



(19)



(11)

EP 2 487 043 A1

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
15.08.2012 Patentblatt 2012/33

(51) Int Cl.:  
**B41M 5/40 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: 11154121.5

(22) Anmeldetag: 11.02.2011

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH  
33699 Bielefeld (DE)**

(72) Erfinder:  

- **Stork, Gerhard, Dr.  
24943, Flensburg (DE)**

- **Jahns, Falk  
24976 Jarplund (DE)**
- **Marx, Matthias  
24589 Nortorf (DE)**

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

**(54) Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials**

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit einem eine Vorder- und eine Rückseite aufweisendem Substrat, mit einer auf der Vorderseite des Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, mit einer diese Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und mit einer auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

■ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- als Farbakzeptor zu mindestens 85 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der ersten Beschichtungszusammensetzung - 4,4'-Dihydr-oxydiphenylsulfon,
- mindestens einen Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend Methylolstearamid, Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat,

■ Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

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

- zu 0 bis 20 Gew.-% Photoinitiatoren und
- zu 0,5 bis 20 Gew.-% Wachs,

wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 65,5 bis 100 Gew.-% der zweiten Beschichtungszusammensetzung addieren,

■ Kontinuierliches Zuführen des bahnförmigen Substrates,

■ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Vorderseite des Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,

■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung,

■ Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht,

■ Vernetzen der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht mittels energiereicher Strahlung,

■ Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung,

■ Vernetzen der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung mittels energiereicher Strahlung.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Schrift betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials

- 5             mit einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- 10           mit einer auf der Vorderseite des Substrats angeordneten, Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,
- 15           mit einer diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht,
- 20           und mit einer auf die Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung

15          **[0002]** Ein solches Verfahren ist beispielsweise aus der EP 1 684 989 B1 bekannt, das insbesondere dadurch gekennzeichnet wird, dass innerhalb eines Maschinendurchlaufs die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgestrichen und die diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht aufgedruckt wird. Entscheidend an der benannten Schrift ist insofern die Kombination von Druck- und Streichverfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, wie es auf einer Streichmaschine oder gar auf einer Papiermaschine praktiziert werden soll. Der genannten Schrift sind leider keine weitergehenden Anregungen zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und zur Ausbildung der diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht zu entnehmen.

25          **[0003]** Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind in ihrer allgemeinen Art seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer ständig wachsenden Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung insbesondere als Tickets für den Ticketausgebenden mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten bei dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die Toner- und Farbkartuschen-freien Thermodrucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr regelmäßig kontrolliert werden müssen, in großer Zahl aufgestellt werden. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr, bei Bussen und Bahnen genauso wie im Flugverkehr, an Stadion- und Museumskassen sowie bei Parkticketautomaten flächendeckend durchgesetzt. Doch gerade bei dem so wichtigen Anwendungsgebiet der Parktickets gibt es noch zahlreiche Probleme, die bis auf den heutigen Tag in ihrer Gesamtheit nicht überzeugend gelöst werden konnten.

30          **[0004]** Da Parktickets, wenn sie - wie oft vorgeschrieben - hinter der Windschutzscheibe ausgelegt werden, direkter Sonneneinstrahlung mit sehr hohen Temperaturen ausgesetzt sein können, kommt es immer wieder zu einer starken Vergrauung der wärmeempfindlichen Tickets bis hin zu einer vollflächigen Schwärzung. Das durch die Thermodrucker induzierte Schriftbild ist dann nicht mehr erkennbar und die Tickets werden noch während der Nutzungsdauer unbrauchbar. Eine schlechte Beständigkeit des für die Parktickets verwendeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber Fetten und Weichmachern beeinträchtigt weiterhin die Lesbarkeit der gedruckten Information, wobei Parktickets sehr häufig gerade mit diesen Stoffen in Kontakt kommen, weil Fett oft an den Fingern und Händen der Benutzer anhaftet und Weichmacher in Hüllen enthalten sind, in die die Parktickets während der Nutzungsdauer eingeschoben werden.

