

(19)



(11)

EP 2 505 374 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.10.2012 Patentblatt 2012/40

(51) Int Cl.:

B41M 5/333 (2006.01)**B41M 5/337** (2006.01)(21) Anmeldenummer: **11160791.7**(22) Anmeldetag: **01.04.2011**

(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**

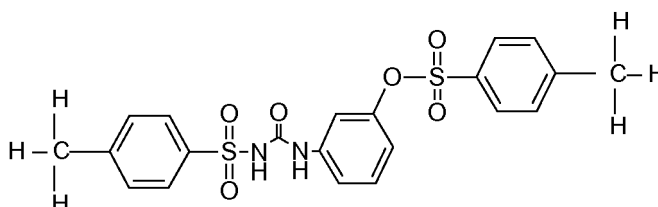
Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH
33699 Bielefeld (DE)**(72) Erfinder: **Stork, Gerhard, Dr.
24943, Flensburg (DE)**(74) Vertreter: **Hiller, Volker****Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH
Werk Flensburg
Husumer Strasse 12
24941 Flensburg (DE)**(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, seine Verwendung und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Es wird ein Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende äußere Schicht vorgeschlagen, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus einer ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildet ist, mindestens aufweisend

■ ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,

■ als Entwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):

Formel (1):

■ ein Bindemittel,

wobei das hier vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet wird, dass die erste Beschichtungszusammensetzung zusätzlich aufweist:

□ mindestens zwei Pigmente, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid und hier besonders Böhmit.

Ferner wird gleichsam ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials - wie oben beschrieben - vorgeschlagen.

EP 2 505 374 A1

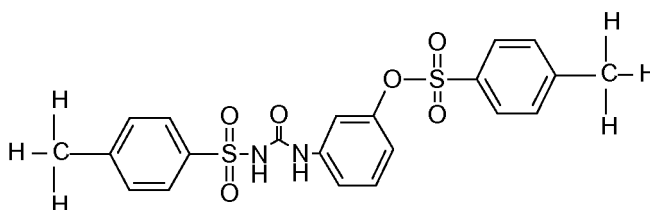
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende äußere Schicht, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens aufweist:

■ ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,

■ als Entwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):

Formel (1):



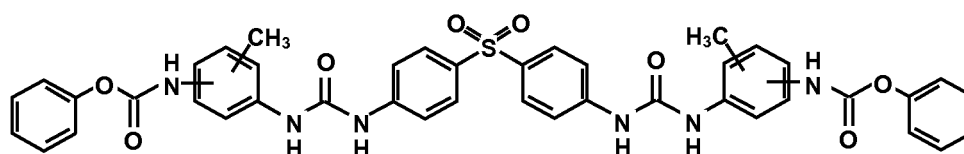
■ ein Bindemittel.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials insbesondere als Material zur Ausbildung von Fahrscheinen und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0003] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art insbesondere mit Papier als bahnförmiges Substrat sind seit den frühen Jahren chemisch reagierender Aufzeichnungsmaterialien bekannt und erfreuen sich einer ständig wachsenden Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung insbesondere als Fahrschein für den Fahrscheinausgebenden mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten bei dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die Toner- und Farbkartuschen-freien Drucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr kontrolliert werden brauchen und insofern weitestgehend wartungsfrei sind, in großer Zahl aufgestellt werden. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr, bei Bussen und Bahnen genauso wie im Flugverkehr, aber gleichsam auch an Stadion- und Museumskassen sowie bei Parkausweisgebern durchgesetzt.

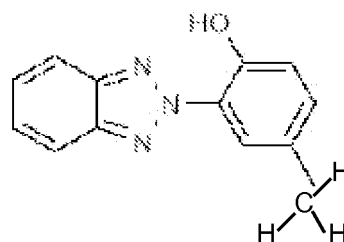
[0004] Ein gattungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende äußere Schicht, die als Entwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) enthält ist beispielsweise aus der EP 2 033 799 A1 bekannt. Gegenstand dieser Offenbarung ist die dort erfindungswesentliche Kombination von N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff mit einer Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2):

Formel (2):



[0005] Der genannten Schrift sind jedoch keinerlei Anregungen für die Verwendung einer Pigmentkombination aus zwei Pigmenten, erst recht nicht für ein bestimmtes Pigment-Mischungsverhältnis zu entnehmen.

[0006] Ein nicht zwangsläufig gattungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die hier jedoch mittels einer Schutzschicht noch abgedeckt werden kann, ist ferner aus der EP 2 033 801 B1 bekannt. Hier sieht die veröffentlichte Schrift die dort erfindungswesentliche Kombination von N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff mit 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der folgenden Formel (3) als Sensibilisator vor.

