



(11) **EP 2 329 958 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.06.2011 Patentblatt 2011/23

(51) Int Cl.:
B41M 5/44^(2006.01) B41M 5/42^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09177677.3**

(22) Anmeldetag: **01.12.2009**

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

(72) Erfinder:
• **Lerius, Karsten
24960 Munkbrarup (DE)**
• **Stork, Gerhard, Dr.
24943 Flensburg (DE)**

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

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Rückseitenbeschichtung**

(57) Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird vorgeschlagen mit einem Substrat, einer frontseitig aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-

schicht und einer Rückseitenbeschichtung, die Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

EP 2 329 958 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, das auf seiner ersten Seite mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht trägt, die ihrerseits mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen Farbakzeptor aufweist, welche unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren. Gattungsgemäß trägt das Substrat auf seiner der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite eine Rückseitenbeschichtung.

[0002] Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial der vorstehend angegebenen Art ist aus der DE-C-38 36 660 bekannt. Die Rückseitenbeschichtung kann hier aus wasserlöslichen Hochpolymeren, wie Stärke, Gelatine, Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymer-Hydrolysaten oder Polyvinylalkohol sowie aus wasserunlöslichen Polymeren, wie Latices, gebildet werden. Die Polymere werden dabei allein oder als Mischung verwendet. Mit der bekannten Rückseitenbeschichtung soll verhindert werden, dass bei der Verwendung des bekannten Aufzeichnungsmaterials als Etikett insbesondere Weichmacher, die auf einem mit dem Etikett zu versehenen Blatt vorhanden sind, von der Rückseite aus in die Aufzeichnungsschicht eindringen können und so eine Schwächung bzw. Löschung eines möglichen Schriftbildes bewirken.

[0003] Eine vergleichbare Schutzwirkung erhofft sich die DE-A-37 20 171 für die rückseitig aufgebrachte Sperrschicht eines vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das eine gefärbte Fluoreszenzfarbstoffzusammensetzung in seiner Aufzeichnungsschicht aufweist. Die Sperrschicht umfasst im Wesentlichen wasserlösliche Polymermaterialien, wie Polyvinylalkohol, verschiedene Zelluloseether, Stärke, Gelatine, Kasein und Polyvinylpyrrolidon sowie in Wasser dispergierte Harze, wie beispielsweise Polystyrol-emulsionen. Die Funktion der Sperrschicht besteht im Schutz vor Materialien, wie Öle und Weichmacher, von denen bekannt ist, dass sie zur Ver- und/oder Entfärbung der in der Aufzeichnungsschicht entwickelten Bilder führen können.

[0004] Die gewünschte rückseitige Bedruckung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials im Offset- und Flexodruckverfahren ist Grund für die gestellte Aufgabe in der WO99/14056 A1 nach einer Rückseitenbeschichtung, die gegenüber den im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen, insbesondere organischen Lösungsmitteln, sowie gegenüber Weichmachern, Ölen und Fetten eine gute Sperrwirkung aufweist. Zur Lösung der Aufgabe weist die Rückseitenbeschichtung des bekannten Aufzeichnungsmaterials eine Mischung auf, die Stärke, ein keine Styrol- oder Vinylacetatkomponenten umfassendes Acrylatcopolymer mit einer Filmbildungstemperatur kleiner 5°C und bevorzugt kleiner 2°C sowie einen alkalischen Katalysator, wie beispielsweise Kalziumkarbonat, enthält.

