(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 910 384 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.09.2016 Patentblatt 2016/38

(51) Int Cl.:
B41M 5/333 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **14156227.2**

(22) Anmeldetag: **21.02.2014**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer neuartigen Farbakzeptor-Kombination**

Heat-sensitive recording material with a novel dye-acceptor combination

Matériel d'enregistrement thermosensible doté d'une combinaison d'absorbeurs de couleur d'un nouveau type

(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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.2015 Patentblatt 2015/35

(73) Patentinhaber: **Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH**
33699 Bielefeld (DE)

(72) Erfinder:
- **Stork, Dr., Gerhard**
  24943 Flensburg (DE)
- **Neukirch, Matthias**
  24943 Flensburg (DE)
- **Becerra Siabato, Diana Valentina**
  24937 Flensburg (DE)

(74) Vertreter: **Eisenführ Speiser**
Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbB
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 574 645 **US-A1- 2004 258 857**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 910 384 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft zunächst ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und mindestens einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, ausgebildet auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht erfindungsgemäß eine neuartige Farbakzeptor-Kombination enthält.

[0002] Wärmeempfindliche und auf die externe Zufuhr von Wärme farbbildend reagierende Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer im Grundsatz ungebrochenen Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung für den Ticket und/oder Kaufbeleg ausgebenden Geschäftsmann mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten, das sind Farbstoffvorläufer und mit ihnen bei Zuführung von Wärme reagierende Farbakzeptoren - auch (Farb-)Entwickler genannt, bei einem derartigen 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 und im Einzelhandel weitgehend flächendeckend durchgesetzt.

[0003] In der zurückliegenden näheren Vergangenheit sind jedoch vermehrt Bedenken gegen die Umweltverträglichkeit bestimmter Farbakzeptoren aufgekommen, die zwar einerseits keineswegs naturwissenschaftlich begründet sind, andererseits jedoch von der Industrie und insbesondere vom Handel nicht außer Acht gelassen werden können. So sind insbesondere

- Bisphenol-A, das ist 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, und
- Bisphenol-S, das ist 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien in der Kritik, was in erster Linie zu einem verstärkten Einsatz von
- Pergafast® 201, das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff, der Firma BASF Corporation, und
- D8, das ist 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,

führte. In Berücksichtigung dieser in kürzester Zeit völlig veränderten Marktlage erkannten die Erfinder die Notwendigkeit nach weiteren wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen einerseits der Farbakzeptor innerhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht möglichst vollständig biologisch abbaubar und die Umwelt nicht belastend ist und die andererseits wirtschaftlich zumindest noch vertretbar hergestellt werden können, denn schließlich müssen auch die besten Produkte für den Auftraggeber und/oder für den Endverbraucher bezahlbar bleiben.

[0004] Als nächstkommender Stand der Technik gilt aus Sicht der Erfinder die EP 2 574 645 A1**,** welche wie der vorliegende Vorschlag auch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer darauf ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit einem Farbstoffvorläufer und einem Farbakzeptor vorschlägt, wobei letzterer ein Molekül aus einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Polymilchsäure enthält oder durch dieses Molekül gebildet ist. Der Offenbarung dieser Schrift ist gleichsam zu entnehmen, dass ein wie oben beschriebener Farbakzeptor gegebenenfalls zu kombinieren ist mit anderen Farbakzeptoren, die dann ausgesucht sind, aus der Liste, umfassend:

- Bisphenol-A, das ist 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan,
- Bisphenol-S, das ist 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
- Pergafast® 201, das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff, der Firma BASF Corporation,
- D8, das ist 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,

jedoch wird eine solche Kombinationsmöglichkeit mit Bezug auf Bisphenol-A und Bisphenol-S in der Praxis weniger eine Rolle spielen, weil ja das Marktinteresse nach wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gerade in eine Richtung zielt, bei denen die Farbakzeptoren in einem besonderen Maße umweltfreundlich sind. Der ansonsten sehr aussagekräftigen Schrift ist keinerlei Anregung hinsichtlich der Kombination von Farbakzeptoren auf der Basis von Oligomeren der Polymilchsäure mit weiteren Farbakzeptoren jenseits der oben aufgelisteten Komponenten zu entnehmen.

[0005] Aus der US 2005 282,704 A1 ist der Hinweis auf die mögliche Verwendung von Copolymeren der Polymilchsäure

als Energieabsorber in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zu entnehmen. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 22 53 772 A1 schlägt schließlich einen Aufzeichnungsbogen mit einer Farbentwicklerschicht vor, die neben einem sauren Polymer ein Metallsalz oder eine organische Carbonsäure, beispielsweise eine aliphatische Carbonsäure, hier unter anderem genannt die 2-Hydroxy-2,4-dimethylpentansäure, enthält.

[0006] Die US 2004 / 258,857 A1 schlägt schließlich ein nicht reaktives Aufzeichnungsmaterial vor, dessen elastisches Substrat Polymilchsäure enthält. Aus der US 2005 / 112,302 A1 wiederum ist ein Tintenstrahlaufzeichnungselement bekannt, dessen eine Tinten-durchlässige Beschichtung ein Polymilchsäure basierendes Material enthält.