35          **[0005]** Ein weiteres Problem ist die Gefahr einer Verblockung der Ticketrollen nach Wasserkontakt: Werden beispielsweise bei Regenwetter Rollen oder auch Zickzack-Stapel mit den noch auszugebenden Parktickets aus wärmeempfindlichem Aufzeichnungsmaterial im Ticketautomaten aufgefüllt, kann es vorkommen, dass diese Rollen bzw. Zickzack-Stapel durch Regentropfen nass werden und diese Nässe dann in die Ticketrollen oder in die Zickzack-Stapel eindringt. Auf Grund eines möglichen Anlösens der Bestandteile insbesondere in den außen liegenden Schichten der Parktickets kann es dann zu einem Verkleben der einzelnen Lagen innerhalb einer Rolle oder innerhalb der Zickzack-Stapel mit den noch auszugebenden Parktickets kommen, was zu einem Komplettausfall des betroffenen Parkscheinautomaten führt. Staubentwicklung ist ein weiteres Problem bei der Verarbeitung von wärmeempfindlichem Aufzeichnungsmaterial zu Zick-Zack Stapeln. Insbesondere wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit Schutzschichten, die eine hohe Wasserbeständigkeit aufweisen, sind oftmals sehr spröde und so kann es vorkommen, dass die Schutzschichten an den Schnitt- und Falzkanten abplatzen. Staub und Produktionsstörungen sind die Folge.

40          **[0006]** Die geschilderten Probleme einer starken Hintergrundvergrauung infolge direkter Sonneneinstrahlung oder Verblocken und Verkleben infolge Nässeeinwirkung ist bei Straftickets, wie sie bei falsch parkenden Autos hinter die Scheibenwischblätter geklemmt werden, noch ausgeprägter, da sie den Umwelteinflüssen noch stärker ausgesetzt werden.

45          **[0007]** Es stellt sich insofern die Aufgabe, Erkenntnisse aus dem durch die EP 1 684 989 B1 bekannten Verfahren aufzugreifen und in einer Art zu optimieren bzw. auch abzuändern, dass ein zur störungsfreien Verwendung als Park-

und Strafticket vorgesehenes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial innerhalb eines qualitativ hochwertigen, aber wirtschaftlich noch vertretbare Herstellungskosten garantierenden Verfahrens herzustellen ist.

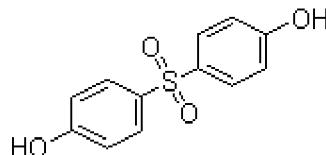
[0008] Die Lösung dieser anspruchsvollen Aufgabe geschieht mittels eines Verfahrens zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials

- 5       mit einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- 10      mit einer auf der Vorderseite des Substrats angeordneten, Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,
- 15      mit einer diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht,
- 20      mit einer auf die Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung,
- 25     15 wobei das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:
- 30     ■ Vorbereiten einer ersten Beschichtzungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtzungszusammensetzung mindestens umfasst:
- als Farbakzeptor zu mindestens 85 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der ersten Beschichtzungszusammensetzung - 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
  - mindestens einen Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend Methylolstearamid, Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat,
- 35     ■ Vorbereiten einer zweiten Beschichtzungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtzungszusammensetzung mindestens umfasst:
- zu 65 bis 95 Gew.-% ein oder mehrere (Meth)acrylate, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyether(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat sowie Urethan(meth)acrylat,
  - zu 0 bis 20 Gew.-% Photoinitiatoren und
  - zu 0,5 bis 20 Gew.-% Wachs,
- 40     35 wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 65,5 bis 100 Gew.-% der zweiten Beschichtungszusammensetzung addieren,
- 45     ■ Kontinuierliches Zuführen des bahnförmigen Substrates,
- 50     ■ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Vorderseite des Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,
- 55     ■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung,
- Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht,
- Vernetzen der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht mittels energiereicher Strahlung,
- Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung,
- Vernetzen der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung mittels energiereicher Strahlung.
- [0009] Das vorgeschlagene Verfahren sieht zunächst das Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung vor, wobei sich hierfür in einem besonderen Maße die Benutzung von Behälterwaagen zur genauen Zuführung und Dosierung von Schüttkomponenten und flüssigen Komponenten anbietet.

[0010] Die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorgesehene erste Beschichtungszusammensetzung umfasst als Farbakzeptor zu mindestens 85 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der ersten Beschichtungszusammensetzung - 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon. 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wird auch häufig als 4,4'-Sulfonyldiphenol bezeichnet und ist genauso unter der Handelsbezeichnung 4,4 Bisphenol S bekannt.

