



(11)

EP 2 329 959 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.06.2011 Patentblatt 2011/23

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

(21) Anmeldenummer: **09177678.1**

(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:
• **Behrens, Ulf
24955 Harrislee (DE)**
• **Stork, Gerhard, Dr.
24943 Flensburg (DE)**
• **Eisernitz, Svenja
24941 Flensburg (DE)**

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

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Barrierebeschichtung**

(57) Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird vorgeschlagen, mindestens aufweisend:

- ein Substrat,
- eine auf der Vorderseite des Substrates angeordnete wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht,
- eine Barrierebeschichtung, geeignet zum Schutz der

wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vor einem Eindringen von unkontrollierte Desensibilisierungs- und Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bewirkenden Chemikalien, dadurch gekennzeichnet,

- dass die Barrierebeschichtung zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist und
- dass die Barrierebeschichtung Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

EP 2 329 959 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, das vorderseitig mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht trägt, die ihrerseits mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen Farbakzeptor aufweist, welche unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ist gattungsgemäß mit einer Schutzschicht überzogen. Ferner weist das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Barrierebeschichtung auf, welche in der Lage ist, die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vor einem rückseitigen Eindringen von Chemikalien, die unkontrollierte Desensibilisierungs- und Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bewirken können, zu schützen.

[0002] Ein solches wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial ist beispielsweise aus der EP 0 938 419 B1 bekannt. Hier weist eine rückseitig auf das Substrat des bekannten Aufzeichnungsmaterials aufgetragene Beschichtung 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 Calciumcarbonat, enthält. Die Rückseitenbeschichtung des bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials soll eine gute Sperrwirkung gegenüber den im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen, insbesondere organischen Lösungsmitteln, sowie gegenüber Weichmachern, Ölen und Fetten gewährleisten.

[0003] Ein gattungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial ist genauso aus der EP 2 033 802 A1 bekannt, nach der das Aufzeichnungsmaterial ein Substrat aufweist, auf das frontseitig eine mit einer Schutzschicht überzogene wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen ist und das rückseitig eine Rückseitenbeschichtung aufweist, wobei die Rückseitenbeschichtung neben Pigmenten und Bindemittel eine als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis umfasst.

[0004] Beide wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien haben sich auf dem Markt durchaus bewährt und lösen das Problem einer gegenüber Weichmachern, Ölen und Fetten schützenden Rückseitenbeschichtung ganz hervorragend. Beide Schriften geben jedoch keinen Hinweis darauf, wie die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht gegenüber Chemikalien zu schützen ist, die entweder eine ungewollte farbbildende Reaktion in der Aufzeichnungsschicht oder aber eine Schwächung bzw. Löschung eines in der Aufzeichnungsschicht auszubildenden oder ausgebildeten Schriftbildes bewirken können und die - auch in größeren Mengen - in dem Substrat enthalten und/oder auf der Rückseite des Substrats aufgebracht sind. Der Gewinnung dieser Aufgabenstellung war die zeitintensive Analyse zahlreicher Fehlproduktionen vorausgegangen, die es erforderlich machten, bei der Formulierung der Aufgabenstellung auch die üblichen Grundverfahren zur Herstellung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien auf den Prüfstand zu stellen.

[0005] Bei einer solchen Aufgabenstellung spielt insbesondere die Dichtigkeit von Schichten gegenüber organischen Lösungsmitteln eine besonders herausragende Rolle. Nach zahlreichen Vorversuchen mussten die Erfinder überdies erkennen, dass viele der bekannten oder nahe liegenden Rezepturen zur Ausbildung einer Schutzbeschichtung bei der Handhabung innerhalb der Produktion ganz häufig zu Verarbeitungsschwierigkeiten durch rheologische Besonderheiten der in der Regel selbstvernetzenden Beschichtungsmassen führen. Diese Verarbeitungsschwierigkeiten führen insbesondere zu Beschichtungsfehlern durch zu hoch viskose Streichmassenbestandteile und in einer schleichenden Verstopfung in den Rohrzuleitungen hin zu den Beschichtungsaggregaten.