Formel (3):

[0007] Auch hier sind der genannten Schrift keinerlei Anregungen für die Verwendung einer Pigmentkombination aus zwei Pigmenten, erst recht nicht für ein bestimmtes Pigment-Mischungsverhältnis zu entnehmen.

[0008] Die vorliegende Erfindung hat ausgehend von den zuvor gewürdigten Schriften die Aufgabe, ein insbesondere als Ticket und/oder als Fahrschein geeignetes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das aufgrund hoher Absatzmengen in einem heftig umkämpften Markt zu geringen Produktionskosten herstellbar sein muss und deshalb über einen einfachen Aufbau zu verfügen hat. Insbesondere soll das neue Aufzeichnungsmaterial keiner zusätzlichen Schutzschicht zur Abdeckung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bedürfen, weil eine solche Schutzschicht zu kostenintensiv sowohl hinsichtlich der dafür notwendigen Rohstoffe wie auch hinsichtlich der dafür notwendigen Maschinen und Prozessenergien ist. Gleichzeitig soll das neue Aufzeichnungsmaterial jedoch eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Ethanollösungen, Wasser, Weichmacher und idealerweise auch gegenüber glycolhaltigen Flüssigkeitsnebeln aufweisen.

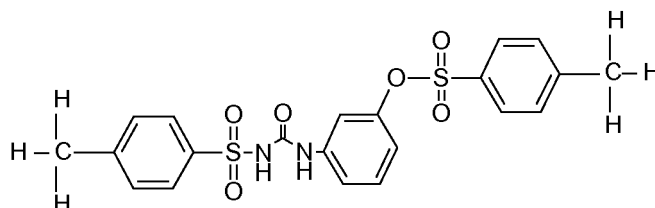
[0009] Derartige Beständigkeiten werden für als Fahrschein vorgesehene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien deshalb im immer stärker werdenden Maßstab gefordert, weil die Fahrschein oft mit Regennässe oder Nebelfeuchtigkeit auf der einen Seite und mit Weichmachern als Komponenten von Einsteckhüllen auf der anderen Seite in Kontakt kommen.

[0010] Das neue Aufzeichnungsmaterial muss unbedingt auch ein hervorragendes Laufverhalten innerhalb der die Wärmeinduzierten Schriftbilder erzeugenden Thermodrucker aufweisen, wozu geringe Abrasivität des Aufzeichnungsmaterials zum Thermokopf hin genauso gehört wie insbesondere das Fernhalten der in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht während der Schriftbildausbildung entstehenden Schmelze vom Thermokopf. Dem Punkt des hervorragenden Laufverhaltens auf Thermodruckern kommt deshalb eine so große Bedeutung zu, weil das neue Aufzeichnungsmaterial über keinerlei Schutzschicht verfügen soll, mit dessen Hilfe das Laufverhalten auf Thermodruckern besonders zielgerichtet optimiert werden kann. Wegen der aufgabengemäßen Ausrichtung des neuen Aufzeichnungsmaterials zu seiner Eignung als Ticket und/oder Fahrschein ist es insbesondere auch von Interesse, dass die Barcode-Lesbarkeit gut sein muss. Wichtig für die Funktionalität des Papiers ist außerdem eine hervorragende Bestempelbarkeit. Eine gute Bestempelbarkeit gilt dann als gegeben, wenn aufgestempelte Schriftzüge nach ca. 10 Sekunden weder trocken noch genässt vollständig weggewischt werden können.

[0011] Die Aufgabe wird gelöst mit Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende äußere Schicht, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus einer ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildet ist, mindestens aufweisend:

■ ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,

■ als Entwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):

Formel (1):

■ ein Bindemittel,

wobei das hier vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet wird, dass die erste Beschichtungszusammensetzung zusätzlich aufweist:

- ☐ mindestens zwei Pigmente, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid und hier besonders Böhmit.

[0012] 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., wobei in manchen Darstellungen die CH₃-Gruppen auch weggelassen werden.

[0013] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als Farbstoffvorläufer in der ersten Beschichtungszusammensetzung bevorzugt solche auf, die ausgesucht sind aus der Liste, umfassend:

[0014] 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 Farbstoffvorläufer aufweist, jeweils ausgesucht aus den im obigen Absatz aufgelisteten Farbstoffvorläufern.

[0016] Neben oder alternativ zu den im vorherigen Absatz als Farbstoffvorläufer angegebenen Substanzen kann die erste Beschichtungszusammensetzung 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'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylaminofluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(di-ethylamino)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-dimethylaminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid.