[0005] Gerade aus der zuletzt gewürdigten Schrift ist es also bekannt, die Rückseite von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien als Träger für Offset-Bedruckungen zu nutzen. Die aus dem Stand der Technik bekannten Aufzeichnungsmaterialien haben sich, was die Sperrwirkung gegenüber den hierbei zum Einsatz kommenden Chemikalien betrifft, durchaus bewährt. Nachteilig an den bisher bekannten Rückseitenbeschichtungen für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind jedoch ganz häufig Verarbeitungsschwierigkeiten beispielsweise durch rheologische Besonderheiten der in der Regel selbstvernetzenden Beschichtungsmassen, die immer wieder zu Defiziten in der Oberflächengüte von der eine Barriere ausbildenden Rückseite von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien führen. Solche Defizite sind insbesondere eine Orangenhaut-ähnliche Rückseitenoberfläche, die bei einer Bedruckung im Offset- und/oder Flexodruckverfahren zu Ungleichmäßigkeiten im Erscheinungsbild, bekannt als "Mottling", und im schlimmsten Fall zu Druckfehlstellen, so genannten "Missing Dots", führt.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Aufgabe ist es daher, der Öffentlichkeit ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Rückseitenbeschichtung zur Verfügung zu stellen, die eine Sperrwirkung gegenüber Weichmachern in selbstklebenden Beschichtungen für Etiketten und insbesondere eine ganz hervorragende Sperrwirkung gegenüber organischen Lösungsmitteln aufweist. Gleichzeitig soll die Rückseite des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials im Offset- und Flexodruckverfahren ohne Probleme gut zu bedrucken sein, was im Sinne der vorliegenden Erfindung ohne das Auftreten von "Mottling" oder gar von "Missing Dots" heißt.

[0007] Zur Lösung dieser anstehenden Aufgaben wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat vorgeschlagen,

- das auf seiner ersten Seite mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor trägt, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- und das auf seiner zweiten Seite mindestens eine Rückseitenbeschichtung trägt,
- wobei die mindestens eine Rückseitenbeschichtung Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

[0008] Der Rückgriff auf Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer war für die Erfinder deshalb völlig überraschend, da diese Substanz nie als mögliche Komponente für eine Rückseitenbeschichtung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bekannt war.

terialien angesehen wurde und entsprechende Überlegungen auch nie ernsthaft angestellt wurden.

[0009] In verschiedenen Versuchen stellte sich jedoch die Überlegenheit der die Erfindung kennzeichnenden Beschichtung heraus. Einerseits verglichen mit einer Beschichtung auf der Basis von üblichem Polyvinylalkohol bildet eine Beschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer eine gegenüber organischen Lösemitteln und Weichmachern wesentlich verbesserte Barrierewirkung. Soll hingegen andererseits eine Barrierebeschichtung beispielsweise auf der Basis von hochmolekularem silanisiertem Polyvinylalkohol ausgebildet werden, spielen die sehr großen Verarbeitungsschwierigkeiten dieses silanisierten Polyvinylalkohols unter anderem in Folge seiner hohen Viskosität eine entscheidende Rolle:

Wird eine starke wässrige Verdünnung des hochmolekularen Polyvinylalkohols innerhalb der Streichmasse zur Ausbildung der Rückseitenbeschichtung gewählt, ist deren Verarbeitung gut möglich, aber eine zufriedenstellende Abdeckung der Rückseite ist nicht gegeben: es kommt zu unkontrollierbaren Desensibilisierungs- oder Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wegen der von der Rückseite aus eindringenden Lösemittel oder Weichmacher, wenn diese rückseitig aufgebracht werden.

Bei einer Reduzierung der wässrigen Verdünnung wird die Streichmasse zur Ausbildung der Rückseitenbeschichtung mehr und mehr zähflüssig: es drohen Beschichtungsfehler, wo es dann erneut zu unkontrollierbaren Desensibilisierungs- oder Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und/oder zu einer schleichen- den Verstopfung in den Rohrzuleitungen hin zum Beschichtungsaggregat kommen kann.

[0010] Die mindestens eine Rückseitenbeschichtung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials umfasst in einer ersten Ausführungsvariante bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-% -jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rückseitenbeschichtung, das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer. Weitere Bestandteile dieser mindestens einen Rückseitenbeschichtung sind dann beispielsweise Entschäumer und/oder Mittel zur Stabilisierung des Farbvorhangs bei Auftrag der Beschichtungsmasse mittels Curtain- bzw. Slide-Coaters.

[0011] In einer zweiten Ausführungsvariante umfasst die mindestens eine Rückseitenbeschichtung zu mindestens 80 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Rückseitenbeschichtung - das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer sowie ferner Pigment und hier ganz besonders bevorzugt Kalziumkarbonat.