5 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon weist die chemische Summenformel C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S auf und ist darstellbar als folgende Formel (1):

10 Formel 1:



[0011] Die Nutzung von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon als Farbakzeptor ist beispielsweise aus der EP 2 279 877 A1 bekannt, die auch die Kombination von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon mit einem Sensibilisator, wie beispielsweise Methylolstearamid, Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat, offenbart. Der Schrift sind jedoch leider keine Anregungen auf ein Verfahren zu entnehmen, bei dem eine Schutzschicht oder gar eine rückseitige Beschichtung jeweils auf (Meth)acrylat-Basis aufgebracht und anschließend vernetzt wird.

[0012] Innerhalb der vorliegenden Erfindung kann die erste Beschichtungszusammensetzung neben 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon weitere Farbakzeptoren aufweisen, ausgesucht aus der Liste, umfassend

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan - auch bekannt als Bisphenol A,
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol - auch bekannt als D8,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff - auch bekannt als Pergafast® 201.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die obigen Farbakzeptoren, einzeln oder auch untereinander kombiniert, zu maximal 8,5 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der ersten Beschichtungszusammensetzung - in dieser ersten Beschichtungszusammensetzung eingebunden, den Rest bildet 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon. Schließlich gilt eine Ausführungsform, bei der 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon einziger Farbakzeptor in der ersten Beschichtungszusammensetzung ist, als ganz besonders bevorzugt.

[0014] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als Farbbildner in der ersten Beschichtungszusammensetzung bevorzugt solche auf, die ausgesucht sind aus der Liste, umfassend:

40 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.

[0015] Es ist möglich, dass die erste Beschichtungszusammensetzung mehr als einen Farbbildner aufweist, jeweils ausgesucht aus den im obigen Absatz aufgelisteten Farbbildnern.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kann innerhalb der ersten Beschichtungszusammensetzung neben oder alternativ zu den im vorherigen Absatz als Farbbildner angegebenen Substanzen eine oder mehrere der folgenden, im nahen Infrarot-Bereich absorbierenden Verbindungen enthalten:

[0017] 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), 3,6-Bis-(diethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid)

ren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3,3-Bis[2-(4-dimethylaminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid.

**[0018]** Die erste Beschichtungszusammensetzung enthält zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit mindestens einen Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend Methylolstearamid, Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat, die bevorzugt allein, das bedeutet, nicht in Kombination mit den beiden anderen genannten Sensibilisatoren aus der vorstehenden Liste, eingesetzt sind, ohne dass eine solche Kombination im Sinne der vorliegenden Erfindung ausgeschlossen werden soll. Von den drei genannten Sensibilisatoren gilt Dimethylterephthalat als ganz besonders bevorzugt.

**[0019]** Die vorstehend genannten Sensibilisatoren können in der ersten Beschichtungszusammensetzung jeweils gegebenenfalls in Kombination mit folgenden Produkten zum Einsatz kommen: Benzyl-p-benzoyloxy-benzoat, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzoylalat, Benzylnaphthylether und Diphenylsulfon.

**[0020]** In zahlreichen Versuchen zeigte sich, dass ein auf die Gew.-% innerhalb der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogenes Verhältnis

Farbakzeptorg<sub>gesamt</sub> : Sensibilisator<sub>gesamt</sub> und insbesondere

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon : Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend Methylolstearamid, Stearinsäureamid und insbesondere 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.

**[0021]** Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die erste Beschichtungszusammensetzung sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymeren sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die erste Beschichtungszusammensetzung an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren oder Polyvinylalkohol in Verbindung mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten Beschichtungszusammensetzung, in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% in die erste Beschichtungszusammensetzung eingebunden sind.

**[0022]** Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der ersten Beschichtungszusammensetzung 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.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

**[0023]** Das vorgeschlagene Verfahren sieht ferner das Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung vor.

**[0024]** Die zweite, nicht wässrige Beschichtungszusammensetzung umfasst mindestens

zu 65 bis 95 Gew.-% ein oder mehrere (Meth)acrylate, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyether(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat sowie Urethan(meth)acrylat. Beispiele für die (Meth)acrylate gemäß der zweiten Beschichtungszusammensetzung für die Schutzschicht sind Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat und finden sich beispielsweise in den Literaturstellen US 4,485,123 und EP 0 209 684 A1. Bevorzugt ist mindestens ein (Meth)acrylat der genannten Gruppe ein aminmodifiziertes (Meth)acrylat. Als aminmodifiziertes (Meth)acrylat wird bevorzugt aminmodifiziertes Polyether-acrylat eingesetzt.

