



(11)

EP 2 953 797 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.05.2020 Patentblatt 2020/19

(51) Int Cl.:
B41M 5/337 (2006.01) **B41M 5/42** (2006.01)
B41M 5/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14716224.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2014/100043

(22) Anmeldetag: **07.02.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/121788 (14.08.2014 Gazette 2014/33)

(54) **WÄRMEEMPFLINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL**

HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

MATÉRIAU D'ENREGISTREMENT THERMOSENSIBLE

(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

(30) Priorität: **08.02.2013 DE 102013002297**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.2015 Patentblatt 2015/51

(73) Patentinhaber: **Papierfabrik August Koehler SE 77704 Oberkirch (DE)**

(72) Erfinder:
• **KÜHNE, Lutz 77797 Ohlsbach (DE)**
• **BRASCH, Uwe 77656 Offenburg (DE)**

(74) Vertreter: **Held, Stephan Meissner Bolte Patentanwälte Rechtsanwälte Partnerschaft mbB Widenmayerstraße 47 80538 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 2 130 681 DE-T5-112007 002 203
DE-T5-112007 002 203 GB-A- 2 187 297
JP-A- H0 692 029 US-B1- 6 677 386

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 953 797 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (Thermopapier) mit einem flächigen Träger (Thermorohpapier), einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und gegebenenfalls einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht (Thermoisolationsschicht) sowie wahlweise mit weiteren Schichten. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sowie dessen Verwendung.

[0002] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der vorstehend bezeichneten Art sind beispielsweise aus der US-A-6,759,366 und der WO 2008/006474 A1 bekannt.

[0003] Die US-A-6,759,366 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches auf der Ober- und der Unterseite eines Trägersubstrates jeweils eine Thermoreaktionsschicht aufweist. Das Trägersubstrat basiert vorzugsweise auf Cellulose und ist thermisch isolierend. Dadurch wird sichergestellt, dass der beim Thermodruck generierte Wärmeimpuls größtenteils zur Entwicklung der Thermoreaktionsschicht zur Verfügung steht. Vorzugsweise ist zwischen Trägersubstrat und Thermoreaktionsschicht eine sogenannte Primerschicht ausgebildet, durch die eine bessere Haftung der Schichten und die für den Thermodruck notwendige Wärmeisolation erzielt wird.

[0004] Die WO 2008/006474 A1 offenbart ebenfalls ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht, die in einem Bindemittel eingebettete Hohlkugel-Pigmente enthält, sowie gegebenenfalls mit weiteren Schichten und/oder Oberschichten, wobei die Hohlkugel-Pigmente als Komposit-Pigment vorliegen, und wobei auf der Oberfläche eines organischen Hohlkugel-Pigments nanoskalige Pigmentteilchen haften. Das aus der WO 2008/006474 A1 bekannte Aufzeichnungsmaterial zeigt insbesondere verbesserte Isoliereigenschaften. Als Zwischenschicht wird ein Material aufgebracht, das die genannten Pigmente in einem geeigneten Bindemittel enthält. Das Bindemittel dient insbesondere dazu, die Zwischenschichten bestmöglich mit dem flächigen Träger zu verbinden und eine optimale Anbindung der nachfolgenden Schichten zu gewährleisten. Als Bindemittel kommen synthetische und/oder natürliche Polymere zum Einsatz.

[0005] Die DE 11 2007 002 203 T5 beschreibt ein thermisches Aufzeichnungsmaterial, das eine Zwischenschicht und eine thermische Aufzeichnungsschicht, die in dieser Reihenfolge auf einem Träger laminiert sind, umfasst, wobei die Zwischenschicht eine Schicht ist, die durch Auftragen einer Beschichtungsflüssigkeit, die eine quellbare Stärke und ein Pigment in dispergiertem Zustand in einem Dispergiermedium, das aus Wasser als Hauptkomponente besteht, enthält, erhalten wird, und die Zwischenschicht ein wärmeisolierendes organisches Pigment enthält, das in Form von hohlen oder becherförmigen Partikeln ist.