[0012] Das Auftragsgewicht für die mindestens eine Rückseitenbeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,9 bis 5,0 g/m², ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 1,5 bis 3,5 g/m². Als zum Auftrag dieser Rückseitenbeschichtung besonders geeignete Streichwerke kommen insbesondere kontaktlose Auftragsvorrichtungen wie Luftbürste sowie Curtain- bzw. Slide-Coater in Betracht, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0013] Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform neben der Rückseitenbeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer eine weitere Rückseitenbeschichtung auf, die dann auf die zuvor aufgebrachte Rückseitenbeschichtung mit dem Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer aufgetragen ist. Als weitere Rückseitenbeschichtung gilt in einem besonderen Maße eine pigmentierte Rückseitenbeschichtung als bevorzugt, die insbesondere Kalziumkarbonat als Pigment aufweisen kann.

[0014] Sofern das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial neben der die Erfindung kennzeichnenden Rückseitenbeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer die weitere Rückseitenbeschichtung aufweist, gilt es als ganz besonders bevorzugt, wenn die Rückseitenbeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer jene der zweiten Ausführungsvariante gemäß Absatz [0011] ist, die zu mindestens 80 Gew.-% das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer sowie als Pigment Kalziumkarbonat aufweist.

[0015] Es wurde für diesen Fall ferner als bevorzugte Ausführungsform erkannt, wenn (a) das Kalziumkarbonat der erfindungskennzeichnenden Rückseitenbeschichtung und (b) das Kalziumkarbonat der weiteren Rückseitenbeschichtung hinsichtlich der jeweiligen Aufbereitungsform und hinsichtlich der jeweiligen physikalischen Merkmale gleich sind. Das soll beispielsweise bedeuten, dass sowohl das Kalziumkarbonat, das optional in der Rückseitenbeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer eingebunden ist, wie auch das Kalziumkarbonat der optionalen weiteren Rückseitenbeschichtung eine jeweilige mittlere Teilchengröße (Malvern) in einem bevorzugten Bereich von 0,9 µm bis 1,25 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 1,0 µm bis 1,2 µm aufweist.

[0016] Als ganz besonders bevorzugt gilt überdies der Einsatz von gefälltem Kalziumkarbonat sowohl in der Rückseitenbeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer wie auch in der weiteren Rückseitenbeschichtung, wobei eine plättchenartige Teilchenform als vorteilhaft sowohl für ein besonders überzeugendes Erscheinungsbild der Rückseite des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial wie auch für eine gute Barrierewirkung dieser Rückseite erkannt wurde.

[0017] Neben Kalziumkarbonat kann die weitere Rückseitenbeschichtung als Pigment zusätzlich bevorzugt organische, so genannte Hohlkörperpigmente enthalten. Es gilt dann als besonders vorteilhaft, wenn die Pigmentmischung

innerhalb der weiteren Rückseitenbeschichtung zu 35 bis 50 Gew.-% bzw. noch besser zu 38 bis 45 Gew.-% aus organischem und zu 65 bis 50 Gew.-% bzw. noch besser zu 62 bis 55 Gew.-% aus Kalziumkarbonat besteht, wobei sich die Gew.-% auf den Gesamtanteil an Pigment in der weiteren Rückseitenbeschichtung beziehen.

[0018] Als Bindemittel der weiteren Rückseitenbeschichtung gilt eine Kombination aus (Carboxy-) Methylcellulose und Styrol-Butadien-Latex als bevorzugt, idealerweise ergänzt durch Maisstärke.

[0019] Zum Auftrag der weiteren Rückseitenbeschichtung bieten sich insbesondere Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Curtain- bzw. Slide-Coater oder Luftbürste an, wobei Messerstreichwerk und insbesondere Rollraketstreichwerk als ganz bevorzugt gelten. Die flächenbezogene Masse der weiteren Rückseitenbeschichtung liegt bevorzugt zwischen 1 und 20 g/m² und noch besser zwischen 3,0 und 8,0 g/m².