Bevorzugt ist die zweite Beschichtungszusammensetzung nahezu frei von Monomeren bzw. Reaktivverdünnern und weist einen niedrigen Restgehalt an (Meth)acrylsäure auf.

zu 0 bis 20 Gew.-% Photoinitiatoren.

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

zu 0,5 bis 20 Gew.-% Wachs.

Als Wachse sind bspw. Polyethylenwachse, wie beispielsweise PTFE-modifiziertes Polyethylenwachs verwendbar.

5 [0025] Eine solche Beschichtungszusammensetzung ist beispielsweise aus der EP 1 663 662 B1 bekannt. Leider sind dieser Schrift jedoch keinerlei Anregungen zu einem Verfahren zu entnehmen, das als wesentliche Aspekte eine Nutzung dieser Beschichtungszusammensetzung einerseits als Schutzschicht oberhalb einer 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und andererseits als rückseitige Beschichtung umfasst.

10 [0026] Das vorgeschlagene Verfahren sieht ferner im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform das Vorbereiten einer dritten Beschichtungszusammensetzung vor, wobei die dritte Beschichtungszusammensetzung besonders bevorzugt organische Pigmente und anorganische Pigmente umfasst, die anorganischen Pigmente einzeln oder in Kombination untereinander ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit.

15 [0027] Das Mengenverhältnis zwischen organischem und anorganischem Pigment ist ein Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 5 bis 30 Gew.-% bzw. besser zu 8 bis 20 Gew.-% aus organischem und zu 95 bis 70 Gew.-% bzw. besser zu 92 bis 80 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen Pigmenten sind vorstellbar.

20 [0028] Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die dritte Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Im Rahmen von Versuchen mit anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der dritten Beschichtungszusammensetzung zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-%, eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

25 [0029] Die Abfolge mindestens der Verfahrensschritte

(i) das kontinuierliche Zuführen des bahnförmigen Substrates,

30 (ii) das optionale Aufbringen der vorbereiteten dritten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht auf der Vorderseite des Substrats,

(iii) das optionale Trocknen der dritten Beschichtungszusammensetzung,

35 (iv) ein optionales Glätten des Substrates mit der aufgebrachten und getrockneten dritten Beschichtungszusammensetzung,

(v) das Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Vorderseite des Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,

40 (vi) das Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung,

(vii) ein optionales Glätten des Substrates mit der optional aufgebrachten und getrockneten dritten Beschichtungszusammensetzung und der aufgebrachten und getrockneten ersten Beschichtungszusammensetzung,

45 (viii) das Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht

(ix) das Vernetzen der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht mittels energiereicher Strahlung,

50 (x) das Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung,

(xi) das Vernetzen der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung mittels energiereicher Strahlung,

55 kann im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform mittels genau eines Durchlaufs durch genau eine Maschine erfolgen. Eine solche Maschine kann eine Papiermaschine mit integrierten Streichwerken und Druckaggregaten sein.

**[0030]** Alternativ zu der besonders bevorzugten Ausführungsform des vorherigen Satzes können im Rahmen einer gleichfalls bevorzugten Ausführungsform zwei Maschinen zur Abarbeitung obiger Verfahrensschritte (i) bis (xi) benutzt werden, wobei die Verfahrensschritte (i) bis (iv) zuzüglich eines nachgeschalteten Aufrollens des Substrates durch die erste als Papier- oder Streichmaschine ausgebildete Maschine ausgeführt werden, während die Verfahrensschritte (v)

5 bis (xi) zuzüglich eines vorgeschalteten Abrollens des Substrates mit aufgebrachter dritten Beschichtzungszusammensetzung durch die zweite als Streichmaschine mit integrierten Druckaggregaten ausgebildete Maschine ausgeführt werden. In beiden Maschinen ist selbstverständlich das Durchführen weiterer Verfahrensschritte denkbar.