[0006] Bindemittel sind in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien von großer Bedeutung. Sie dienen zur Fixierung von Pigmenten und anderen Komponenten, wie Farbbildnern, Coreaktanten, Sensitizern und Gleitmitteln sowie weiteren Additiven. Auch begünstigen Bindemittel die Verbindung der verschiedenen Schichten untereinander. Als Bindemittel werden üblicherweise Stärken, Polyvinylalkohol oder synthetische Bindemittel, wie beispielsweise Styrol/Butadien-Latices und Styrol/Acrylat-Latices, eingesetzt. Bindemittel können in reiner Form direkt ein- oder zweiseitig auf das Rohpapier als Oberflächenleimung aufgetragen oder im sogenannten Sumpfbetrieb über die Papieroberfläche in das Papier eingebracht werden (Tränkung).

[0007] Die bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien weisen jedoch verschiedene Nachteile auf, so beispielsweise hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit, insbesondere bei Einsatz von synthetischen Bindemitteln. Diese nachteiligen Effekte kommen besonders bei erhöhten Temperaturen und hoher Umgebungsfeuchte zum Tragen. Ferner kann das Ablegeverhalten der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien kritisch sein, insbesondere bei Verwendung org. Hohlkugelpigmente im Thermoisolationsschicht. Schließlich sind die in bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien üblicherweise eingesetzten synthetischen Bindemittel teuer und bringen ökologische Nachteile mit sich.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, welches die Nachteile der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien behebt. Insbesondere sollen wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bereitgestellt werden, die hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit sowie des Ablegeverhaltens verbesserte Eigenschaften aufweisen. Schließlich wäre es wünschenswert, die Herstellungskosten zu senken und umweltfreundliche Materialien einzusetzen.

[0009] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 gelöst.

[0010] Das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln weist einen Quellungsgrad von kleiner als 1 auf. Der Quellungsgrad wurde wie in der DE 11 2007 002 203 T5 beschrieben ermittelt:

Der Quellungsgrad bezieht sich auf eine Volumenexpansion, wenn das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in Wasser quillt. Hierzu wird eine Probe einer wasserfreien Menge von 2 g zu 200 ml reinem Wasser gegeben, darin dispergiert und unmittelbar danach wird diese in einem gut siedenden Wasserbad für 30 Minuten erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Teil des Wassers, der verdampft wurde, wird zugesetzt und die Probe wird

erneut dispergiert und 100 ml der Dispersion werden genau in einen Messzylinder gegeben. Der Messzylinder wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und ein Präzipitat wird visuell bezüglich seiner Menge (ml) gemessen und dieser Wert wird als Quellungsgrad genommen.

[0011] Die Auswahl des Materials des flächigen Trägers ist nicht kritisch. Es ist jedoch bevorzugt, dass der flächige Träger auf Cellulosefasern basiert, ein synthetischer Papierträger, dessen Fasern insbesondere ganz oder teilweise aus Kunststofffasern bestehen, oder eine Kunststoffolie ist. Der flächige Träger wird vorzugsweise mit einem Flächengewicht von etwa 20 bis 600 g/m², insbesondere von etwa 30 bis 300 g/m² eingesetzt.

[0012] Auch an die Auswahl der Materialien der Thermoreaktionsschicht(en) sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Als Materialien kommen Farbbildner, Farbentwickler, weitere Bindemittel, Pigmente, Schmelzhilfsmittel, Alterungsschutzmittel und weitere Additive, etc. in Frage. Die Thermoreaktionsschicht enthält demnach die wesentlichen funktionalen Bestandteile, die letztendlich für die Entwicklung einer Schrift oder eines Bildes verantwortlich sind.