[0020] Sofern das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial neben der Rückseitenbeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer diese weitere Rückseitenbeschichtung aufweist, können diese auch mit zwei bevorzugt gleichen Streichwerken aufgebracht werden. Insbesondere ist es dann möglich, beide Rückseitenbeschichtungen nass-in-nass aufzutragen, wofür sich insbesondere ein Curtain-Coater System oder ein Slide-Coater anbietet.

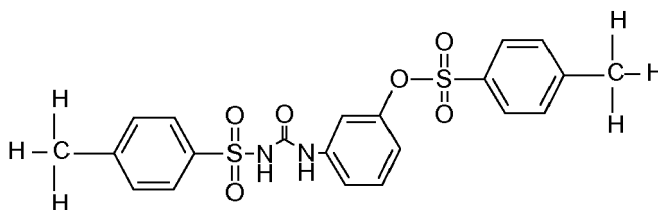
[0021] Hinsichtlich der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erkannten die Erfinder mit Bezug auf die gestellte Aufgabe, dass die Aufzeichnungsschicht zunächst grundsätzlich alle bekannten Farbstoffvorläufer beinhalten kann, wobei auch Kombinationen mehrerer Farbstoffvorläufer möglich sind. Als Farbstoffvorläufer sind insbesondere bevorzugt:

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

[0022] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann genauso auch grundsätzlich alle zu den möglichen wie insbesondere zu den bevorzugt aufgeführten Farbstoffvorläufern im einzelnen passenden Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Bevorzugt weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbakzeptor auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid sowie N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1), wobei die beiden CH₃-Endmoleküle in der Literatur auch häufig weggelassen werden:

Formel (1)

[0023]

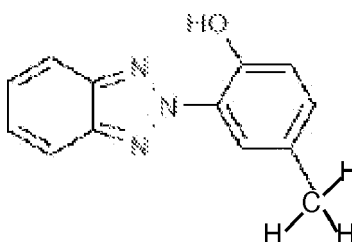


[0024] N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß obiger Formel (1) ist bekannt als Pergafast® 201 der Firma CIBA Speciality Chemicals Inc.

[0025] Die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit bevorzugt auch Sensibilisatoren mit einem Schmelzpunkt idealerweise von 60°C bis 180°C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt von 80°C bis 140°C, enthalten. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise: Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, Stearamid, N-Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzylloxalat, Benzyl-naphthylether und Diphenylsulfon, wobei Benzyl-naphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Di(phenoxy)-ethan als bevorzugt gelten.

[0026] Als weiterer und ganz besonders bevorzugter Sensibilisator gilt ferner 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der folgenden Formel (2):

Formel (2)



[0028] 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß Formel (2), erhältlich als Tinuvin® der Firma CIBA Speciality Chemicals Inc., kann als alleiniger Sensibilisator oder in Kombination mit den in Absatz [0024] genannten Sensibilisatoren in der Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials eingesetzt werden.

[0029] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol in Verbindung mit Acrylat-Copolymer als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich von 12 bis 21 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0030] Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat und Wachs, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

[0031] Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt gewöhnlich zwischen 2,5

und 12 g/m² und besonders bevorzugt zwischen 2,8 und 6,5 g/m². Als Streichwerk zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerk, Curtain-Coater und Luftbürste an.

[0032] Als weiterhin bevorzugt gilt die Ausbildung einer pigmenthaltigen Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Als Pigmente der Zwischenschicht haben sich sowohl organische Hohlraum-Pigmente wie auch anorganische Pigmente bewährt, letztere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Eine solche Zwischenschicht kann zum einen einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerke. Zum anderen können die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung. Die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 11 g/m².

[0033] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann ferner eine Schutzschicht aufweisen, die auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen ist und diese ganz oder teilweise abdeckt. Die Schutzschicht nimmt dabei eine Aufgabe wahr, wie sie auch teilweise von der Rückseitenbeschichtung erfüllt werden muss, nämlich zum einen den Schutz der unter ihr angeordneten Aufzeichnungsschicht vor organischen Lösungsmitteln wie auch vor Ölen, Fetten, Wasser und Weichmacher.