**[0031]** Genauso ist es vorstellbar und gilt gleichsam als bevorzugt, wenn die Verfahrensschritte (i) bis (vii) innerhalb einer ersten Maschine zuzüglich eines nachgeschalteten Aufrollens des Substrates durch die erste als Papier- oder Streichmaschine ausgebildete Maschine ausgeführt werden, während die Verfahrensschritte (viii) bis (xi) zuzüglich eines vorgeschalteten Abrollens des Substrates mit aufgebrachten Beschichtungszusammensetzungen durch die zweite Maschine ausgeführt werden. In beiden Maschinen ist selbstverständlich das Durchführen weiterer Verfahrensschritte denkbar.

**[0032]** Ein erfindungswesentlicher Verfahrensaspekt ist das Auftragen der zweiten Beschichtungszusammensetzung sowohl auf die zuvor aufgebrachte und getrocknete wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht wie auch auf die Rückseite des Substrates. Eine solcher Auftrag der zweiten Beschichtungszusammensetzung geschieht

20  hinsichtlich der Ausbildung der Schutzschicht

25  und hinsichtlich der Ausbildung der rückseitigen Beschichtung

jeweils oder nur für eine der beiden Aufträge aus Schutzschicht und rückseitiger Bedruckung

bevorzugt mittels Analogdruck. Dabei werden als Analogdruck im Sinne dieser Erfindung alle Druckverfahren bezeichnet, die mit Druckplatte bzw. -zylinder arbeiten, wozu Tiefdruck, Siebdruck, Offsetdruck und in einer ganz besonders bevorzugten Ausführung Flexodruck gehört. Bevorzugt werden sowohl die Schutzschicht innerhalb des Verfahrensschritts (viii) wie auch die rückseitige Beschichtung innerhalb des Verfahrensschritts (x) im Rahmen genau eines Maschinen-durchlaufs aufgebracht respektive aufgedruckt.

**[0033]** Es stellt eine bevorzugte Ausführung dar, die zweite Beschichtungszusammensetzung

30 (a.) zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und/oder

(b.) zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung jeweils in mindestens zwei übereinander angeordneten Lagen aufzubringen respektive aufzudrucken, weil so ein besonders dichter und gleichzeitig optimal dünner Auftrag gewährleistet werden kann.

**[0034]** Bevorzugt wird die zweite Beschichtungszusammensetzung bei der Ausführungsform zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und/oder zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung jeweils mit einer Auftragslage und dabei mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 0,5 bis 4,5 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Bei zwei übereinander angeordneten Lagen liegt die flächenbezogene Masse der gesamten Schutzschicht und/oder der rückseitigen Beschichtung bevorzugt in einem Bereich von 1,2 bis 6 g/m<sup>2</sup> und besonders zwischen 1,5 und 4 g/m<sup>2</sup>.

**[0035]** Zur Vernetzung der zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und/oder zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung bieten sich als energiereiche Strahlung insbesondere UV- und Elektronenstrahlung an, wobei UV-Strahlung als ganz besonders bevorzugt gilt. In diesem Fall enthält die zweite Beschichtungszusammensetzung Photoinitiatoren in einem Bereich von 2 bis 20 Gew.-%, sodass die zweite Beschichtungszusammensetzung in dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsform mindestens umfasst:

- 50 - zu 65 bis 95 Gew.-% ein oder mehrere (Meth)acrylate, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyether(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat sowie Urethan(meth)acrylat,
- zu 2 bis 20 Gew.-% Photoinitiatoren und
- 55 - zu 0,5 bis 20 Gew.-% Wachs,

wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 67,5 bis 100 Gew.-% der zweiten Beschichtungszusammensetzung addieren,

**[0036]** Bevorzugt wird die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeich-

nungsschicht innerhalb des Verfahrensschritts (v) mittels eines Streichverfahrens aufgebracht, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Rollrakelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste. Dabei ist die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte erste Beschichtungszusammensetzung bevorzugt wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse innerhalb des Verfahrensschritts (vi) geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 2,2 und 4,8 g/m<sup>2</sup>.

**[0037]** Bevorzugt wird die dritte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht auf der Vorderseite des Substrats innerhalb des optionalen Verfahrensschritts (ii) mittels eines egalisierenden Streichverfahrens aufgebracht, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Streichmesser- oder (Roll-)Rakelstreichwerk. Gerade bei einem Verfahren unter Verwendung eines dieser genannten Streichverfahren kann die Zwischenschicht einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an aufzubringender Masse der ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht reduziert. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse innerhalb des optionalen Verfahrensschritts (iii) 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. Für die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 7 und 12 g/m<sup>2</sup> bewährt.