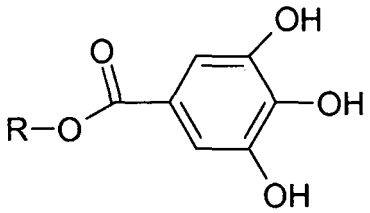
[0007] Die Lösung der vorstehend genannten Aufgabe geschieht unter Berücksichtigung und Würdigung des zuvor wiedergegebenen Standes der Technik mittels eines diesseits vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, umfassend

- ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite
- mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats,

dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens bestehend

- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

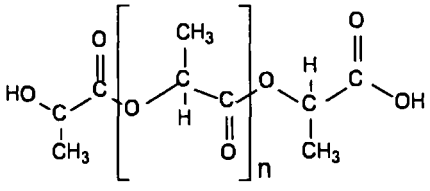
Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3)

Formel (3):



n = 4 - 50

[0008] Bevorzugt ist das R in Formel (1) eine Alkylgruppe umfassend 1 bis 25 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatome. Bekannt und im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ganz besonders bevorzugt ist eine solche Farbakzeptor-Verbindung unter dem Namen Gallussäurestearylester oder auch Stearylgallat. Verbindungen der Formel (1) sind Substanzen, die aufgebaut sind aus in der Natur vorkommenden Stoffen und die insbesondere als Antioxidanzien in Lebensmitteln eingesetzt werden, wozu beispielsweise Ethylgallat (E 313), Propylgallat (E 310), Octylgallat (E 311) und Dodecylgallat (E 312) zur Verwendung unter anderem in Backwaren, Margarine, Marzipan, Nougat, Trockensuppen und Chips zählen.

[0009] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geschiebt die Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe mittels eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, umfassend

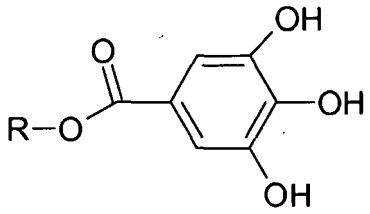
- ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite

◦ mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats,

dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens bestehend

- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

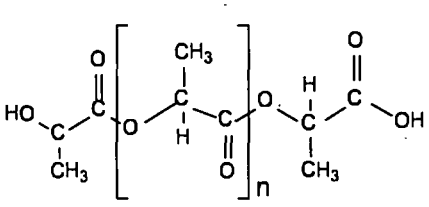
Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3).

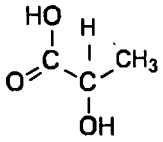
Formel (3):



n = 4 - 50

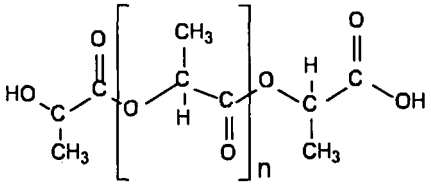
[0010] Zum weiteren Verständnis der vorliegenden Erfindung sei zunächst ausgeführt, dass Milchsäure darstellbar ist entsprechend Formel (2)

Formel (2):



[0011] Polymilchsäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie ein vollständig biologisch abbaubarer Kunststoff als spezifische Ausführungsform des Polyesters ist, was insbesondere gilt, wenn es sich bei der Polymilchsäure um eine Verbindung aus rechtsdrehenden Milchsäuren (L+Milchsäure) handelt, was im Sinne der vorliegenden Erfindung als ganz besonders bevorzugt gilt. Da Polymilchsäure jeweils eine nicht nutzbare Hydroxylgruppe und auch nur eine mit den Farbvorstoffvorläufern als reaktiv anzusehende Carboxylgruppe an den beiden Enden der langen Polymermoleküle enthält, stellt es eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar, wenn Oligomere der Milchsäure als Sekundär-Farbakzeptor oder als Teil des Sekundär-Farbakzeptors eingesetzt werden. Dabei sind die Oligomere der Milchsäure darstellbar entsprechend Formel (3):

Formel (3):



n = 4 - 50

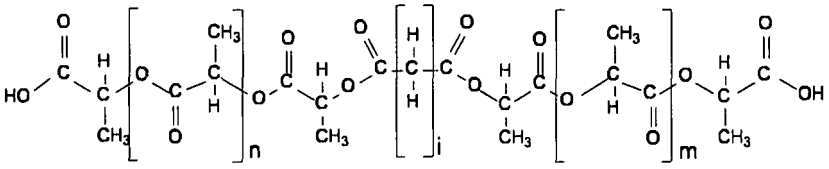
[0012] Nach intensiven dieser Erfindung zugrundeliegenden Untersuchungen erkannten die Erfinder nun, dass es besonders vorteilhaft ist, die Anzahl der nutzbaren Carboxylgruppen zu erhöhen, indem die Oligomere der Milchsäure n-fach um eine n-wertige Säure gruppiert werden, was - wie vorstehend ausgeführt - als ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung anzusehen ist.

[0013] Als Beispiele für die innerhalb dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsform bevorzugten zweiwertigen Säuren gelten Säuren, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, Tetradecandisäure, Hexadecandisäure.