[0034] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier das Substrat, die sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und die im Sinne der Erfindung bevorzugt ist.

[0035] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%), zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) und zu Komponentenverhältnissen beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. Die Abkürzung "lutro" steht für lufttrocken, und bedeutet, sofern genutzt, dass die so gekennzeichneten Komponenten in ihrer handelsüblichen Lieferform beschrieben werden.

[0036] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 sowie der beiden Vergleichsbeispiele 3 und 4 weiter verdeutlicht:

[0037] Zu diesem Zweck wird zunächst auf einer Langsieb-Papiermaschine als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 130 g/m² unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Frontseitig wird online innerhalb der Papiermaschine mit einem Rollraket-Streichwerk eine hauptsächlich kalziniertes Kaolin und organische Hohlraum-Pigmente als Pigmentmischung, Styrolbutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht von 8 g/m² aufgebracht.

[0038] Unter Verwendung einer Mehrkopf-Streichmaschine wird auf die pigmenthaltige Zwischenschicht mittels Rollraket-Streicheinrichtung eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 4,2 g/m² aufgetragen. Die dabei zum Einsatz kommende Streichmasse enthält im wesentlichen die folgenden Komponenten:

Farbstoffvorläufer:	3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, das ist ODB-2;
Farbakzeptor:	N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff, das ist Pergafast® 201;
Sensibilisator:	Benzyl-naphthylether, das ist BNE;
Bindemittel:	Polyvinylalkohol;
Cobinder:	Acrylat-Copolymer;
Pigment :	Kalziumkarbonat.

[0039] Auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird mittels Luftbürste eine Schutzschicht von 2,0 g/m² aufgetragen.

[0040] Zur Ausbildung der erfindungsgemäßen und vergleichenden Beispiele werden vier verschiedene Streichmassen für eine rückseitige Beaufschlagung des Substrates vorbereitet:

■ Streichmasse RS1 (für Beispiel 1) enthält zu 99,5 Gew.-% Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH), genauer Exceval HR 3010 (Kuraray), weitere Bestandteile sind in erster Linie Entschäumer.

■ Streichmasse RS2 (für Beispiel 2) enthält zu 89,5 Gew.-% Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH), zu 10 Gew.-%

% gefälltes Kalziumkarbonat mit einer mittleren Teilchengröße (Malvern) von 1,10 µm sowie zu 0,5 Gew.-% weitere Bestandteile, das sind in erster Linie Entschäumer.

■ Streichmasse RS3_(für Vergleichsbeispiel 3) enthält zu 99,5 Gew.-% üblichen Polyvinylalkohol, genauer Gohsenol NM 11 (Nippon Gohsei), weitere Bestandteile sind in erster Linie Entschäumer.

■ Streichmasse RS4_(für Vergleichsbeispiel 4) enthält zu 99,5 Gew.-% silanisierten Polyvinylalkohol, genauer R 1130 (Kuraray), weitere Bestandteile sind in erster Linie Entschäumer.

[0041] Die vier Streichmassen werden zum beabsichtigten Auftrag mittels Luftbürste auf einen Feststoffgehalt von 12 % mit Wasser verdünnt. Anschließend werden die jeweiligen Viskositäten der Streichmassen nach Brookfield (Spindel 3/100 rpm / 23 °C) bestimmt, es ergeben sich die Messwerte:

■ Streichmasse RS1: 750,

■ Streichmasse RS2: 870,

■ Streichmasse RS3: 690,

■ Streichmasse RS4: 2780 (Fraktionsbildung, kein sauberes Verstreichen möglich).

[0042] Zur Ausbildung der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 sowie der beiden Vergleichsbeispiele 3 und 4 werden die vier Streichmassen nunmehr rückseitig auf das Substrat mit einer jeweiligen flächenbezogenen Masse von 2 g/m² aufgetragen.