[0013] Bei der Auswahl des Farbbildners und des Farbentwicklers für die Thermoreaktionsschicht(en) des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials gibt es keine relevante Beschränkung. Dabei werden bevorzugt Farbbildner in Form von 2-Anilino-3-methyl-6-diethyl-amino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-di-n-butylamino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-, N-p-toluidino-amino)-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-methyl-, N-propyl-amino)-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-, N-isopentyl-amino)-fluoran und/oder 3,3-Bis-(4-dimethylamino-phenyl)-6-dimethyl-amino-phthalid vorliegen und die Farbentwickler in Form von Phenol- bzw. Harnstoffderivaten wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 4-Hydroxy-4'-iso-propoxy-diphenyl-sulfon, Bis-(3-allyl-4-hydroxy-phenyl)-sulfon, 2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-4-methyl-pentan, N-(Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyl-oxy-phenyl)-harnstoff und Zinksalzen von Derivaten der Salicylsäure verwendet. Wie erwähnt, können in der (den) Thermoreaktionsschicht(en) noch verschiedene andere die Eigenschaften begünstigende Substanzen bzw. Hilfsmittel enthalten sein. Dabei kann es sich beispielsweise um sensitivierende Schmelzhilfsmittel, Gleitmittel, Rheologiehilfsmittel, fluoreszierende Substanzen und dergleichen handeln.

[0014] Die sensitivierenden Schmelzhilfsmittel liegen z.B. vor in Form von 2-Benzoyloxynaphthalin (BON), p-Benzylbiphenyl (PBBP), Oxalsäure-dibenzylester, Oxalsäure-di-(p-methylbenzyl)-ester, 1,2-Bis-(phenoxy-methyl)-benzol, 4-(4-Tolyloxy)-biphenyl, Ethylenglykol-diphenylether, Ethylen-glykol-m-tolyether und 1,2-Bis-(3,4-dimethylphenyl)-ethan und die Gleitmittel in Form von Fettsäureamiden, wie z. B. Stearinsäureamid, Fettsäurealkanolamiden, wie z. B. Stearinsäuremethanolamid, Ethylen-bis-alkanoylamiden, wie z. B. Ethylen-bisstearylamid, synthetischen Wachsen, wie z. B. Paraffinwaxse verschiedener Schmelzpunkte, Esterwachsen unterschiedlicher Molekulargewichte, Ethylenwachsen, Propylenwachsen unterschiedlicher Härten oder auch natürlichen Wachsen, wie z. B. Carnaubawachs und/oder Fettsäure-Metallseifen, wie z. B. Zinkstearat, Calciumstearat oder auch Behenatsalze, die Rheologiehilfsmittel in Form von wasserlöslichen Hydrokolloiden, wie z.B. Stärken, Stärkederivaten, Natriumalginaten, Polyvinylalkoholen, Methylcellulosen, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylmethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Poly(meth)-acrylaten, die optischen Aufheller in Form von Weißtönern z. B. aus den Substanzgruppen Diaminostilben-disulfonsäure, Distyrylbiphenyle, Benzoxazolderivate, die fluoreszierenden Substanzen in Form von Tageslichtleuchtpigmenten unterschiedlicher Farbtöne oder fluoreszierenden Fasern, die Alterungsschutzmittel in Form von sterisch gehinderten Phenolen, wie z.B. 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexyl-phenyl)-butan, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,1'-Bis-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan und 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

[0015] Bevorzugt wird/werden die Thermoreaktionsschicht(en) mit einem Flächengewicht von etwa 1 bis 8 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 6 g/m² eingesetzt.

[0016] Auch als Zwischenschicht(en) kann (können) (eine) übliche Zwischenschicht(en) herangezogen werden. Die Zwischenschicht erhöht die Bildqualität, verhindert die Wärmeleitung in das Rohpapier und unterstützt die Funktion und Sensitivitätseigenschaften der Thermoreaktionsschicht. Insbesondere trägt sie auch zu einer ausreichenden Fixierung der schmelzbaren Komponenten im Schreibvorgang bei und gewährleistet damit eine gute Lauffähigkeit im Thermodrucker.

[0017] Geeignete Materialien der Zwischenschicht(en) sind solche, die das Anhaften der Thermoreaktionsschicht am flächigen Träger erlauben bzw. zum Schutz oder zur Isolation der Thermoreaktionsschicht dienen. Als übliche Materialien kommen, neben gegebenenfalls dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln, weitere Bindemittel, Pigmente, Rheologiehilfsmittel, Dispergiermittel, optische Aufheller und Tenside zum Einsatz. Vorzugsweise liegen die Bindemittel in Form synthetischer und/oder natürlicher Polymere vor. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise um organische Hohlkugelpigmente oder anorganische Pigmente, wie beispielsweise kalziniertes Kaolin. Es können auch Gemische dieser Pigmente, aber auch CaCO₃ oder Ca-Silikate oder andere eingesetzt werden.