[0014] Darstellbar ist ein solches Molekül dann entsprechend Formel (4):

Formel (4):



n = 1 - 50
m = 1 - 50
i = 0 - 18

[0015] Weitere Beispiele für eine zweiwertige Säure sind solche Säuren, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

Maleinsäure, Fumarsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terepthalsäure.

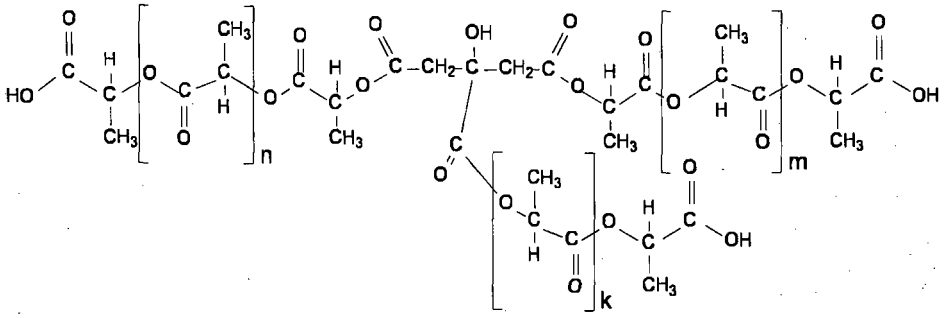
[0016] Ganz besonders bevorzugtes Beispiel für eine im Sinne der vorliegenden Erfindung sehr gut zu nutzende zweiwertige Säure ist die Oxalsäure, was zu einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Oxalsäuremolekül und zwei Oligomeren der Milchsäure führt. Ein solches Molekül gilt als ganz besonders bevorzugtes Beispiel für einen erfindungsgemäßen Sekundär-Farbakzeptor, welcher in der Lage ist, zusammen mit einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1), insbesondere und ganz besonders bevorzugt zusammen mit einem Gallussäurestearylester und mit einem Farbstoffvorläufer unter Ausbildung einer visuell erkennbaren Farbe zu reagieren. Neben einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1) und einem Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Oxalsäuremolekül und zwei Oligomeren der Milchsäure sind als weiterer Bestandteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch zusätzliche, dann beispielsweise klassische Farbakzeptoren, wie sie auch in Absatz [0003] erwähnt werden, möglich.

[0017] Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt es ferner als ganz besonders bevorzugt, die Oligomere der Milchsäure dreifach um eine dreiwertige Säure zu gruppieren, wozu sich insbesondere die Zitronensäure anbietet, was zu einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der Milchsäure führt. Ein solches Molekül gilt als ganz besonders bevorzugtes Beispiel für einen erfindungsgemäßen Sekundär-Farbakzeptor, welcher in der Lage ist, zusammen mit einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1), insbesondere und ganz besonders bevorzugt zusammen mit einem Gallussäurestearylester und mit einem Farbstoffvorläufer unter Ausbildung einer visuell erkennbaren Farbe zu reagieren. Neben einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1) und einem Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der

Milchsäure sind als weiterer Bestandteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch zusätzliche, dann beispielsweise klassische Farbakzeptoren, wie sie auch in Absatz [0003] erwähnt werden, möglich.

[0018] Darstellbar ist ein Molekül aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der Milchsäure entsprechend Formel (5):

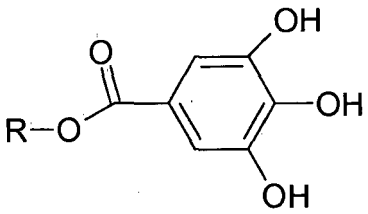
Formel (5):



n = 1 - 50
m = 1 - 50
k = 1 - 50

[0019] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vorstellbar, die als Farbakzeptor eine Kombination enthält aus einer zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus einem ersten Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsäure
- und aus mindestens einem zweiten Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus
  einer m-wertigen Säure und aus m-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsäure

mit der Bedingung $m \neq n$. In einem solchen bevorzugten Fall können rheologische Faktoren der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und deren Empfindlichkeit gegenüber der farbauslösenden Wärme gezielt eingestellt werden. Eine solche Ausführungsform der Erfindung mit mindestens zwei, stofflich verschiedenen Sekundär-Farbakzeptoren gilt gleichsam als eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung. Auch hier ist es vorstellbar, dass neben einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1) und den beiden Sekundär-Farbakzeptoren gemäß obiger Ausführungen als weiterer Bestandteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch zusätzliche, dann beispielsweise klassische Farbakzeptoren, wie sie auch in Absatz [0003] erwähnt werden, eingesetzt werden.