[0006] Zur Lösung dieser anstehenden Aufgaben wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, mindestens aufweisend:

- ein Substrat,
- eine auf der Vorderseite des Substrates angeordnete wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht,
- eine Barrierebeschichtung, geeignet zum Schutz der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vor einem Eindringen von unkontrollierte Desensibilisierungs- und Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bewirkenden Chemikalien, dadurch gekennzeichnet,

- dass die Barrierebeschichtung zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist und
- dass die Barrierebeschichtung Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

5 **[0007]** Ausschließlich ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit der erfindungsgemäßen Anordnung von

- Substrat
und den in dieser Reihenfolge auf der Vorderseite des Substrates vorzusehenden, mindestens notwendigen
- Barrierebeschichtung,
- 10 - wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht
- und Schutzschicht

15 vermag die zugrunde liegende Aufgabe zu lösen, die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nachhaltig gegenüber Chemikalien zu schützen, die entweder eine ungewollte farbbildende Reaktion in der Aufzeichnungsschicht oder aber eine Schwächung bzw. Löschung eines in der Aufzeichnungsschicht auszubildenden oder ausgebildeten Schriftbildes bewirken können und die entscheidender Weise auch in größeren Mengen in dem Substrat enthalten und/oder auf der Rückseite des Substrats aufgebracht sind. Bei den vorstehend genannten Chemikalien ist in erster Linie an Weichmacher und ganz besonders an organische Lösungsmittel gedacht, ohne darauf beschränkt zu sein.

20 **[0008]** Bei der erfindungsgemäßen Anordnung von Substrat und den in dieser Reihenfolge auf der Vorderseite des Substrates vorzusehenden, mindestens notwendigen Barrierebeschichtung, wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht ist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zum Substrat hin durch die Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthaltende Barrierebeschichtung abgeschirmt, die einen perfekten und - ganz wesentlich - dauerhaften Schutz vor organischen Lösungsmitteln darstellt. Selbst eine lang andauernde Exposition von organischen Lösungsmitteln aus Richtung des Substrates vermag die Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthaltende Barriere-

25 beschichtung von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht fernzuhalten.
[0009] Da das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial rollenweise produziert und anschließend gelagert wird, kommen jeweils Vorder- und Rückseite des Aufzeichnungsmaterials in der Rolle in Kontakt. Durch die Anordnung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht ist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auch nach außen bzw. zum Substrat der nächsten Lage innerhalb einer Rolle hin durch die Schutzschicht abgeschirmt, die ebenfalls so auszubilden ist, dass sie einen guten Schutz vor organischen Lösungsmitteln darstellt.

30 **[0010]** In verschiedenen Versuchen stellte sich eine besonders überzeugende Überlegenheit einer Barrierebeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer 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 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:

40  Wird eine starke wässrige Verdünnung des hochmolekularen Polyvinylalkohols innerhalb der Streichmasse zur Ausbildung der Barrierebeschichtung gewählt, ist deren Verarbeitung gut möglich, aber eine zufriedenstellende Abschirmung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zum Substrat hin ist nicht gegeben: es kommt bei einer Exposition mit organischen Lösungsmitteln zu unkontrollierbaren Desensibilisierungs- oder Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

45 Bei einer Reduzierung der wässrigen Verdünnung wird die Streichmasse zur Ausbildung der Barrierebeschichtung mehr und mehr zähflüssig: es drohen Beschichtungsfehler, wo es dann erneut bei einer Exposition mit organischen Lösungsmitteln zu unkontrollierbaren Desensibilisierungs- oder Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und/oder zu einer schleichenden Verstopfung in den Rohrzuleitungen hin zum Beschichtungsaggregat für die Ausbildung der Barrierebeschichtung kommt.