[0018] Erfindungsgemäß weist die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mindestens zwei Pigmente auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid und hier besonders Böhmit. Hinsichtlich des Kaolins erkannten die Erfinder in den dieser Erfindung zugrundeliegenden Labor- und Versuchsproduktionsarbeiten, dass *kalziniertes* Kaolin aufgrund seiner großen Abrasivität zur Einbindung in die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht abzulehnen ist.

[0019] Im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsvariante enthält die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens Kalziumkarbonat und Silizium(di)oxid als die mindestens zwei Pigmente. Ganz besonders bevorzugt enthält die erste Beschichtungszusammensetzung dabei ausschließlich Kalziumkarbonat und Silizium(di)oxid als die mindestens zwei Pigmente.

[0020] In zahlreichen Versuchsreihen stellte es sich heraus, dass das Mischungsverhältnis von Kalziumkarbonat und Silizium(di)oxid besonders vorteilhaft hinsichtlich der zugrundeliegenden Aufgaben ausfällt, wenn dieses auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis von Kalziumkarbonat zu Silizium(di)oxid in einem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1, noch besser von 2 : 1 bis 1,2 : 1 liegt.

[0021] Eine zur ersten bevorzugten Ausführungsvariante alternative zweite bevorzugte Ausführungsvariante ergibt sich, wenn die erste Beschichtungszusammensetzung als die mindestens zwei Pigmente

- Aluminium(hydr)oxid und Silizium(di)oxid enthält,
- ganz besonders bevorzugt Aluminium(hydr)oxid und Silizium(di)oxid ausschließlich aufweist.

Dabei liegt bevorzugt das auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis von Aluminium(hydr)oxid zu Silizium(di)oxid in einem Bereich von 25 : 1 bis 5 : 1.

[0022] Eine zur ersten und zweiten bevorzugten Ausführungsvariante alternative dritte bevorzugte Ausführungsvariante ergibt sich, wenn die erste Beschichtungszusammensetzung als die mindestens zwei Pigmente

- Kalziumkarbonat und Aluminium(hydr)oxid enthält,
- ganz besonders bevorzugt Kalziumkarbonat und Aluminium(hydr)oxid ausschließlich aufweist.

Dabei liegt bevorzugt das auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis von Kalziumkarbonat zu Aluminium(hydr)oxid in einem Bereich von 10:1 bis 3: 1.

[0023] Das in den vorgeschlagenen Ausführungsvarianten in der ersten Beschichtungszusammensetzung bevorzugt zum Einsatz kommende Kalziumkarbonat liegt dabei ganz besonders bevorzugt in gefällter Form mit einer Kristallform als Calcit vor und weist in einer sehr bevorzugten Ausführungsform eine durchschnittliche Teilchengröße in einem Bereich von 0,1 µm bis 0,3 µm, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 5-15 m²/g auf. Als Beispiel hierfür sei Social P3 (Firma: Solvay) genannt.

[0024] Ferner liegt das in den vorgeschlagenen Ausführungsvarianten in der ersten Beschichtungszusammensetzung bevorzugt zum Einsatz kommende Silizium(di)oxid ganz besonders bevorzugt in gefällter Form vor und weist in einer sehr bevorzugten Ausführungsform eine durchschnittliche Teilchengröße in einem Bereich von 3,0 µm bis 6,0 µm, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 40-200 m²/g auf. Als Beispiel hierfür sei Sipernat 350 (Firma: Evonik) genannt.

[0025] Ferner liegt das in den vorgeschlagenen Ausführungsvarianten in der ersten Beschichtungszusammensetzung bevorzugt zum Einsatz kommende Aluminiumhydroxid in plättchenförmiger Form vor und weist in einer sehr bevorzugten Ausführungsform eine durchschnittliche Teilchengröße in einem Bereich von 1,0 µm bis 1,5 µm, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 5-15 m²/g auf. Als Beispiel hierfür sei Martifin OL107 (Firma: Martinswerke) genannt.

[0026] Ferner weist das in den vorgeschlagenen Ausführungsvarianten in der ersten Beschichtungszusammensetzung bevorzugt zum Einsatz kommende Kaolin in einer sehr bevorzugten Ausführungsform eine durchschnittliche Teilchengröße in einem Bereich von 0,5 µm bis 1,0 µm, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 5-15 m²/g auf. Als Beispiel hierfür sei Miragloss 90 (Firma: BASF) genannt.

[0027] 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-Terpolymere sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-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, Styrol-Butadiene-Copolymer oder besser Polyvinylalkohol in Kombination mit Styrol-Butadiene-Copolymer 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.