[0020] Die hier vorgeschlagene Kombination aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1) und aus Sekundär-Farbakzeptoren auf der Basis von Oligomeren der Milchsäure entsprechend Formel

(3) in allen hier vorstehend erläuterten und insbesondere in allen bevorzugt dargestellten Ausführungsformen ermöglicht ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, bei dem einerseits die Jesamtheit der Farbakzeptorkomponente innerhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weitestgehend vollständig biologisch abbaubar und die Umwelt nicht belastend ist und das andererseits wirtschaftlich auch vertretbar hergestellt werden kann. Während die Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1) eine vollständig überzeugende dynamische Druckdichte des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gewährleistet, dabei jedoch den Nachteil einer erkennbaren und in vielen Fällen nicht akzeptablen Vergilbung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit sich bringt, verhindern die Sekundär-Farbakzeptoren auf der Basis von Oligomeren der Milchsäure entsprechend Formel (3) diese Vergilbung überraschend weitestgehend, so dass ein vorschlaggemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial komplett sowohl hinsichtlich seiner Wärmeempfindlichkeit wie auch hinsichtlich seiner Farbort-Stabilität zu überzeugen weiß. In zahlreichen dieser Schrift zugrunde liegenden Untersuchungsreichen stellte es sich heraus, dass ein auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis von

Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1) zu Sekundär-Farbakzeptoren, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3) zunächst durchaus in einem bevorzugten Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1,25, besser in einem Bereich von 3,25 : 1 bis 1 : 1,25 einzustellen ist. Optimal zur Erzielung der besten Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der dynamischen Druckdichte und einer Farbort-Stabilität ohne übermäßige Vergilbung des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials auch und insbesondere in feuchter Umgebung gilt ein ganz besonders bevorzugter Bereich von 3,25 : 1 bis 1 : 1 und noch besser in einem Bereich von 2,5: 1 bis 1,25 : 1.

[0021] Das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als mögliche Farbstoffvorläufer in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bevorzugt mindestens eine Substanz aus, die ausgesucht ist aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran. Ganz besonders bevorzugt ist dabei 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran - auch bekannt als ODB-2.

[0022] Zur Gewährleistung einer überzeugenden dynamischen Druckdichte weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine Menge an Farbstoffvorläufer auf Fluoranbasis, insbesondere an 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran auf, die in einem Bereich von 0,25 g/m^2 bis 0,7 g/m^2 liegt. Gleichzeitig gilt es als ganz besonders bevorzugt, wenn unabhängig davon und noch besser gleichzeitig dazu ein auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis von
Farbstoffvorläufer auf Fluoranbasis zu den Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1)
in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5
und noch besser in einem Bereich von 1 : 1,55 bis 1 : 2
eingestellt ist.

[0023] Allein schon aus Umweltgesichtsgründen aber auch technologisch durch die vorliegende Erfindung ermöglicht, kann das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial auf Sensibilisatoren vollständig verzichten, was im Sinne der vorliegenden Erfindung als bevorzugt und folgerichtig angesehen wird. Sollen trotzdem Sensibilisatoren, welche zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit enthalten sein können, eingesetzt werden, bieten sich in einem solchen Fall insbesondere Sensibilisatoren an wie beispielsweise: 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, Methylolstearamid, Stearinsäureamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzyloxalat, Benzylnaphthylether, Dimethylterephtalat und Diphenylsulfon.

[0024] Geeignete Bindemittel) zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Coplymere, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere oder Polyvinylalkohol in Verbindung mit Ethylen-Vinylalkohol-Coplymeren als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0025] Zur Verbesserung der Gleiteigenschaften an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs.

[0026] Weitere Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind gemäß einer bevorzugten Ausführungsform neben

- der Farbakzeptorkombination,
- mindestens einem Farbstoffvorläufer,
- einem Bindemittel

ein oder mehrere Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente und ganz besonders bevorzugt ein oder mehrere Pigmente, ausgesucht aus der Liste, umfassend Kaolin und Aluminium(hydr)oxid, wobei hier insbesondere Kaolin als besonders geeignet angesehen wird. Weniger geeignet, jedoch nicht ausgeschlossen im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sind

- in erster Linie Kalziumkarbonat, das die Wirkung des Sekundär-Farbakzeptors zur Farbort-Stabilisierung schwächt, und
- auch Silizium(di)oxid, das mitunter Ablagerungen an den Thermo-Druckköpfen begründen kann, ansonsten aber durchaus gute Restergebnisse generierte. Mit entsprechenden Maßnahmen kann deshalb auch Silizium(di)oxid zum Kreis der besser geeigneten Pigmente aufrücken.

[0027] Hinsichtlich der Menge an Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gilt ein auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogener Bereich von 8 bis 18 Gew.-% (atro) als besonders geeignet, der nach unten eingeengt wird durch die zunehmende Gefahr möglicher ThermoDruckkopf-Ablagerungen und nach oben durch eine zunehmende Reduzierung der Empfindlichkeit gegenüber der Druckbild bewirkenden Wärme der Thermo-Druckköpfe.

[0028] Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Rollrakelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt dabei bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m^2 und noch besser zwischen 2,2 und 4,8 g/m^2.

[0029] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine pigmenthaltige Zwischenschicht auf, welche zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist.

[0030] Als Pigmente der Zwischenschicht bieten sich sowohl organische Hohlraum-Pigmente wie auch anorganische Pigmente an, letztere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Eine solche Zwischenschicht kann zum einen einen positiven Beitrag zur Egalisierung der zu beschichtenden Oberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der pigmenthaltigen Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- und (Roll-)Rakelstreichwerke. Zum anderen können die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung. Die flächenbezogene Masse der pigmenthaltigen Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m^2 und noch besser zwischen 7 und 11 g/m^2.