[0018] Bevorzugt wird die jeweilige Zwischenschicht mit einem Flächengewicht von etwa 1 bis 14 g/m² und insbesondere von etwa 2 bis 9 g/m² eingesetzt.

[0019] Falls gewünscht, können weitere Schichten zum Einsatz kommen. So kann beispielsweise eine äußere Schicht (topcoat) aufgebracht werden, die die Funktion einer Schutzschicht hat. Eine solche besteht vorteilhafterweise aus filmbildenden Polymeren, wie Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Polyacrylaten und Polyurethanen, in die noch Pigmente eingebracht sein können, wobei es zweckmäßig ist, das filmbildende Polymer zu vernetzen. Die

Funktion der Schutzschicht ist besonders dann günstig, wenn das filmbildende Polymer weitgehend vernetzt ist. Das Vernetzen findet im Allgemeinen durch Einbindung von die Vernetzung begünstigenden Mitteln, während des Trocknens der bei der Ausbildung der Schutzschicht herangezogenen Streichmasse, statt. Auch auf der Rückseite kann eine weitere Schicht vorliegen (backcoat), die zusätzlichen Schutz, beispielsweise beim Bedrucken, Laminieren etc., bringt.

[0020] Der Kern der Erfindung liegt darin, dass in mindestens der/den Thermoreaktionsschicht(en) und/oder der/den Zwischenschicht(en), und besonders bevorzugt in der/den Zwischenschicht(en), ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird.

[0021] Ein derartiges Material ist beispielsweise aus der US-B1-6,677,386 und der WO 2008/022127 bekannt.

[0022] Das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln wird gemäß dem in der US-B1-6,677,386 beschriebenen Verfahren hergestellt, wonach ein biopolymeres Material, wie beispielsweise Stärke, enthaltend Amylose und Amylopektin oder beides, mit einem Plastifizierungsmittel vermischt wird. Diese Mischung wird unter Einwirkung starker Scherkräfte unter Plastifizierung des biopolymeren Materials und Bildung einer thermoplastischen Schmelzphase vermischt, bevorzugt in einem gleichläufigen, vollständig ineinandergreifenden Doppelschneckenextruder, wodurch die kristalline Struktur des biopolymeren Materials verloren geht. Um die Nanopartikel zu vernetzen, wird während des

[0023] Mischvorgangs ein Vernetzungsmittel zugegeben. Die Nanopartikel verlassen den Extruder als Strang, der zu einem feinen Pulver gemahlen wird. Im Pulver liegen die Nanopartikel agglomeriert vor und können in einem wässrigen Medium dispergiert werden.

[0024] Bei dem biopolymeren Material kann es sich um Stärke oder andere Polysaccharide handeln, wie Cellulose und Pflanzengummis, sowie Proteine (z. B. Gelatine, Molkeprotein). Das biopolymere Material kann zuvor modifiziert werden, z. B. mit kationischen Gruppen, mit Carboxymethyl-Gruppen, durch Acylierung, Phosphorylierung, Hydroxyalkylierung, Oxidation oder ähnlichem. Stärken, Stärkederivate und Mischungen von anderen Polymeren, die mindestens 50% Stärke enthalten, sind bevorzugt. Die Stärke, entweder als Einzelkomponente oder in einer Mischung mit anderen Polymeren, und die Stärkederivate weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von mindestens 10.000 g/mol auf, und sind kein Dextran oder Dextrin. Besonders bevorzugt sind Wachsstärken, wie beispielsweise Wachsmaisstärke.

[0025] Das biopolymere Material hat bei Verfahrensbeginn bevorzugt ein Trockengewicht von mindestens etwa 50 Gew.-%. Das Verfahren wird bevorzugt bei mindestens etwa 40°C durchgeführt, aber unterhalb der Zersetzungstemperatur des biopolymeren Materials, beispielsweise bei etwa 200°C.