**[0038]** Das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sieht in bevorzugten Varianten innerhalb des optionalen Verfahrensschritts (iv) ein Glätten des Substrates mit der aufgebrachten und getrockneten dritten Beschichtungszusammensetzung und innerhalb des optionalen Verfahrensschritts (vii) ein Glätten des Substrates mit der optional aufgebrachten und getrockneten dritten Beschichtungszusammensetzung und der aufgebrachten und getrockneten ersten Beschichtungszusammensetzung vor. Ziel solcher Glättungsschritte, die in beiden Fällen durch einen Kalander oder ein Glättwerk geschehen kann, ist die Schaffung einer eingeebneteren, gegebenenfalls glänzenden Oberfläche, womit auf die aufgedruckte Schutzschicht und/oder auf die aufgedruckte rückseitige Beschichtung aufgetragene Schriftbilder farbintensiver und lebhafter erscheinen. Weiterhin unterstützt eine glattere Oberfläche der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht durch einen verbesserten Kontakt zum Thermokopf den Wärmeübergang und somit die Empfindlichkeit dieser wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

**[0039]** Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier und hier speziell ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier das Substrat, das sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und das im Sinne der Erfindung bevorzugt ist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

**[0040]** Die vorliegende Erfindung beansprucht neben den offenbarten Verfahren - in all ihren verschiedenen und sich gegenseitig auch ergänzenden Ausführungsformen und Varianten - jeweils zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials auch die Verwendung eines nach einem dieser Verfahren hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Park- und/oder Strafticket. Zahlreiche Versuche und Testreihen von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, die nach einem der hier offenbarten Verfahren hergestellt wurden, konnten deren überlegene Wirkung in ihrer Verwendung als Park- und/oder Strafticket zeigen. Insbesondere die eingangs geschilderten Probleme einer starken Hintergrundvergrauung infolge direkter Sonneneinstrahlung sowie eines Verblockens und Verklebens infolge Nässeeinwirkung konnten durch die Aufzeichnungsmaterialien, die nach einem der hier offenbarten Verfahren hergestellt wurden, als überzeugend gelöst angesehen werden. Gleichzeitig gewährleistet das Verfahren in all seinen verschiedenen und sich gegenseitig auch ergänzenden Ausführungsformen und Varianten wirtschaftlich noch vertretbare Herstellungskosten, wozu insbesondere die flexibel einzusetzende Kombination von Streichfarbenaufträgen und beidseitigen Druckaufträgen zusammen mit den perfekt aufeinander angepassten Komponenten innerhalb der ersten, zweiten und optional dritten Beschichtungszusammensetzung beitragen.

**[0041]** Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. In den Ausführungen zu den organischen Pigmenten der pigmenthaltigen Zwischenschicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "luto"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

**[0042]** Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispiels weiter verdeutlicht:

**[0043]** Zur Ausbildung einer Papierbahn als Substrat für ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird in einer Mischbütte eine Papierpulpe aus Eukalyptuszellstoff und anderen Zellstofffasern mit Füllstoffen und Wasser angesetzt. Weitere hinzu zugebende Bestandteile der Pulpe sind Harzleim zur Masseleimung mit einer Menge von 0,6 Gew.-% (atro), bezogen auf Gesamtgewicht der Pulpe, sowie weitere übliche Zuschlagstoffe, wie beispielsweise Pigmente und/

oder optische Aufheller. Nach Fertigstellung der Pulpe wird diese anschließend einer Langsieg-Papiermaschine zugeführt, wo sie zu einer Papierbahn mit einer flächenbezogenen Masse von 69 g/m<sup>2</sup> verarbeitet wird.

**[0044]** Nach einer leichten Kalandrierung wird die Papierbahn einem in die Papiermaschine integriertem Rollrakelstreichewerk zugeführt - Verfahrensschritt (i), wo auf sie frontseitig als Verfahrensschritt (ii) eine pigmentierte Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m<sup>2</sup> aufgetragen wird. Dabei weist die dazu benutzte dritte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht

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

**[0045]** Die Papierbahn wird noch innerhalb der Papiermaschine mittels Heizstrahler und im Kontakt mit heißen Walzen getrocknet - Verfahrensschritt (iii), in einem Mehrwalzenglättwerk geglättet - Verfahrensschritt (iv) - und anschließend als Halbfertigpapiertambour aufgerollt.