[0031] 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 inrgleichen Maße Folien beispielsweise aus Polypropylen, Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

[0032] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (GewichtsTeilen) 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.

[0033] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispiele und der Vergleichsbeispiele weiter verdeutlicht:

[0034] Zur Ausbildung einer Papierbahn als bahnförmiges Substrat sowohl für erfindungsgemäße wie für vergleichende wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien 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 Langsieb-Papiermaschine zugeführt, wo sie zu einer Papierbahn mit einer flächenbezogenen Masse von 69 g/m^2 verarbeitet wird.

[0035] Nach einer leichten Kalandrierung wird die Papierbahn einem in die Papiermaschine integriertem Rollrakelstreichwerk zugeführt, wo auf sie frontseitig eine pigmentierte Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m^2 aufgetragen wird. Dabei weist die dazu benutzte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht

- eine Pigmentmischung aus Hohlkörperpigment und kalziniertem Kaolin,
- Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel,
- Stärke als Cobinder

und weitere Hilfsmittel auf.

[0036] Die Papierbahn wird noch innerhalb der Papiermaschine mittels Heizstrahler und im Kontakt mit heißen Walzen getrocknet, hier in einem Mehrwalzenglättwerk geglättet und anschließend als Halbfertigpapiertambour aufgerollt.

[0037] Der derart hergestellte Halbfertigpapiertambour wird einer Streichmaschine zugeführt, wo die kontinuierlich wieder abgerollte Papierbahn einer Rollrakel-Streicheinrichtung zugeführt wird, wo das Aufbringen von vorbereiteten Beschichtungszusammensetzungen jeweils zur Ausbildung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten jeweils mit einer flächenbezogenen Masse von 4,2 g/m^2 auf die zuvor aufgebrachte und bereits getrocknete pigmentierte Zwischenschicht geschieht. Als Komponenten für die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht benutzte Beschichtungszusammensetzung werden benutzt:

Funktion	Komponente	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 2
		Menge in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, Gew.-% (atro)				
Farbbildner	3-dibutyl-amino-6-methyl-7-Anilinofluoran	19,7	16,0	16,0	16,0	19,2
Farbakzeptor	Gallussäurestearylester	31,4	25,5	25,5	25,5	-
Sekundär-Farbakzeptor	zentrales Oxalsäuremolekül und zwei Oligomere der Milchsäure	-	14,6	14,6	14,6	30,5
Bindemittel	Ethylen-Vinylalkohol-Coplymer	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Pigment	Kaolin	12,3	-	-	12,3	12,3
	Aluminiumhydroxid	-	-	12,3	-	-
	Kalziumkarbonat	-	12,3	-	-	-
Hilfsmittel	Gleitmittel (Zinkstearat), Wachse, Vernetzer	...	...	...	...	...
Dynamische Druckdichte [ODU]	...	1,24	1,05	1,1	1,19	0,78
Differenz der b*-Komponente im L*a*b*-Farbraum	...	+ 6,8	+ 5,7	+ 4,2	+ 3,9	+ 0,8

[0038] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird anschließend mittels Heißluft-Schwebetrockner und im Kontakt mit heißen Walzen getrocknet und in einem Mehrwalzenglättwerk geglättet. Schließlich erfolgt die Aufrollung der nunmehr fertiggestellten erfindungsgemäßen und vergleichenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

[0039] Zur Begutachtung der derart fertiggestellten erfindungsgemäßen und vergleichenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien werden jeweils Proben als kleinere Papierstreifen genommen und zur weiteren Prüfung bereitgelegt.

[0040] Zur messtechnischen Erfassung der dynamischen Druckdichte in ODU (= Optical Density Units, gemäß DIN 16536-1, Ausgabe Mai 1997) wird jeweils ein schwarz/weiß kariert-gestalteter Thermoprobeausdruck mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 11,7 mJ/mm^2 zum Einsatz kommt. Die Druckdichte selbst der schwarz gefärbten Flächen werden mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz), wobei für jeden Messwert die dynamischen Druckdichten an drei Stellen gemessen und aus den drei Einzelwerten das arithmetische Mittel gebildet wird. Die so gewonnen Werte sind der vorletzten Reihe der Tabelle 1 zu entnehmen; sie zeigen eine noch gute dynamische Druckdichte bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 und einen unübersehbaren, jedoch noch nicht restlos geklärten zusätzlichen Effekt der Pigmente: während bei der Verwendung von Kalziumkarbonat die dynamische Druckdichte auf ein durchaus noch akzeptables Maß einbricht, ist bei der Verwendung von Kaolin die dynamische Druckdichte sehr gut. Bei Entfall des Gallussäurestearylesters als Vertreter der Farbakzeptor(-Verbindungen) gemäß Formel (1) in Vergleichsbeispiel 2 sinkt die dynamische Druckdichte inakzeptabel ein, bei Entfall des Sekundär-Farbakzeptors in Vergleichsbeispiel 1 steigt die dynamische Druckdichte deutlich an.