50 **[0011]** Die Barrierebeschichtung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials umfasst bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-% — jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Barrierebeschichtung, das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer. Weitere Bestandteile dieser Barrierebeschichtung sind dann beispielsweise Entschäumer und/oder Mittel zur Stabilisierung des Farbvorhangs bei einem möglichen Auftrag der Beschichtungsmasse für die Barrierebeschichtung mittels Curtain- bzw. Slide-Coaters.

55 **[0012]** Das Auftragsgewicht für die Barrierebeschichtung 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 Barrierebeschichtung 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] Entsprechend den obigen Ausführungen in den Absätzen [0007] und [0009] ist die Ausbildung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht von integraler Bedeutung für die vorliegende Erfindung. Neben einer Schutzschicht, die genauso wie die Barrierebeschichtung auf der Basis von Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) hergestellt ist und die dann bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-% — jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht einer solchen Schutzschicht, das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer enthält, konnten auch sehr gute Ergebnisse erzielt werden mit einer Schutzschicht, die als Bindemittel zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 85 Gew.-% Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol aufweist, wobei sich die beiden Werte zu den Gew.-% auf den Gesamtanteil an Bindemittel in der Schutzschicht beziehen.

[0014] Die derart bevorzugte Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann neben dem Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol in einer ersten möglichen Ausführungsform weitere Bindemittel, insbesondere Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole, aufweisen. Diese machen dann maximal 40 Gew.-%, besonders bevorzugt nur maximal 15 Gew.-%, aus, erneut bezogen auf den Gesamtanteil an Bindemittel in der Schutzschicht. In einer zweiten möglichen Ausführungsform weist die Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Bindemittel ausschließlich Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol auf. Insbesondere wenn Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol alleiniges Bindemittel in der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht ist, gilt es als ganz besonders bevorzugt, wenn der Bindemittelanteil in der Schutzschicht in einem Bereich von 35 bis 65 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schutzschicht.

[0015] Als Vernetzungshilfsmittel in der Schutzschicht bieten sich insbesondere solche an, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epichlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzungshilfsmittel sind möglich.

[0016] 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.

[0017] 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 Verhältnisswerte dabei bezogen auf die jeweiligen Gew.-% von Pigment und Polyvinylalkohol in der Schutzschicht.

[0018] 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/m² und noch besser zwischen 1,6 und 2,3 g/m².

[0019] Die Ausgestaltung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist weniger limitiert. Hier 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.

[0020] Allgemein ist als möglicher Farbakzeptor insbesondere mindestens eine der Substanzen möglich, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

■ 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan,

■ 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,

■ 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,

■ N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-oxy-phenyl)-harnstoff,

■ 2,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,

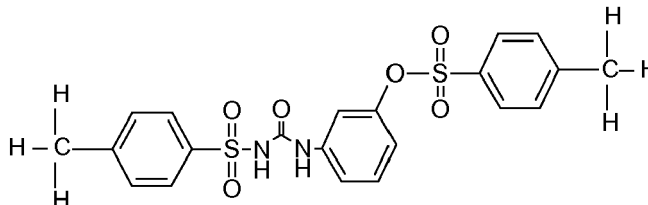
■ N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]acetamid,

ohne auf die oberen Farbakzeptoren in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0021] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform gemäß dieses Absatzes sowie der nächstfolgenden Absätze [0022] bis [0025] weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor zu mindestens 33⅓ Gew.-%,

bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1) auf, wobei die beiden CH₃-Endmoleküle in der Literatur auch häufig weggelassen werden.

Formel (1)

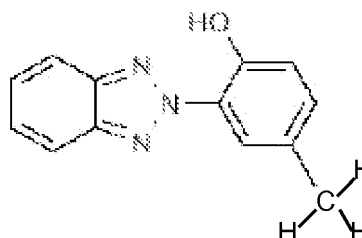


[0022] N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß obiger Formel (1) ist bekannt als Pergafast® 201 der Firma CIBA Speciality Chemicals Inc.