[0028] In den oben bereits erwähnten zahlreichen Versuchsreihen zeigte sich ferner, dass das auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis $\text{Pigment}_{\text{gesamt}} : \text{Bindemittel}_{\text{gesamt}}$ idealerweise in einem Bereich von 1 : 1 bis 5 : 1, noch besser von 2,5 : 1 bis 3,5 : 1 liegt.

[0029] 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.

[0030] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens einen Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend: Stearinsäureamid, Dimethylsulfon, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol - auch bekannt als Tinuvin® P der Firma CIBA Speciality Chemicals Inc., Dimethylterephthalat - auch kurz DMT genannt, Methylolstearamid, Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, Di-(4-methylphenoxy)ethan - auch unter dem Kürzel EGTE bekannt, Dibenzoyloxalat, Benzylnaphthylether- auch bekannt unter BNE, und Diphenylsulfon. Darin gelten Di-(4-methylphenoxy)-ethan und Benzylnaphthylether als ganz besonders bevorzugt.

[0031] In den oben bereits erwähnten zahlreichen Versuchsreihen erkannten die Erfinder, dass ein auf das Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogenes Verhältnis $\text{Entwickler}_{\text{gesamt}} : \text{Sensibilisator}_{\text{gesamt}}$ in einem Bereich von 1,2 : 1 bis 2,0 : 1 liegt.

[0032] Das vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial sieht im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform die Ausbildung einer zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem Substrat angeordneten pigmentierten Zwischenschicht aus einer zweiten Beschichtungszusammensetzung vor. Diese zweite Beschichtungszusammensetzung enthält Bindemittel sowie bevorzugt eine Mischung aus organischen Pigmenten und anorganischen Pigmenten.

[0033] Die anorganischen Pigmente sind dabei bevorzugt, einzeln oder in Kombination untereinander, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit. Aus dieser vorstehenden Liste gelten gleichsam als ganz besonders bevorzugt die folgenden anorganischen Pigmente, einzeln oder in Kombination untereinander, ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes

Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit.

[0034] 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.

[0035] Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die zweite 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 zweiten Beschichtungszusammensetzung zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-%, eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

[0036] Als bahnförmiges Substrat gilt Papier als bevorzugt, dass insbesondere

■ als nicht oberflächenbehandeltes, idealerweise in der Masse geleimtes Papier,

■ als ungeleimtes, aber zumindest einseitig präpariertes Papier,

■ als zumindest einseitig mit einer Polyolefinbeschichtung versehenes Papier zum Einsatz kommt. Dabei kann dieses Papier - gerade bei seiner vorgesehenen Verwendung als Fahrscheinmaterial - insbesondere eine Sicherheitsmarkierung aufweisen. Dabei erfreuen sich insbesondere Wasserzeichen einer besonderer Beliebtheit, wobei unterschieden wird zwischen

- echten Wasserzeichen, die durch Verdrängung (sogenannte Licht-Wasserzeichen) oder durch Anreicherung (sogenannte Schatten-Wasserzeichen) der Fasermasse beispielsweise unter Verwendung eines Egoutteurs in der Siebpartie einer Papiermaschine hergestellt werden,

- halbechten, sogenannten Moletten-Wasserzeichen, die durch die Prägung des noch nassen Papiers in der Pressenpartie einer Papiermaschine erzeugt werden, und schließlich

- unechten Wasserzeichen, wobei letztere entweder durch das Bedrucken des fertig gestellten Papiers außerhalb der Papiermaschine mit einem farblosen Lack oder durch das Prägen des fertig gestellten Papiers außerhalb der Papiermaschine erstellt werden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten alle oben genannten Sicherheitsmerkmale als bevorzugt, die entweder allein oder in Kombination mit weiteren Sicherheitsmerkmalen zum Einsatz kommen können. Innerhalb dieser vorstehenden Sicherheitsmerkmale gelten die echten Wasserzeichen als ganz besonders bevorzugt.

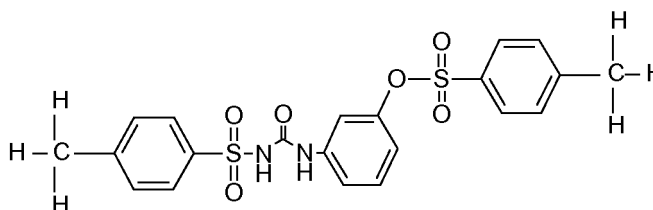
[0037] Die Erfindung betrifft ferner im gleichen Maße auch ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in all den hier bereits vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten. Ein derartiges Verfahren umfasst dabei mindestens die folgenden Verfahrensschritte:

■ Ausbilden eines bahnförmigen Substrates;

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

- ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,

- als Entwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):

Formel (1):

- ein Bindemittel,
- mindestens zwei Pigmente, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit;

■ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf dem Substrat;

■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

■ Aufrollen des bahnförmigen Substrates mit der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0038] Das Ausbilden des bahnförmigen Substrates geschieht beispielsweise auf einer Papiermaschine, bei der in mindestens einer vorgeschalteten Mischbütte eine Papierpulpe aus verschiedenen Zellstoffen, gegebenenfalls Holzschliff, Füllstoffen und Wasser angesetzt wird und wo zu dieser Papierpulpe vor Ihrer Zuführung zur Papiermaschine bevorzugt weitere Bestandteile wie beispielsweise Harzleim zur Masseleimung sowie weitere übliche Zuschlagstoffe, wie Pigmente, Nuancierfarbstoffe und/oder optische Aufheller zugegeben werden. Insbesondere, wenn es sich bei einer solchen Papiermaschine um eine Langsieb-Papiermaschine handelt, stellt es eine bevorzugte Ausführungsform, wenn oberhalb des Papiermaschinensiebs ein Egoutteur aufgesetzt ist, mit dessen Hilfe ein echtes Wasserzeichen in die Papierbahn eingedrückt wird.

[0039] Die gegebenenfalls mit einem mittels Egoutteur erzeugten, echten Wasserzeichen versehene Papierbahn als bahnförmiges Substrat erhält in einer möglichen Ausführungsform des hier vorgeschlagenen Verfahrens noch innerhalb der Papiermaschine eine pigmentierte Zwischenschicht. Dazu umfasst das Verfahren die mindestens drei zusätzlichen Verfahrensschritte:

■ Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei die zweite Beschichtungszusammensetzung organische Pigmente und anorganische Pigmente umfasst, die anorganischen Pigmente ganz besonders bevorzugt ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit;

■ Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordneten pigmentierten Zwischenschicht;

■ Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung;

wobei diese mindestens drei zusätzlichen Verfahrensschritte vor den Verfahrensschritt "Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf dem Substrat" einzuschieben sind. Es ist möglich, wenn die pigmentierte Zwischenschicht schon auf der Papiermaschine ausgebildet wird, wobei sich neben der Papiermaschine auch alternativ eine separate Streichmaschine, in der dann auch die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen werden kann, anbietet.

[0040] Bevorzugt wird die zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht 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 dieser zweiten Beschichtungszusammensetzung geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie

es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Für die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 12 g/m² bewährt.

[0041] Nach einem möglichen Glätten der gegebenenfalls mit einem mittels Egoutteur erzeugte, echte Wasserzeichen aufweisenden und mit einer pigmentierten Zwischenschicht beaufschlagten Papierbahn als bahnförmiges Substrat kann dieses am Ende der Papiermaschine als Halbfertigprodukt auf einen Tambour aufgerollt werden.

[0042] Alternativ oder auch ergänzend zum echten Wasserzeichen kann nun

☐ mittels einer Druckmaschine ein unechtes Wasserzeichen unter Nutzung eines farblosen oder leicht getönten Lacks ausgebildet werden. Als Druckmaschinen bieten sich dabei insbesondere solche auf Analogdruck-Basis an. 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. Ganz besonders bevorzugt ist der zur Ausbildung des unechten Wasserzeichens genutzte Lack UVvernetzend, so dass der Druckauftrag mittels UV-Bestrahlung rasch vernetzt werden kann.

☐ mittels eines Digitaldruckers, wie beispielsweise ein Inkjet-Drucker, ein unechtes Wasserzeichen unter Nutzung einer farblosen oder leicht getönten Tinte ausgebildet werden. Vorteil eines solchen Verfahrensschrittes sind die vergleichsweise geringen Kosten und die höchst flexibel und individuell auszubildenden Wasserzeichen beispielsweise in Form von Barcodes.

[0043] Nach einem gegebenenfalls notwendigen vorgeschalteten Abrollen des bahnförmigen Substrats als Halbfertigprodukt von einem Tambour

☐ wird auf dieses Substrat, das gegebenenfalls bereits ein echtes und/oder ein unechtes Wasserzeichen trägt oder

☐ wird auf die pigmentierte Zwischenschicht, ausgebildet auf dem Substrat, gegebenenfalls ein echtes und/oder ein unechtes Wasserzeichen tragend, die vorbereitete erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht aufgebracht. Bevorzugt wird die erste Beschichtungszusammensetzung dabei mittels eines Streichverfahrens aufgebracht, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste. Die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte erste Beschichtungszusammensetzung ist dabei bevorzugt wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner 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.