**[0046]** Der derart hergestellte Halbfertigpapiertambour wird einer Streichmaschine mit integriertem Druckaggregaten und UV-Strahlern zugeführt, wo die kontinuierlich wieder abgerollte Papierbahn zunächst einer Rollrakel-Streicheinrichtung zugeführt wird, wo als Verfahrensschritt (v) das Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Vorderseite des Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 4,2 g/m<sup>2</sup> geschieht. Als Komponenten für die erste Beschichtungszusammensetzung werden benutzt:

- Farbbildner: 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, das ist: ODB-2;
- Farbakzeptor : 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, das ist: 4,4 BPS;
- Sensibilisator: Dimethylterephthalat, das ist: DMT;
- Bindemittel: Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, das ist: EVOH;
- Hilfsmittel: Gleitmittel (Zinkstearat), Wachse, Vernetzer

**[0047]** Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird als Verfahrensschritt (vi) mittels Heißluft-Schwebetrockner und im Kontakt mit heißen Walzen getrocknet und in einem Mehrwalzenglättwerk geglättet - Verfahrensschritt (vii). Mittels eines Mehrfarben-Flexodruck-Aggregats innerhalb der benutzten Streichmaschine wird zunächst als Verfahrensschritt (viii) die vorbereitete zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und im direkten Anschluss als Verfahrensschritt (x) die gleiche Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung jeweils mit einer flächenbezogenen Masse von 2,0 g/m<sup>2</sup> aufgedrückt. Die in beiden Fällen benutzte zweite Beschichtungszusammensetzung ist dabei wie folgt zubereitet worden:

**[0048]** 40 Gew.-% Dipentaerythritolpentaacrylat werden mit 40 Gew.-% niedrigviskosem aminmodifizierten Polyethacrylat sowie einer Kombination von 10 Gew.-% Benzphenonderivat und 8,5 Gew.-% Hydroxyzyklohexylphenylketon miteinander gemischt. Dieser Mischung werden 1,5 Gew.-% PTFE-modifiziertes Polyethylenwachs zugesetzt und homogen miteinander vermischt. Es resultiert eine reaktivverdünnerfreie Zusammensetzung mit niedrigem Restacrylsäuregehalt.

**[0049]** Anschließend werden innerhalb der gemeinsam durchgeführten Verfahrensschritte (ix) und (xi) die beiden zuvor aufgedruckten Beschichtungen zum einen zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und zum anderen zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung mittels UV-Strahlung vernetzt. Schließlich wird das so fertig gestellte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aufgerollt und steht nach Konfektionierung bereit zu seiner Verwendung als Park- und/oder Strafticket.

## Patentansprüche

### 1. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials

- mit einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,

- mit einer auf der Vorderseite des Substrats angeordneten, Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,
- mit einer diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht,
- mit einer auf die Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung,

5

wobei das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

10

- als Farbakzeptor zu mindestens 85 Gew.-% - bezogen auf den Gesamtanteil an Farbakzeptoren in der ersten Beschichtungszusammensetzung - 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
- mindestens einen Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend Methylolestearamid, Stearinsäureamid und Dimethylterephthalat,

15

- Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

20

- zu 65 bis 95 Gew.-% ein oder mehrere (Meth)acrylate, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyether (meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat sowie Urethan(meth)acrylat,
- zu 0 bis 20 Gew.-% Photoinitiatoren und
- zu 0,5 bis 20 Gew.-% Wachs,

25

wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 65,5 bis 100 Gew.-% der zweiten Beschichtungszusammensetzung addieren,

- Kontinuierliches Zuführen des bahnförmigen Substrates,
- Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Vorderseite des Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,
- Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung,
- Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht,
- Vernetzen der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht mittels energiereicher Strahlung,
- Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung,
- Vernetzen der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung mittels energiereicher Strahlung.

30

2. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon einziger Farbakzeptor in der ersten Beschichtungszusammensetzung ist.

40

3. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbbildner der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgesucht sind aus der Liste, umfassend:

45

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.

50

4. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein auf die Gew.-% innerhalb der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogenes Verhältnis 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon : Sensibilisator in einem Bereich von 1 : 0,5 bis 1 : 2 liegt.