[0026] Die Scherkräfte können derart sein, dass 100 J spezifische mechanische Energie pro g biopolymeres Material einwirken. Abhängig von der eingesetzten Apparatur kann die Mindestenergie höher sein; auch dann, wenn nicht gelatiniertes Material eingesetzt wird, kann die spezifische mechanische Energie höher sein, z. B. mindestens etwa 250 J/g, bevorzugt mindestens etwa 500 J/g.

[0027] Bei dem Plastifizierungsmittel kann es sich um Wasser oder ein Polyol (beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyglykole, Glycerol, Zuckeralkohole, Harnstoff, Zitronensäureester, etc.) handeln. Die Gesamtmenge an Plastifizierungsmittel liegt bevorzugt zwischen etwa 15 und 50%. Ein Gleitmittel, wie Lecithin, andere Phospholipide oder Monoglyceride können, falls gewünscht, zugegeben werden, beispielsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-%. Eine Säure, bevorzugt eine feste oder halbfeste organische Säure, wie Maleinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Glukonsäure oder ein Kohlenhydrat-abbauendes Enzym, wie Amylase, kann in einer Menge von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das biopolymere Material, vorhanden sein. Die Säure oder das Enzym helfen bei der geringfügigen Depolymerisierung, die bei der Herstellung von Nanopartikeln definierter Größe vorteilhaft ist.

[0028] Die Vernetzung ist bevorzugt reversibel, wobei diese teilweise oder vollständig nach der mechanischen Verarbeitung aufgehoben werden kann. Geeignete reversible Vernetzungsmittel beinhalten vorzugsweise solche, die chemische Bindungen bei niedriger Wasserkonzentration bilden und in Gegenwart einer höheren Wasserkonzentration wieder dissoziieren oder hydrolysieren. Diese Art der Vernetzung führt zu einer temporär hohen Viskosität während des Verfahrens gefolgt von einer niedrigeren Viskosität nach Abschluß des Verfahrens. Beispiele für reversible Vernetzungsmittel sind Dialdehyde und Polyaldehyde, Säureanhydride und gemischte Anhydride und dergleichen (z. B. Succinat und Essigsäureanhydrid). Geeignete Dialdehyde und Polyaldehyde sind Glutaraldehyd, Glyoxal, Periodat-oxidierte Kohlenwasserstoffe und dergleichen. Glyoxal ist ein besonders geeignetes Vernetzungsmittel.

[0029] Die Vernetzungsmittel können allein oder als Mischung aus reversiblen und nichtreversiblen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden. Konventionelle Vernetzungsmittel, wie Epichlorhydrin und andere Epoxide, Triphosphate, Divinylsulphon können als nicht-reversible Vernetzungsmittel für biopolymeres Material auf Basis von Polysacchariden eingesetzt werden. Dialdehyde, Thiol-Reagenzien und dergleichen können für Biopolymere auf Proteinbasis verwendet werden. Die Vernetzung kann säure- oder basenkatalysiert stattfinden. Die Menge an Vernetzungsmittel kann zwischen etwa 0,1 und 10 Gew.-%, in Bezug auf das biopolymere Material, liegen. Das Vernetzungsmittel kann schon zu Beginn der mechanischen Umsetzung vorliegen, aber im Falle eines nicht vorgelatinierten biopolymeren Materials, wie beispielsweise granularer Stärke, ist es bevorzugt, dass das Vernetzungsmittel später zugegeben wird, beispielsweise während der mechanischen Umsetzung.

[0030] Das mechanisch behandelte, vernetzte biopolymere Material wird dann vorzugsweise in die Form eines Latex gebracht, indem es in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert wird, üblicherweise in Wasser und/oder einem anderen

hydroxyllischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohol, bei einer Konzentration zwischen etwa 4 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen etwa 10 und 40 Gew.-%. Vor der Dispergierung kann ein kryogener Mahlvorgang durchgeführt werden, aber Rühren bei leicht erhöhter Temperatur kann ebenso zielführend sein. Diese Verarbeitung führt zu einem Gel, das entweder spontan oder nach Induktion durch Wasseradsorption die Form eines Latex annimmt. Dieses Viskositätsverhalten kann für die Anwendung der Partikel genutzt werden, wie beispielsweise verbessertes Mischverhalten. Falls gewünscht, kann das dispergierte biopolymere Material weiter vernetzt werden, mit denselben oder anderen Vernetzungsmitteln. Das Extrudat ist dadurch gekennzeichnet, dass es in einem wässrigen Lösungsmittel aufquellt, beispielsweise in Wasser oder einer Mischung, die mindestens etwa 50% Wasser zusammen mit einem in Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie einem Alkohol, enthält, und nach einem Viskositätsabfall eine Dispersion von Nanopartikeln bildet.