[0044] Das Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, wie hier vorgeschlagen, sieht in einer bevorzugten Variante ein Glätten des Substrates mit der nun aufgetragenen und getrockneten ersten Beschichtungszusammensetzung vor. Ziel einer solchen Glättung durch einen Kalandrierwerk oder ein Glättwerk ist die Schaffung einer eingeebneten, gegebenenfalls glänzenden Oberfläche, womit 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.

[0045] Schließlich wird das derart fertig gestellte Aufzeichnungsmaterial bevorzugt auf einen Tambour aufgerollt und steht anschließend nach einer Konfektionierung entsprechend der Kundenwünsche bereit zu seiner Verwendung insbesondere als Fahrschein.

[0046] Die vorliegende Erfindung beansprucht neben den offenbarten Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in all den hier bereits vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten und neben dem Aufzeichnungsmaterial selbst auch die Verwendung des hier vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials zur Ausstellung von Tickets und/oder von Fahrscheinen an einem entsprechend geeigneten Thermodrucker. Zahlreiche Versuche und Testreihen von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, die nach einem der hier offenbarten Verfahren hergestellt wurden, konnten deren überlegene Wirkung in ihrer Verwendung als Fahrschein zeigen. Dabei weisen die Fahrscheine eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Nässe und Feuchtigkeit auf der einen Seite und Weichmachern auf der anderen Seite auf.

[0047] Insbesondere zeichnen sich jedoch die hier vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterial in ihrer Verwendung als Fahrscheine durch ein hervorragendes Laufverhalten innerhalb der bei den Betreibern von Buslinien und Schienenver-

kehr oft benutzten Thermodrucker aus, wozu die geringe Abrasivität des Aufzeichnungsmaterials zum Thermokopf hin genauso gehört wie insbesondere das Fernhalten der in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht während der Schriftbildausbildung entstehenden Schmelze vom Thermokopf.

[0048] 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 "lutro"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

[0049] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 5 bis 6 weitergehend verdeutlicht:

[0050] Als bahnförmiges Substrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlenden Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe von 0,6 Gew.-% (atro) Harzleim, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, sowie unter Zugabe von weiteren üblichen Zuschlagstoffen ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 53 g/m² hergestellt. Durch Verwendung eines auf dem Langsieb der Papiermaschine mitlaufenden Egoutteurs erhält das bahnförmige Substrat ein in die Fasermasse eingearbeitetes echtes Wasserzeichen.

[0051] Noch innerhalb der Papiermaschine wird -für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 und für die Vergleichsbeispiele 5 und 6 - auf eine Seite des bahnförmigen Substrates unter Nutzung eines Streichmessers eine

☐ eine Pigmentmischung aus anorganischem Pigment und kalziniertem Kaolin im Verhältnis von 12 : 88,

☐ eine Bindemittelmischung aus Styrol-Butadien-Latex und Stärke sowie

☐ weitere Hilfsmittel

aufweisende Zwischenschicht mit einem Bindemittel_{gesamt}-Pigment_{gesamt}-Verhältnis von 1 : 5 bei einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m² aufgebracht.

[0052] Auf diese pigmentierte Zwischenschicht - bzw. für das erfindungsgemäße Beispiel 4 auf das Substrat - wird mittels Rollraket-Streicheinrichtung jeweils eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschichten mit einer jeweiligen flächenbezogenen Masse von 4,4 g/m² aufgetragen. Die dazu verwendeten wässrigen Streichmassen enthalten die folgenden Komponenten nach den in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezepturen, wobei die Zahlen in der Tabelle 1 jeweils Gew.-Anteile wiedergeben:

Tabelle 1:

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vgl.-bsp. 5	Vgl.-bsp. 6
Socal P3 (Solvay)	6	---	14	9	5	---
Martifin OL 107 (Martinswerke)	---	9	---	---	---	---
Sipernat 350 (Evonik)	4	1	1	1	---	10
PVA + Styrol- Butadien-Copolym.	3	3	6	3	2	14
Entwickler gemäß Formel (1)	7	7	7	7	7	7
ODB-2	3	3	3	3	3	3
Sensibilisator: EGTE	4	4	4	4	4	4
Empfindlichkeit	+	+	0	+	+	0
Druckkopf- ablagerung	+	+	+	0	-	+
Bestempelbarkeit	+	+	+	+	-	0
Barcode- lesbarkeit	+	+	+	+	-	+
Beständigkeit ge- genüber Weich- macher, Wasser	+	+	0	0	+	0

[0053] Auf die fertig gestellten Papiere der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 und der Vergleichsbeispiele 5 und 6 werden jeweils ein Thermoprobeausdruck mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Fa. Atlantek (USA) ausgebildet und zur Bestimmung der Empfindlichkeit die Druckdichte mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U bestimmt (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz).