[0041] Bei der Betrachtung der Farborte der bereits hinsichtlich der dynamischen Druckdichte untersuchten Thermoprobeausdrucke kommt als Messgerät das Elrepho 3000 (Lichtart D-65/10) zum Einsatz, die Thermoprobeausdrucke wurden zweimal bemessen, einmal vor und einmal nach einer sieben-tägigen Lagerung bei 40°C und 95% Luftfeuchtigkeit. Von Interesse ist dabei die Veränderungen des Farborts, der bei Betrachtung der Einzelwerte des L*a*b*-Farbraums (lt. Definition in der DIN EN ISO 11664-4) insofern gut zu erkennen ist, weil der L*-Wert eher die Helligkeit eines Messortes, der a*-Wert seine rot/grün-Orientierung und der b*-Wert seine blau/gelb-Orientierung wiederspiegelt. Die Differenzwerte hinsichtlich der b*-Komponenten der L*a*b*-Werte sind der letzten Reihe der Tabelle 1 zu entnehmen. Sie zeigen eine inakzeptable Vergilbung bei den Thermoprobeausdrucken des Vergleichsbeispiels 1, hier fehlt der Effekt des Sekundär-Farbakzeptors, das Vergleichsbeispiel 2 weist praktisch keine Vergilbung auf, hier fehlt der Gallussäurestearylester als Vertreter der Farbakzeptor(-Verbindungen) gemäß Formel (1). Bei den erfindungsgemäßen Beispielen sieht man den negativen Einfluss von Kalziumkarbonat - die Proben vergilben noch recht intensiv, Aluminiumhydroxid ist als Pigment schon sehr gut geeignet, Kaolin in diesem Zusammenhang hervorragend.

[0042] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Beispiele die Erwartungen vollends bestätigen und die Vorteile eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wie diesseits beansprucht belegen.

Patentansprüche

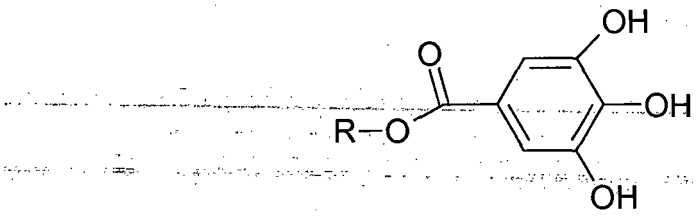
1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend

- ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite
- mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats,

dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

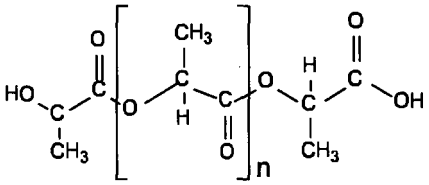
- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,
- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3)

Formel (3):



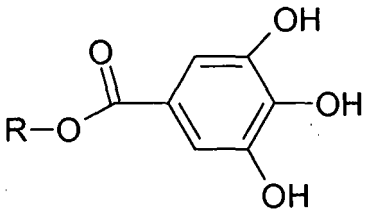
n = 4 - 50

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das R in Formel (1) eine Alkylgruppe ist, umfassend 1 bis 25 Kohlenstoffatome.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

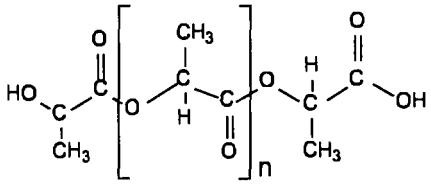
- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,
- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus
einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsaure entsprechend Formel (3).

Formel (3):



n = 4 - 50

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

   - aus Gallussäurestearylester
   - und aus einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Oxalsäuremolekül und zwei Oligomeren der Milchsäure.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

   - aus Gallussäurestearylester
   - und aus einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der Milchsäure.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis von
   Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1) zu Sekundär-Farbakzeptoren, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3) in einem Bereich von 3,25 : 1 bis 1 : 1
   liegt.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbstoffvorläufer mindestens eine Substanz aufweist, die ausgesucht ist aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran; 3-(N-ethy)-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.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis von
   Farbstoffvorläufer auf Fluoranbasis zu den Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1)
   in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5
   liegt.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel eine Substanz enthält, ausgesucht aus die Liste, umfassend: Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Coplymer oder eine Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Coplymer.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht neben

    - der Farbakzeptorkombination,
    - mindestens einem Farbstoffvorläufer,
    - einem Bindemittel

    zusätzlich ein Pigment enthält.

11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pigment in

der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein Pigment ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend Kaolin und Aluminium(hydr)oxid.

12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 10 und 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Menge an Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 8 bis 18 Gew.-% (atro)

13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ferner eine pigmenthaltige Zwischenschicht aufweist, welche zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist.