[0031] Als vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln können auch Konjugate derselben eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um das vorstehend geschilderte vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln, die chemisch oder physikalisch mit einem weiteren Additiv verbunden sind. Als Additive kommen beispielsweise Titan-dioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumtrihydrat, Natrium-Aluminiumphosphat, Aluminiumphosphat, Natrium-Aluminium-Magnesiumsilikat, Flugasche, Zeolithe, Natrium-Aluminiumsilikat, Talgtonminerale, delaminierte Tonerde, calcinierte Kaolin-Tonerde, Montmorylonit-Tonerde, Nano-Tonerde, Silica-Partikel, Zinkoxid, Calciumcarbonat, optische Aufheller, Biocide, Stabilisatoren, etc. sowie Kombinationen davon in Frage. Derartige Konjugate sind beispielsweise in der WO 2010/065750 A1 beschrieben.

[0032] Wie erwähnt, wird das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in der/den Thermoreaktionsschicht/en und/oder der/den Zwischenschicht(en), eingesetzt. Besonders bevorzugt ist dessen Einsatz in der/den Zwischenschicht(en), da durch die verbliebene Strichporosität eine Steigerung der Isolation erzielt und damit die thermische Reaktionsempfindlichkeit verbessert werden könnte. Hinzu kommt, dass dadurch die Absorption schmelzbarer Komponenten im Schreibvorgang begünstigt wird, was insbesondere bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien ohne topcoat vorteilhaft bezüglich des Ablegeverhaltens auf der Thermoleiste ist.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln um Stärke, ein Stärkederivat oder ein Polymergemisch mit mindestens etwa 50 Gew.-% Stärke oder Stärkederivat, wobei Stärke und Stärkederivate besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt ist Stärke, insbesondere eine vernetzte Stärke, die nicht anderweitig modifiziert wurde.

[0034] Die durchschnittliche mittlere Partikelgröße der Nanopartikel liegt vorzugsweise zwischen etwa 10 nm und 600 nm, besonders bevorzugt zwischen etwa 40 nm und 400 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen etwa 40 nm und 200 nm. Als vernetztes biopolymeres Material können beispielsweise Ecosphere 2240 Biolatex Binder, Ecosphere 92240, 92273, X282 Biolatex Binder und Ecosphere 2202 (alle erhältlich von EcoSynthetix Inc.) eingesetzt werden.

[0035] Das biopolymere Material in Form von Nanopartikeln liegt in der (den) jeweiligen Schicht(en) vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 2 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse der jeweiligen Schicht, vor. Zu niedrige Mengen haben den Nachteil, dass die Anbindung der benachbarten Schichten nicht zufriedenstellend ist.

[0036] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat der flächige Träger ein Flächengewicht von etwa 20 bis 600 g/m², insbesondere von etwa 30 bis 300 g/m², die jeweilige(n) Zwischenschicht(en) ein Flächengewicht von etwa 1 bis 14 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 9 g/m² und/oder die Thermoreaktionsschicht(en) ein Flächengewicht von etwa 1 bis 8 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 6 g/m².

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt auch in der bzw. den Schichten, in der bzw. in denen sich das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln befindet, mindestens ein weiteres Bindemittel vor. Dies hat den Vorteil, dass durch die Kombination verschiedener Bindemittel und ihrer Charakteristika das gewünschte Ergebnis den Anforderungen an das jeweilige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial, insbesondere in Bezug auf optische Erscheinung, Isolationsverhalten und/oder weitere spezifische Merkmale, weiter angepasst werden kann. Das mindestens eine weitere Bindemittel liegt bevorzugt in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% in der jeweiligen Schicht vor.