55

5. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die mindestens drei zusätzlichen Verfahrensschritte umfasst:

- Vorbereiten einer dritten Beschichtungszusammensetzung, wobei die dritte Beschichtungszusammensetzung

zung organische Pigmente und anorganische Pigmente umfasst, die anorganischen Pigmente ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit,

- 5           ■ Aufbringen der vorbereiteten dritten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht auf der Vorderseite des Substrats,  
 ■ Trocknen der dritten Beschichtungszusammensetzung,

wobei diese mindestens drei zusätzlichen Verfahrensschritte vor den Verfahrensschritt "Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Vorderseite des Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht" einzuschieben sind.

10           6. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht mittels Analogdruck aufgebracht wird.

15           7. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung mittels Analogdruck aufgebracht wird.

20           8. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen der zweiten Beschichtungszusammensetzung

- (a.) zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und  
 (b.) zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung im Rahmen genau eines  
 25           Maschinendurchlaufs geschieht.

20           9. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die energiereiche Strahlung zur Vernetzung der zweiten Beschichtungszusammensetzung

- (a.) zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und/oder  
 (b.) zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung UV-Strahlung ist.

30           10. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Beschichtungszusammensetzung

- (a.) zur Ausbildung der die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht und/oder  
 (b.) zur Ausbildung der auf der Rückseite des Substrats angeordneten Beschichtung jeweils in mindestens zwei  
 35           übereinander angeordneten Lagen aufgebracht sind.

40           11. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mittels eines Streichverfahrens aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Rollrakelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste.

45           12. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 5 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dritte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht auf der Vorderseite des Substrats mittels eines Streichverfahrens aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Streichmesser- oder (Roll-)Rakelstreichwerk.

50           13. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trocknung

- (a.) der ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und/oder  
 (b.) der dritten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht

durch Zuführung von Wärme geschieht.

**EP 2 487 043 A1**

14. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat Papier ist.
15. Verwendung eines nach einem Verfahren, wie es beansprucht ist in einem der Patentansprüche 1 bis 14, hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Park- und/oder Strafticket.  
5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 11 15 4121

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 2 112 000 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBURG GMBH) 28. Oktober 2009 (2009-10-28) * Absatz [0001] * * Absatz [0006] - Absatz [0007] * * Absatz [0009] * * Absatz [0021] - Absatz [0023] * * Absatz [0034] - Absatz [0038] * * Absatz [0041] * * Ansprüche 1-14 *	1-15	INV. B41M5/40
A	EP 2 103 444 A1 (RICOH COMPANY LIMITED) 23. September 2009 (2009-09-23) * Absatz [0001] * * Absatz [0016] - Absatz [0017] * * Absatz [0024] - Absatz [0025] * * Ansprüche 1-5 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
1	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 9. Juni 2011	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 : nichtshriftliche 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			



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 11 15 4121

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 2 112 000 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBURG GMBH) 28. Oktober 2009 (2009-10-28) * Absatz [0001] * * Absatz [0006] - Absatz [0007] * * Absatz [0009] * * Absatz [0021] - Absatz [0023] * * Absatz [0034] - Absatz [0038] * * Absatz [0041] * * Ansprüche 1-14 *	1-15	INV. B41M5/40
A	EP 2 103 444 A1 (RICOH COMPANY LIMITED) 23. September 2009 (2009-09-23) * Absatz [0001] * * Absatz [0016] - Absatz [0017] * * Absatz [0024] - Absatz [0025] * * Ansprüche 1-5 *	1-15	
-----			
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)			
B41M			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
1	Recherchenort <b>Den Haag</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>9. Juni 2011</b>	Prüfer <b>Bacon, Alan</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> <p>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</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze      E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist      D : in der Anmeldung angeführtes Dokument      L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

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

EP 11 15 4121

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

09-06-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2112000	A1 28-10-2009	KEINE	
EP 2103444	A1 23-09-2009	CN 101537747 A JP 2009255554 A US 2009239746 A1	23-09-2009 05-11-2009 24-09-2009

**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 1684989 B1 [0002] [0007]
- EP 2279877 A1 [0011]
- US 4485123 A [0024]
- EP 0209684 A1 [0024]
- EP 1663662 B1 [0025]