[0023] Als ganz besonders bevorzugt innerhalb dieser ersten Ausführungsform gilt es, wenn N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der Formel (1) alleiniger Farbakzeptor ist. Bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht macht dann der Farbakzeptor bis zu 32 Gew.-%, bevorzugt jedoch einen Anteil in einem Bereich von 18 bis 30 Gew.-% und noch besser zwischen 20 und 28,5 Gew.-% der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht aus.

[0024] Die Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials innerhalb dieser ersten Ausführungsform kann zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit bevorzugt auch Sensibilisatoren enthalten. Derartige Sensibilisatoren sind zum einen die im Absatz [0033] aufgeführten Substanzen; besonders bevorzugt ist jedoch innerhalb dieser ersten Ausführungsform 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der folgenden Formel (2), wobei auch hier das CH₃-Endmolekül in der Literatur häufig weggelassen wird:

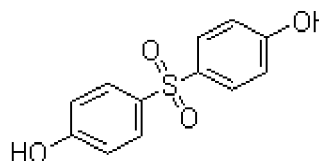
Formel (2)



[0025] 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 [0033] genannten Sensibilisatoren in der Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials eingesetzt werden.

[0026] In einer zweiten ebenfalls bevorzugten Ausführungsform gemäß dieses Absatzes und der nächstfolgenden Absätze [0027] bis [0029] und [0034] weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor zu mindestens 66 2/3 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht - 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon auf.

[0027] 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 C₁₂H₁₀O₄S auf und ist darstellbar als folgende Formel (3):

Formel (3):

[0028] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials innerhalb dieser zweiten Ausführungsform 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 sowie
- Pergafast® 201.

[0029] Bevorzugt 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.

[0030] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als Farbstoffvorläufer in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bevorzugt mindestens eine Substanz aus, die ausgesucht ist aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran. Ganz besonders bevorzugt ist dabei 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran - auch bekannt als ODB-2.

[0031] Es ist möglich, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mehr als einen Farbstoffvorläufer aufweist, jeweils ausgesucht aus den im obigen Absatz aufgelisteten Farbstoffvorläufern. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann jedoch neben diesen als Farbstoffvorläufer angegebenen Substanzen weiterhin auch eine oder mehrere der folgenden, im nahen Infrarot-Bereich absorbierenden Verbindungen enthalten:

[0032] 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(diethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylamino-phthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(diethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-di-ethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3,3-Bis[2-(4-dimethylamino-phenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid.

[0033] 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, Methylolstearamid, Stearinsäureamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzylloxalat, Benzylnaphthylether, Dimethylterephthalat und Diphenylsulfon, wobei Methylolstearamid, und insbesondere Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat als ganz bevorzugt gelten.

[0034] In zahlreichen Versuchen zur zweiten bevorzugten Ausführungsform betreffend die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zeigte sich, dass ein auf die Gew.-% innerhalb der Aufzeichnungsschicht bezogenes Verhältnis

- Farbakzeptor_{gesamt} : Sensibilisator_{gesamt} und insbesondere
- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon : Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend Methylolstearamid, Stearinsäureamid, und 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.

[0035] 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-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol, 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.

[0036] Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht - allgemein sowie innerhalb der ersten bevorzugten wie auch innerhalb der zweiten bevorzugten Ausführungsform betreffend die wärmeempfindliche 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.

[0037] Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht - allgemein sowie innerhalb der ersten bevorzugten wie auch innerhalb der zweiten bevorzugten Ausführungsform betreffend die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht - bieten sich insbesondere Rollraketstreichwerk, 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/m² und noch besser zwischen 2,2 und 4,8 g/m².

[0038] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine pigmenthaltige Zwischenschicht auf, welche zwischen Barrierebeschichtung und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist.

[0039] Als Pigmente der Zwischenschicht bieten sich sowohl organische Hohlraum-Pigmente wie auch anorganische Pigmente an, 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 zu beschichtenden Oberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der pigmenthaltigen 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 pigmenthaltigen Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 11 g/m².

