g/m²

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial umfassend ein Substrat und eine Beschichtung umfassend mindestens 3 Lagen, wobei die äußerste Lage Nanopartikel enthält und die inneren Lagen zusammen mindestens einen Farbbildner, mindestens einen Farbentwickler, mindestens einen Absorber und mindestens einen Lösevermittler enthalten und Farbbildner und Farbentwickler nicht in derselben Lage enthalten sind.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens ein Absorber elektromagnetische Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 800 nm bis 2000 nm absorbiert.
3. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens ein Absorber ausgewählt ist aus anorganischen oder organischen Verbindungen, welche eine Absorption von > 60 % der eingestrahlten Energie aufweisen.
4. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Farbentwickler ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinksalzen von Salicylsäure- und Phenol-Verbindungen und Bentonit.
5. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Farbbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fluranen, Lactamen, Spiro-Verbindungen und Triarylmethan-Verbindungen.
6. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 10 bis 300 nm aufweisen.
7. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nanopartikel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus kolloidalem Siliciumdioxid, China Clay, Titandioxid, Zinkoxid, gefälltem Bariumsulfat, Zinnoxid, gefälltem Calciumcarbonat und Aluminiumoxid.
8. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung weiterhin mindestens ein Pigment und/oder mindestens ein Bindemittel enthält.
9. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus faserhaltigen Materialien, Kunststoffen und Metallen.
10. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat Papier oder Karton ist.
11. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat eine flächenbezogene Masse von 40 bis 400 g/m² aufweist.
12. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Beschichtung umfassend mindestens 3 Lagen, wobei die äußerste Lage Nanopartikel enthält und die inneren Lagen zusammen mindestens einen Farbbildner, mindestens einen Farbentwickler, mindestens einen Absorber und mindestens einen Lösevermittler enthalten und Farbbildner und Farbentwickler nicht in derselben Lage enthalten sind, zumindest auf einem Teil des Substrat aufgebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Strichgewicht der Beschichtung auf dem Substrat

zwischen 1 und 10 g/m² beträgt.

14. Lasermarkierungsverfahren umfassend die Schritte:

- 5 a. Bereitstellen eines Aufzeichnungsmaterials nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, und
 b. Bestrahlung des Aufzeichnungsmaterials mit einem Laser.

15. Verfahren nach Anspruch 14 **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Bestrahlung des Aufzeichnungsmaterials ein Faserlaser, Nd:YAG-Laser oder ein Diodenlaser verwendet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 09 01 0891

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 11 058958 A (OJI PAPER COMPANY LIMITED) 2. März 1999 (1999-03-02) * Absätze [0001], [0006], [0013], [0014], [0024], [0027], [0029], [0030]; Ansprüche 1-3 *	1-15	INV. B41M5/30 B41M5/42
X	US 2006/293183 A1 (R.J.KENNEY ET AL.) 28. Dezember 2006 (2006-12-28) * Absätze [0001], [0018], [0028], [0045], [0053], [0066], [0081], [0087], [0090], [0127], [0131], [0161]; Ansprüche 1,2,4,6 *	1-15	
A	JP 2008 246737 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 16. Oktober 2008 (2008-10-16) * Absätze [0004] - [0009] * * Ansprüche 1-5 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 15. 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 : nichtschriftliche 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 01 0891

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.

15-01-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11058958 A	02-03-1999	KEINE	
US 2006293183 A1	28-12-2006	KEINE	
JP 2008246737 A	16-10-2008	KEINE	

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

- DE 3340945 A1 [0005]
- EP 0637514 A1 [0005]