[0054] Zur Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Wasser werden Proben der vier erfindungsgemäßen Beispiele und der beiden Vergleichsbeispiele mit den jeweiligen Thermoprobeausdrucken über 20 Minuten in ein Wasserbad (entionisiertes Wasser, 23 °C) getaucht. Anschließend lässt man die Proben abtropfen lässt sie dann über 24 Stunden bei 23°C und 50% Luftfeuchte ruhen. Es folgt eine visuelle Bewertung der Thermoprobeausdrucke nach dem Wasserbad mit Referenz-Thermoprobeausdrucken ohne Nachbehandlung.

[0055] Zur Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Weichmachern wird auf Proben mit den jeweiligen Thermoprobeausdrucken ein Stück TESA®-Grafik-Film 57331 aufgeklebt. Anschließend lässt man die Proben über 24 Stunden bei 23°C und 50% Luftfeuchte ruhen. Es folgt eine visuelle Bewertung der Thermoprobeausdrucke mit dem Stück TESA®-Grafik-Film 57331 mit Referenz-Thermoprobeausdrucken ohne Nachbehandlung.

[0056] Zur Bestimmung der Druckkopfablagerung wird unter Nutzung eines Axiohm-Druckers des Typs "APOS (Axiohm Point of Sales) Premium Printer" (Firma: Axiohm, Le Plessis Robinson 92 - Frankreich) mit eingebautem Axiohm Druckkopf ein Schachbrettmuster über 500 m auf Proben der vier erfindungsgemäßen Beispiele und der beiden Vergleichsbeispiele gedruckt. Anschließend wird der Axiohm Druckkopf visuell auf Ablagerungen bewertet.

[0057] Zur Bestimmung der Bestempelbarkeit: wird mit einem beliebigen Stempel unter Verwendung eines handelsüblichen Stempelkissens auf Proben der vier erfindungsgemäßen Beispiele und der beiden Vergleichsbeispiele Stempelaufdrucke aufgesetzt. 10 Sekunden nach der Bestempelung wird versucht, das jeweilige Schriftbild mit einem trockenen Filterpapier manuell abzuwischen. Nicht abwischbar gilt das Schriftbild dann, wenn es noch lesbar ist.

[0058] Zur Bestimmung der Barcodelesbarkeit wird mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Fa. Atlantek (USA) ein Barcode auf Proben der vier erfindungsgemäßen Beispiele und der beiden Vergleichsbeispiele gedruckt. Mit einem

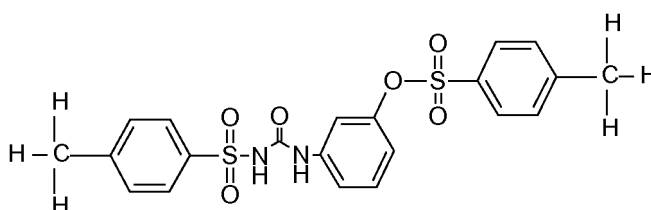
Lesegerät der Type Tru Check 201 R der Firma Webscan, Inc. 1254 Sherman Drive, Longmont (Co, USA) wird der Barcode analysiert und gemäß ANSI entsprechend der internationalen Norm ISO 15416 bewertet.

[0059] Die Ergebnisse aller vorbenannten Bewertungen sind aufgenommen in der vorstehenden Tabelle 1. Sie zeigen erneut die Überlegenheit der vorgeschlagenen in all den hier vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als nach außen abschließende äußere Schicht, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus einer ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildet ist, mindestens aufweist:

- ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,
- als Entwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):



- ein Bindemittel,
dadurch gekennzeichnet, dass
- mindestens zwei Pigmente, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens Kalziumkarbonat und Silizium(di)oxid als die mindestens zwei Pigmente enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis Kalziumkarbonat : Silizium(di)oxid in einem Bereich von 2 : 1 bis 1,2 : 1 liegt.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens Aluminium(hydr)oxid und Silizium(di)oxid als die mindestens zwei Pigmente enthält.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis Aluminium(hydr)oxid : Silizium(di)oxid in einem Bereich von 25 : 1 bis 5 : 1 liegt.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens Kalziumkarbonat und Aluminium(hydr)oxid als die mindestens zwei Pigmente enthält.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis Kalziumkarbonat : Aluminium(hydr)oxid in einem Bereich von 10 : 1 bis 3 : 1 liegt.
8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1, 2, 3, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kalziumkarbonat ein gefälltes Kalziumkarbonat mit einer durchschnittlichen Teilchengröße in einem Bereich von 0,1 µm bis 0,3 µm, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 5 bis 15 m²/g aufweist.
9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silizium(di)oxid eine durchschnittliche Teilchengröße in einem Bereich von 3 µm bis 6 µm, und eine spezifische Oberfläche