[0040] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier das Substrat, die sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und die im Sinne der Erfindung bevorzugt ist. Es ist aber möglich aufgrund der Anordnung der Barrierebeschichtung zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht, auch solche Substrate zu verwenden, die sich aufgrund ihrer Inhaltsstoffe und deren negativer Einflussnahme auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eher verbieten würden wie beispielsweise Folien oder Folien beschichtete Papiere, bei denen die jeweiligen Folien größere Mengen an Weichmachern enthalten, oder auch Papiere aus recycelten Fasern niedrigster Qualitäten.

[0041] Die herausragende Beständigkeit des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber organischen Lösungsmitteln ermöglicht die Ausbildung eines völlig neuartigen Authentifikationsmerkmals in Form eines unechten Wasserzeichens. In diesem Sinne und im Rahmen einer ganz bevorzugten Ausführungsvariante weist das vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine rückseitig auf das Substrat in Form von mindestens einem Zeichen oder in Form eines Musters aufgetragene Beschichtung aus einer Tinktur auf, wobei die Tinktur minde-

stens ein organisches Lösungsmittel umfasst. Es ist auch möglich, dass die Tinktur eine Mischung aus mehreren organischen Lösungsmitteln umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform sind in der Tinktur auch weitere Bestandteile enthalten wie beispielsweise fluoreszierende Fasern und/oder Pigmente.

[0042] Der Auftrag der Tinktur mit mindestens einem organischem Lösungsmittel auf das zur Ausbildung des Authentifikationsmerkmals aus Papier bestehende Substrat bewirkt eine Änderung der Opazität bzw. der Transparenz des Substrates an den mit der Tinktur benetzten Stellen im Vergleich zu den nicht benetzten Stellen des Substrates. Hält man das derart behandelte, hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial gegen eine Lichtquelle, macht sich die Transparenzänderung in der Durchsicht scharfkantig als leicht zu erkennendes Bild oder Muster aus.

[0043] Zum Auftrag der das Authentifikationsmerkmal ausbildenden Tinktur bieten sich insbesondere analoge Druckverfahren, wie beispielsweise das Flexo- und das Tiefdruckverfahren an. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Tinktur mittels digitaler Druckverfahren aufgebracht. Sofern der Auftrag der Tinktur digitaldrucktechnisch erfolgt, was als bevorzugt gilt und was unter anderem im Inkjet-Druckverfahren gegeben ist, wird die Ausbildung eines individuellen Authentifikationsmerkmals pro Einzelabschnitt des hier vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ermöglicht. Wird das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial als Ticket und/oder insbesondere als Eintrittskarte verwendet, kann jede einzelne Eintrittskarte mit einem individuellen Authentifikationsmerkmal versehen werden. Im Falle einer Eintrittskarte beispielsweise für ein Fußballspiel können Veranstalter, Veranstaltungsort, Veranstaltungszeit, gegeneinander antretende Fußballmannschaften, Verkaufsort und Verkaufszeit des Tickets und vielleicht noch eine fortlaufende Kontrollziffer als individuelles Authentifikationsmerkmal auf das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ausgebildet werden. Die Verfälschung eines solchen Authentifikationsmerkmals ist schwierig und mit entsprechender Kontrolle am Veranstaltungsort aussichtslos.

[0044] Entsprechend den obigen Ausführungen gilt es also als besonders bevorzugt, das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial als Ticket, ganz besonders bevorzugt, als Eintrittskarte zu verwenden.

[0045] Die Erfindung soll anhand des nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispiels 1 sowie der beiden Vergleichsbeispiele 2 und 3 weiter verdeutlicht werden:

[0046] 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. Aus der Papierbahn werden 3 Musterrollen zur Weiterbehandlung geschnitten.

[0047] Zur Ausbildung des einen erfindungsgemäßen Beispiels und der beiden vergleichenden Beispiele werden drei verschiedene Streichmassen für eine vorderseitige Beaufschlagung des jeweiligen Substrates der 3 Musterrollen mit jeweils einer Barrierebeschichtung vorbereitet:

■ Streichmasse BS1_(für Beispiel 1) enthält zu 99,5 Gew.-% Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH), genauer Exceval HR 3010 (Kuraray), weitere Bestandteile von Streichmasse BS1 sind in erster Linie Entschäumer.