[0038] Bei der Auswahl des mindestens einen weiteren Bindemittels ist die Erfindung im Wesentlichen frei, sofern dadurch die Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nicht beeinträchtigt werden. Bevorzugt ist mindestens ein weiteres Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylcellulosen, Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Acrylamid/(Meth)acrylat-Copolymeren und/oder Acrylamid/Acrylat/Methacrylat-Terpolymeren. Derartige Materialien führen zu einer Beschichtung, die wasserlöslich ist. Andererseits gibt es auch solche, die zu einer wasserunlöslichen Struktur führen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Latices, wie Polymethacrylatester, Styrol/Acrylatester-Copolymere, Styrol/Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat/Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril/Butadien-Copolymere und dergleichen. Es liegt im fachmännischen Erwägen, hier im Einzelfall ein besonders geeignetes Bindemittel oder Bindemittelgemisch heranzuziehen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Polyvinylalkohol.

[0039] Das mindestens eine weitere Bindemittel kann in allen Schichten, bevorzugt in der/den Thermoreaktionsschicht(en) und/oder der/den Zwischenschicht(en) vorliegen, wobei dessen Einsatz in der/den Zwischenschicht(en) besonders bevorzugt ist, da hierdurch die gewünschten Eigenschaften besonders verbessert werden können.

[0040] Unter einem weiteren Bindemittel wird hier ein Bindemittel verstanden, das zusätzlich zu dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln in der bzw. den Schichten, in der bzw. denen das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln vorliegt, eingesetzt wird. Es ist selbstverständlich, dass in denjenigen Schichten, in denen das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln nicht zum Einsatz kommt, ein oder mehrere übliche Bindemittel vorliegen können.

[0041] D. h. in dem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial können ein oder mehrere übliche Bindemittel vollständig oder teilweise durch ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln ersetzt sein. Dies gilt für alle Schichten.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial um ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten, wobei als Bindemittel in mindestens einer der Schichten ein biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird.

[0043] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial einen flächigen Träger, eine Thermoreaktionsschicht sowie eine zwischen dem flächigen Träger und der Thermoreaktionsschicht ausgebildete Zwischenschicht, wobei in der Zwischenschicht neben dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln unter anderem mindestens ein Pigment, vorzugsweise mindestens ein Hohlkugelpigment, und mindestens ein Co-Bindemittel, vorzugsweise Polyvinylalkohol, Latex oder Stärke (hierbei handelt es sich um eine andere Stärke als die Stärke die als vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt werden kann, beispielsweise um natürliche enzymatisch oder oxidativ abgebaute Stärken, Stärkeester oder Stärkeether), besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, vorliegen. Anstelle eines Hohlkugelpigments kann auch ein anorganisches Pigment oder eine Abmischung aus beiden eingesetzt werden. Besonders geeignete Hohlkugelpigmente sind Styrol/Acrylat-Copolymere. Das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln liegt hierbei vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, das Pigment(gemisch) vorzugsweise in einer Menge von etwa 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 60 bis 90 Gew.-%, und das Co-Bindemittel vorzugsweise in einer Menge von etwa 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 1 bis 9 Gew.-%, vor.

[0044] Das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln ist erhältlich mittels eines Verfahrens bei dem ein biopolymeres Material unter Einsatz von Scherkräften und in Anwesenheit eines Vernetzungsmittels plastifiziert und gegebenenfalls anschließend in einem hydroxylierten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, dispergiert wird.

[0045] Dem Fachmann stehen vielfältige Verfahren zur Verfügung, um das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung herzustellen. So können beispielsweise On-line in der Papiermaschine beide Seiten des Trägersubstrats gleichzeitig mit der Streichmasse zur Ausbildung der Zwischenschichten versehen werden. Auch ist es möglich, zunächst die eine und dann die andere Seite des Trägersubstrats mit Zwischenschichten zu versehen. Das jeweilige Auftragsverfahren unterliegt also keinen Einschränkungen und kann in üblicher Weise vorgenommen werden. Gleiches gilt auch für die Ausbildung der Thermoreaktionsschicht, bei der eine wässrige Dispersion, die die notwendigen und begünstigenden Bestandteile enthält, in üblicher Weise aufgetragen und getrocknet wird. Der Fachmann benötigt demzufolge keine weiteren technischen Anweisungen.