Claims

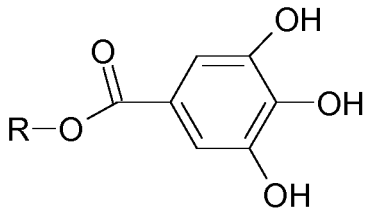
1. A heat-sensitive recording material comprising

- a web-shaped substrate having a front side and an opposite reverse side,
- at least one heat-sensitive recording layer on either or both of the sides of the web-shaped substrate,

characterized in that the heat-sensitive recording layer contains a color acceptor comprising a combination at least

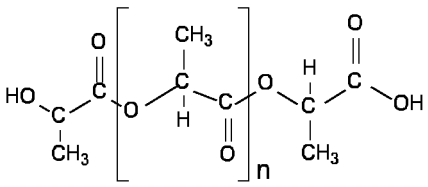
- of one, two, three or more than three color acceptor (compounds) of formula (1)

formula (1):



where R is alkyl,
- and of at least one secondary color acceptor comprising lactic acid oligomers conforming to formula (3)

formula (3):



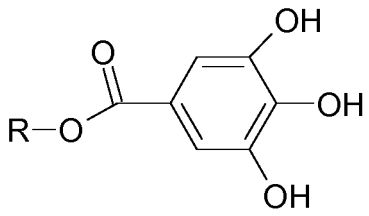
n = 4 - 50

2. The heat-sensitive recording material as claimed in claim 1, **characterized in that** alkyl R in formula (1) comprises 1 to 25 carbon atoms.

3. The heat-sensitive recording material as claimed in either of claims 1 and 2, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer contains a color acceptor comprising a combination at least

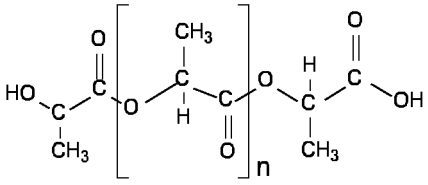
- of one, two, three or more than three color acceptor (compounds) of formula (1)

formula (1):



where R is alkyl,
- and of at least one secondary color acceptor comprising a molecule or formed from a molecule from an n-basic acid and from lactic acid oligomers grouped n-fold around said acid and conforming to formula (3)

formula (3):



n = 4 - 50

4. The heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer contains a color acceptor comprising a combination at least

- of stearyl gallate
- and of a molecule as secondary color acceptor from a central oxalic acid molecule and two oligomers of lactic acid.

5. The heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer contains a color acceptor comprising a combination at least

- of stearyl gallate
- and of a molecule as secondary color acceptor from a central citric acid molecule and three oligomers of lactic acid.

6. The heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** the wt% (bonedry) ratio of color acceptor compounds conforming to formula (1) to secondary color acceptors comprising lactic acid oligomers conforming to formula (3) is in a range extending from 3.25:1 to 1:1.

7. The heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer includes a dye precursor comprising at least one substance selected from the list comprising: 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 and 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran.

8. The heat-sensitive recording material as claimed in claim 7, **characterized in that** the wt% (bonedry) ratio of fluoran-based dye precursor to the color acceptor compounds conforming to formula (1) is in a range extending from 1:1.5 to 1:2.5.

9. The heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer contains a binder comprising a substance selected from the list comprising: polyvinyl alcohol, ethylene-vinyl alcohol copolymer or a combination of polyvinyl alcohol and ethylene-vinyl alcohol copolymer.

10. The heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer in addition to

- the color acceptor combination,
- at least one dye precursor,
- a binder

further comprises a pigment.

11. The heat-sensitive recording material as claimed in claim 10, **characterized in that** the pigment in the heat-sensitive recording layer is a pigment selected from the list comprising kaolin and aluminum (hydr)oxide.

12. The heat-sensitive recording material as claimed in either of claims 10 and 11, **characterized in that** the amount of pigment in the heat-sensitive recording layer is in a range extending from 8 to 18 wt% (bonedry), based on the overall weight of the heat-sensitive recording layer.

13. The heat-sensitive recording material as claimed in any of claims 1 to 12, **characterized in that** the heat-sensitive recording material further includes a pigment-containing interlayer disposed between the substrate and the heat-sensitive recording layer.

Revendications

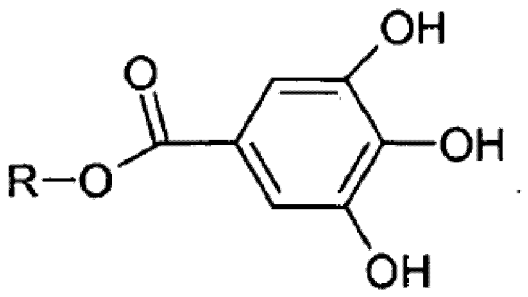
1. Matériau d'enregistrement thermosensible, comprenant :

- un substrat en feuille continue, comprenant un recto et un verso qui lui est opposé,
- au moins une couche d'enregistrement thermosensible sur au moins l'une des deux faces du substrat en feuille continue,

caractérisé en ce que la couche d'enregistrement thermosensible contient en tant qu'accepteur de couleur une combinaison constituée d'au moins

- un, deux, trois ou plus que trois (composés) accepteurs de couleur de formule (1)