■ Streichmasse BS2_(für Vergleichsbeispiel 2) enthält zu 99,5 Gew.-% üblichen Polyvinylalkohol, genauer Gohsenol NM 11 (Nippon Gohsei), weitere Bestandteile von Streichmasse BS2 sind in erster Linie Entschäumer.

■ Streichmasse BS3_(für Vergleichsbeispiel 3) enthält zu 99,5 Gew.-% silanisierten Polyvinylalkohol, genauer R 1130 (Kuraray), weitere Bestandteile von Streichmasse BS3 sind in erster Linie Entschäumer.

[0048] Die drei 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 BS1: 750,

■ Streichmasse BS2: 690,

■ Streichmasse BS3: 2780 (Fraktionsbildung, kein sauberes Verstreichen möglich).

[0049] Zur Ausbildung des erfindungsgemäßen Beispiels 1 sowie der beiden Vergleichsbeispiele 2 und 3 werden die drei Streichmassen nunmehr vorderseitig mittels Luftbürste auf das jeweilige Substrat der 3 Musterrollen mit einer jeweiligen flächenbezogenen Masse von 2,8 g/m² aufgetragen.

[0050] Auf die getrocknete Barrierebeschichtung wird jeweils bei allen 3 Musterrollen innerhalb von einem Durchgang durch die zur Anwendung kommenden Mehrkopf-Streichmaschine

- mittels Rollraket-Streichwerk eine hauptsächlich kalziniertes Kaolin und organische Hohlraum-Pigmente als Pig-

mentmischung, Styrolbutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht von 8 g/m² und anschließend

- mittels Rollraket-Streicheinrichtung eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 4,2 g/m²

aufgebracht.

[0051] Die für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zum Einsatz kommende Streichmasse enthält im wesentlichen die folgenden Komponenten:

Farbstoffvorläufer:	3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 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.

[0052] Auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird schließlich mittels Luftbürste jeweils bei allen 3 Musterrollen eine Schutzschicht von 2,0 g/m² aufgetragen. Dafür kommt eine Streichmasse zum Einsatz, die im wesentlichen die folgenden Komponenten enthält:

Bindemittel:	Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol; 61,3 Gew.-% (atro)
Vernetzer:	Adipinsäuredihydrazid; 6,0 Gew.-% (atro)
Pigment:	Kaolin; 16,6 Gew.-% (atro)
Gleitmittel:	Hidorin Z-7-30; 8,1 Gew.-% (atro)
Hilfsmittel:	pH-Regler, optische Aufheller; 8,0 Gew.-% (atro)

[0053] Bei allen 3 Musterrollen soll alsdann die erwünschte Sperrwirkung der Barrierschicht gegenüber organischen Lösemitteln untersucht werden. Zu diesem Zweck wird auf die jeweilige Rückseite von Probestreifen aus den 3 Musterrollen entsprechend des erfindungsgemäßen Beispiels 1 sowie der beiden Vergleichsbeispiele 2 und 3 mit einer Pipette 0,5 ml Ethanol aufgegeben. Nach einer jeweiligen Einwirkzeit von 10 Minuten ist das Ethanol vollständig aufgesaugt. Die Auswirkung des Lösemittelauftrags auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird visuell beurteilt.

[0054] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen Beispiels 1 zeigt überhaupt keine Thermoreaktionen, die vorliegende Erfindung wird hinsichtlich ihrer Güte hervorragend bestätigt. Bei dem Vergleichsbeispiel 2 zeigt sich eine intensive Thermoreaktionen, diese Barrierebeschichtung ist überhaupt nicht geeignet, eine weitreichende Schutzwirkung gegenüber organischen Lösemitteln aus Richtung des Substrates über eine längere Einwirkzeit zu entfalten. Bei dem Vergleichsbeispiel 3 ergeben sich vereinzelte Farbreaktionspunkte auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht: unterhalb dieser farbigen Punkte weist die Barrierebeschichtung aus der Streichmasse BS3 Risse und Fehlstellen infolge der zu hohen Viskosität des silanisierten Polyvinylalkohols auf. Auch hier ist die Barriere Wirkung gegenüber organischen Lösemitteln nicht überzeugend, weil nicht ohne Fehlstellen.