[0043] Zur Beurteilung der erwünschten Sperrwirkung gegenüber organischen Lösemitteln wird auf die jeweilige getrocknete Rückseitenbeschichtung der einzelnen Proben entsprechend der beiden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 sowie der beiden Vergleichsbeispiele 3 und 4 mit einer Pipette 0,2 ml Ethanol aufgegeben. Nach einer Einwirkzeit von 1 Minute ist das Ethanol aufgesaugt und die Auswirkung des Lösemittelauftrags auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird visuell beurteilt.

[0044] Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten der beiden erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 zeigen überhaupt keine Thermoreaktionen, die vorliegende Erfindung wird hinsichtlich ihrer Güte hervorragend bestätigt. Bei dem Vergleichsbeispiel 3 zeigen sich intensive Thermoreaktionen, diese Rückseitenbeschichtung ist überhaupt nicht geeignet, eine weitreichende Barrierewirkung gegenüber organischen Lösemitteln mit dieser Auftragsmenge zu entfalten. Bei dem Vergleichsbeispiel 4 ergeben sich vereinzelte Farbreaktionspunkte auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht: unterhalb dieser farbigen Punkte weist die Rückseitenbeschichtung aus der Streichmasse RS4 Risse und Fehlstellen infolge der zu hohen Viskosität des silanisierten Polyvinylalkohols auf. Auch hier ist die Barrierewirkung gegenüber organischen Lösemitteln nicht überzeugend, weil nicht ohne Fehlstellen.

[0045] Damit kann die schließlich seitens der Erfinder erwartete Überlegenheit des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bestätigt werden.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat,

- das auf seiner ersten Seite mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor trägt, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- und das auf seiner zweiten Seite mindestens eine Rückseitenbeschichtung trägt,

dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Rückseitenbeschichtung Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Rückseitenbeschichtung zu mindestens 80 Gew.-% das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer enthält.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Rückseitenbeschichtung ein Pigment enthält.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Rückseitenbeschichtung als Pigment Kalziumkarbonat enthält.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Teilchengröße des Kalziumkarbonats, welches in der das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) aufweisenden Rückseitenbeschichtung enthalten ist, in einem Bereich von 0,9 µm bis 1,25 µm liegt.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine weitere Rückseitenbeschichtung aufweist, die Kalziumkarbonat enthält.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Teilchengröße des Kalziumkarbonats in der weiteren Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 0,9 µm bis 1,25 µm liegt.
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kalziumkarbonat, welches in der das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) aufweisenden Rückseitenbeschichtung enthalten ist, und das Kalziumkarbonat in der weiteren Rückseitenbeschichtung hinsichtlich der jeweiligen Aufbereitungsform und hinsichtlich der jeweiligen physikalischen Merkmale gleich sind.
9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kalziumkarbonat der weiteren Rückseitenbeschichtung gefällt ist.
10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weitere Rückseitenbeschichtung als Pigment neben Kalziumkarbonat auch organische Hohlkörperpigmente enthält.
11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Rückseitenbeschichtung zu mindestens 90 Gew.-% das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer enthält.
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Rückseitenbeschichtung zu mindestens 98 Gew.-% das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer enthält.
13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht gelegene pigmenthaltige Zwischenschicht aufweist.
14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht aufweist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 17 7677

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 804 529 A (KOMATSU YASUKO [JP]) 8. September 1998 (1998-09-08) * Spalte 3, Zeile 49 - Spalte 14, Zeile 60 * * Ansprüche 4,6 *	1-14	INV. B41M5/44 B41M5/42
A	EP 0 518 552 A1 (OJI PAPER CO [JP] NEW OJI PAPER CO LTD [JP]) 16. Dezember 1992 (1992-12-16) * Ansprüche 1,6-14 *	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. Mai 2010	Prüfer Vogel, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 09 17 7677

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.

25-05-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5804529 A	08-09-1998	DE 19719714 A1	13-11-1997
		FR 2748420 A1	14-11-1997
		JP 10024657 A	27-01-1998

EP 0518552 A1	16-12-1992	DE 69208741 D1	11-04-1996
		DE 69208741 T2	22-08-1996
		JP 4364983 A	17-12-1992

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 3836660 C [0002]
- DE 3720171 A [0003]