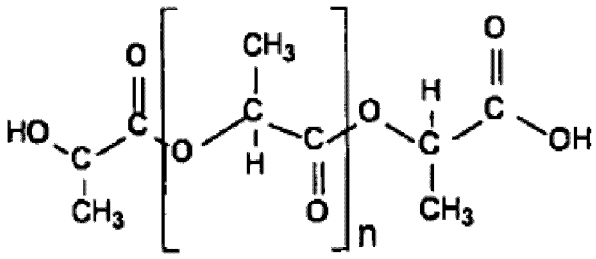
Formule (1) :



dans laquelle R est un groupe alkyle,

- et d'au moins un accepteur de couleur secondaire, contenant des oligomères de l'acide lactique, correspondant à la formule (3)

Formule (3) :



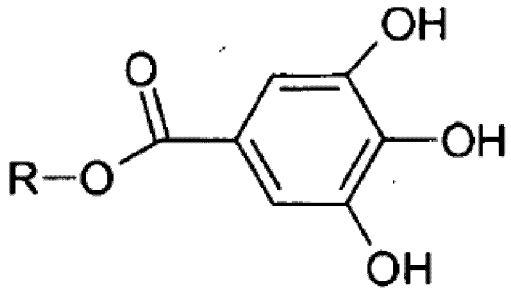
n = 4 - 50

2. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** R, dans la formule (1), est un groupe alkyle comprenant 1 à 25 atomes de carbone.

3. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible contient en tant qu'accepteur de couleur une combinaison constituée d'au moins

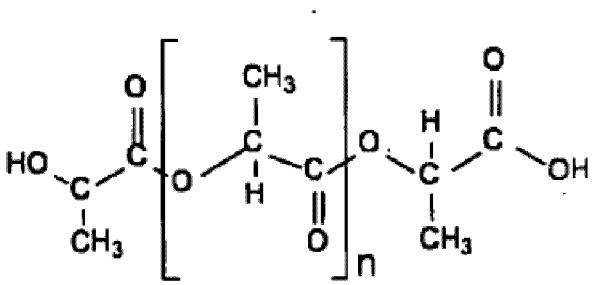
- un, deux, trois ou plus que trois (composés) accepteurs de couleur de formule (1)

Formule (1) :



dans laquelle R est un groupe alkyle,
- et d'au moins un accepteur de couleur secondaire, contenant une molécule ou formé d'une molécule constituée d'un acide n-valent et d'oligomères, regroupés n-fois autour de cet acide, de l'acide lactique, correspondant à la formule (3).

Formule (3) :



n = 4 - 50

4. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible contient en tant qu'accepteur de couleur une combinaison constituée d'au moins

- l'ester stéarylique de l'acide gallique,
- et une molécule, en tant qu'accepteur de couleur secondaire, constituée d'une molécule d'acide oxalique centrale et de deux oligomères de l'acide lactique.

5. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible contient en tant qu'accepteur de couleur une combinaison constituée d'au moins

- l'ester stéarylique de l'acide gallique,
- et une molécule en tant qu'accepteur de couleur secondaire, constituée d'une molécule d'acide citrique centrale et de trois oligomères de l'acide lactique.

6. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le rapport, en % en poids (sec absolu), des composés accepteurs de couleur correspondant à la formule (1) aux accepteurs de couleur secondaires contenant des oligomères de l'acide lactique correspondant à la formule (3), est compris dans la plage de 3,25:1 à 1:1.

7. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible comprend, en tant que précurseur de colorant, au moins une substance qui est choisie dans la liste comprenant le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-anilinofluoranne, le 3-dibutylamino-6-méthyl-7-anilinofluoranne, le 3-(N-méthyl-N-propyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluoranne, le 3-(N-éthyl-N-isoamyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluoranne, le 3-(N-méthyl-N-cyclohexyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluoranne, le 3-(N-éthyl-N-tolyl)amino-6-méthyl-7-anilinofluoranne et le 3-(N-éthyl-N-tétrahydrofuryl)amino-6-méthyl-7-anilinofluoranne.

8. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le rapport, en % en poids (sec absolu) du précurseur de colorant à base de fluoranne aux composés accepteurs de couleur correspondant à la formule (1), est compris dans la plage de 1:1,5 à 1:2,5.

9. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible contient en tant que liant une substance choisie dans la liste comprenant le poly(alcool vinylique), un copolymère éthylène-alcool vinylique ou une combinaison de poly(alcool vinylique) et d'un copolymère éthylène-alcool vinylique.

10. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible contient, outre

- la combinaison d'accepteurs de couleur,
- au moins un précurseur de colorant,
- un liant,

en plus un pigment.

11. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le pigment, dans la couche d'enregistrement thermosensible, est un pigment choisi dans la liste comprenant le kaolin et l'(hydr)oxyde d'aluminium.

12. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 10 et 11, **caractérisé en ce que** la quantité du pigment dans la couche d'enregistrement thermosensible, rapportée au poids total de la couche d'enregistrement thermosensible, est comprise dans la plage de 8 à 18 % en poids (sec absolu).

13. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement thermosensible comprend en outre une couche intermédiaire contenant un pigment, qui est disposée entre le substrat et la couche d'enregistrement thermosensible.

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 2574645 A1 **[0004]**
- US 2005282704 A1 **[0005]**
- DE 2253772 A1 **[0005]**
- US 2004258857 A1 **[0006]**
- US 2005112302 A1 **[0006]**