[0055] Damit kann die schließlich seitens der Erfinder erwartete Überlegenheit des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bestätigt werden.

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, mindestens aufweisend:

- ☐ ein Substrat,
- ☐ eine auf der Vorderseite des Substrates angeordnete wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- ☐ eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht,
- ☐ eine Barrierebeschichtung, geeignet zum Schutz der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vor einem Eindringen von unkontrollierte Desensibilisierungs- und Farbreaktionen in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bewirkenden Chemikalien,

dadurch gekennzeichnet, dass

■ die Barrierebeschichtung zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist und

■ die Barrierebeschichtung Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Barrierebeschichtung zu mindestens 90 Gew.-% — bezogen auf das Gesamtgewicht der Barrierebeschichtung - das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Barrierebeschichtung zu mindestens 98 Gew.-% — bezogen auf das Gesamtgewicht der Barrierebeschichtung - das Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH) enthält.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht als Bindemittel zu mindestens 60 Gew.-% — bezogen auf den Gesamtanteil an Bindemittel in der Schutzschicht — Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol aufweist.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht als Bindemittel ausschließlich Diaceton-modifizierten Polyvinylalkohol aufweist.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht ein Vernetzungshilfsmittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epichlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% bezogene Verhältnis von dem Diacetonmodifiziertem Polyvinylalkohol 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.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht ein anorganisches Pigment enthält, bevorzugt ausgesucht aus der Liste, umfassend: Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Kalziumkarbonat, Kaolin oder eine Mischung aus den genannten anorganischen Pigmenten.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor mindestens eine Substanz enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan,
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,
- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-oxy-phenyl)-harnstoff,
- 2,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,
- N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]acetamid,

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon als einzigen Farbakzeptor aufweist.

11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff als einzigen Farbakzeptor aufweist.

12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbstoffvorläufer mindestens eine Substanz aufweist, die ausgesucht ist 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-

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.

- 5 13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Sensibilisator aufweist, ausgesucht aus der Liste umfassend Methylolstearamid, Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat.
- 10 14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein auf die Gew.-% innerhalb der Aufzeichnungsschicht bezogenes Verhältnis 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon : Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend: Methylolstearamid, Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat, in einem Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 2 liegt.
- 15 15. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel eine Substanz enthält, ausgesucht aus die Liste, umfassend: Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer oder eine Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer.
- 20 16. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ferner eine pigmenthaltige Zwischenschicht aufweist, welche zwischen Barrierebeschichtung und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist.
- 25 17. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial ein Authentifikationsmerkmal aufweist, wobei das Authentifikationsmerkmal ausgebildet ist als rückseitiger Auftrag einer mindestens ein organisches Lösungsmittel umfassenden Tinktur auf das Substrat.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 17 7678

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) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1,6,7 * -----	1-17	INV. B41M5/44
X	US 6 150 067 A (KOIKE KAZUYUKI [JP] ET AL) 21. November 2000 (2000-11-21) * Ansprüche 1-10 * * Zeile 10 - Spalte 4, Zeile 20 * * Zeile 51 - Spalte 23, Zeile 62 * -----	1-17	
A	US 5 641 724 A (YAMAGUCHI TAKEHITO [JP] ET AL) 24. Juni 1997 (1997-06-24) * das ganze Dokument * -----	1-17	
			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 7678

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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

US 6150067	A	21-11-2000	JP	11286174 A		19-10-1999

US 5641724	A	24-06-1997	JP	3501430 B2		02-03-2004
			JP	8150784 A		11-06-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0938419 B1 [0002]
- EP 2033802 A1 [0003]