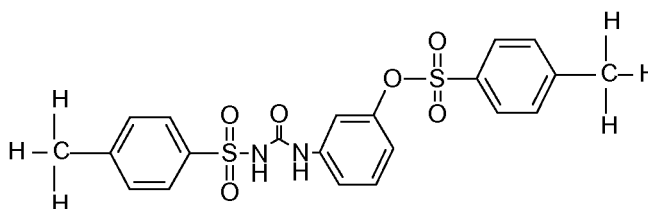
(BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 40 bis 200 m²/g aufweist.

10. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumhydroxid eine durchschnittliche Teilchengröße in einem Bereich von 1 µm bis 1,5 µm, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 5 bis 15 m²/g aufweist.
11. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kaolin eine durchschnittliche Teilchengröße in einem Bereich von 0,5 µm bis 1,0 µm, und eine spezifische Oberfläche (BET) nach DIN 66132 in einem Bereich von 5 bis 15 m²/g aufweist.
12. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel zur Einbindung in die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens ein wasserlösliches Bindemittel ist oder enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole.
13. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel zur Einbindung in die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens ein wasserunlösliches Latexbindemittel ist oder enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere.
14. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% in der ersten Beschichtungszusammensetzung bezogene Verhältnis $\text{Pigment}_{\text{gesamt}} : \text{Bindemittel}_{\text{gesamt}}$ in einem Bereich von 2,5 : 1 bis 3,5 : 1 liegt.
15. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung mindestens einen Sensibilisator enthält, ausgesucht aus der Liste umfassend: Di-(4-methylphenoxy)-ethan und Benzyl-naphthylether.
16. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem Substrat eine Bindemittel, organische Pigmente und anorganische Pigmente enthaltende pigmentierte Zwischenschicht angeordnet ist.
17. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 16, mindestens umfassend folgende Verfahrensschritte:

■ Ausbilden eines bahnförmigen Substrates;

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

- ein oder mehrere Farbstoffvorläufer,
- als Entwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):



- ein Bindemittel,
- mindestens zwei Pigmente, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit;

■ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf dem Substrat;

- Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;
- Aufrollen des bahnförmigen Substrates mit der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

5 18. Verfahren nach Patentanspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die mindestens drei zusätzlichen Verfahrensschritte umfasst:

- Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei die zweite Beschichtungszusammensetzung organische Pigmente und anorganische Pigmente umfasst, die anorganischen Pigmente ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit;
 - Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordneten pigmentierten Zwischenschicht;
 - Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung;
- wobei diese mindestens drei zusätzlichen Verfahrensschritte vor den Verfahrensschritt "Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf dem Substrat" einzuschieben sind.

19. Verwendung des Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Ausstellung von Fahrscheinen an einem entsprechend geeigneten Thermodrucker.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 16 0791

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 208 994 A1 (OJI PAPER CO [JP]) 29. Mai 2002 (2002-05-29) * Absatz [0001] - Absatz [0002] * * Absatz [0010] * * Absatz [0029] * * Absatz [0033] * * Ansprüche 1, 2, 7 *	1-19	INV. B41M5/333 B41M5/337
A,D	EP 2 033 799 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE] MITSUBISHI HITEC PAPER EUROP GMBH) 11. März 2009 (2009-03-11) * Absatz [0001] * * Absatz [0009] * * Absatz [0028] * * Absatz [0041] * * Ansprüche 1-6 *	1-19	
A,D	EP 2 033 801 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE]) 11. März 2009 (2009-03-11) * Absatz [0001] * * Absatz [0009] * * Absatz [0018] * * Tabelle 1 * * Ansprüche 1-14 *	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		22. Juli 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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 11 16 0791

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-07-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1208994	A1	29-05-2002	DE	60102055 D1	25-03-2004
			DE	60102055 T2	09-12-2004
			US	2002094933 A1	18-07-2002

EP 2033799	A1	11-03-2009	AT	508883 T	15-05-2011
			US	2009082202 A1	26-03-2009

EP 2033801	A1	11-03-2009	AT	458621 T	15-03-2010
			WO	2009033589 A1	19-03-2009
			ES	2339167 T3	17-05-2010

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 2033799 A1 [0004]
- EP 2033801 B1 [0006]