[0046] Ferner offenbart wird ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend geschilderten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln, vorzugsweise als Pulver, besonders bevorzugt direkt im Farbansatz, eingesetzt wird.

[0047] Dies hat den Vorteil, dass gegenüber herkömmlichen Kochstärken, größere Mengen an dem biopolymeren Material eingesetzt und dass höhere Streichfarbenfeststoffgehalte bereit gestellt werden können, ohne dass hierdurch die rheologischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

[0048] Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kann in vielen Bereichen eingesetzt werden, beispielsweise als Papier für den Faxdruck, den Druck von Kassenbons oder Quittungen, Parkscheinen, Eintritts- und Fahrkarten, medizinischen Untersuchungsprotokollen und Barcodeetiketten.

[0049] Die Erkenntnisse bzw. Vorteile, die mit der vorliegenden Erfindung verbunden sind, lassen sich im Wesentlichen wie folgt zusammenfassen:

Bindemittel bzw. vermutlich besonders deren niedermolekulare Begleitstoffe aus allen Schichten, können die Alterungsbeständigkeit beeinträchtigen. Diese negativen Effekte nehmen mit zunehmender Lagerdauer des Papiers bei erhöhten Temperaturen sowie erhöhter Umgebungsfeuchte, wie dies beispielsweise in den Tropen der Fall ist, zu. Hierbei spielen wahrscheinlich Migrationsvorgänge, insbesondere der niedermolekularen Begleitstoffe eine Rolle. Besonders der Einsatz synthetischer Latices hat einen negativen Einfluss auf die Schreibleistung und die Schriftbeständigkeit.

[0050] Die vorliegende Erfindung, insbesondere der Einsatz eines vernetzten biopolymeren Materials in Form von Nanopartikeln, führt zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, dessen Alterungsbeständigkeit deutlich ver-

bessert ist. Die Alterungsbeständigkeit betrifft sowohl die Alterung vor Beschriftung, d.h. die Alterung des nicht bedruckten Thermopapiers, wie auch die Alterung nach Beschriftung, also die Alterung des Thermodrucks. Ebenso ist die Hintergrundweiße des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach Alterung sehr günstig.

[0051] Deutlich positive Effekte zeigt das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial auch hinsichtlich des sogenannten Ablegeverhaltens auf der Thermoleiste. Hierbei handelt es sich um ein wichtiges Eigenschaftsmerkmal von Thermopapieren, welches den Grad der Verschmutzung einer Thermoleiste im Anwendungsfall wiedergibt. Bei Erwärmung eines Thermopapiers im Thermodrucker kommt es zu einem Schmelzvorgang, wobei die sich bildende Schmelze zu Ablagerungen auf der Thermoleiste des Druckers führen kann. Hierbei ist es von entscheidender Bedeutung, ob die Thermoschmelze in ausreichendem Maß in den Thermofunktionsschichten fixiert wird. Eine zentrale Rolle nimmt hierbei die Aufnahmefähigkeit der Zwischenschicht ein, wobei eine poröse Strichstruktur sehr hilfreich ist. Der Einsatz eines vernetzten biopolymeren Materials in Form von Nanopartikeln in der Zwischenschicht führt zu einer solchen Strichporosität, wodurch eine verminderte Verschmutzungsneigung des Thermodruckkopfs erreicht werden kann, insbesondere bei Einsatz eines wenig absorptiven Hohlkugelpigments als Pigment in der Zwischenschicht.

[0052] Schließlich ist das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kostengünstiger herzustellen und der Einsatz von synthetischen Bindemitteln, die aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden müssen, kann vermindert werden.

[0053] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von nicht beschränkten Beispielen im Detail erläutert.

Beispiele

Herstellung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien:

[0054] Eine Zwischenschicht-Rezeptur gemäß Tabelle 1 (Rezeptur 1) beziehungsweise eine Zwischenschicht-Rezeptur nach Tabelle 2 (Rezeptur 2) wurde mit einem Trockenaufrag von etwa 3 g/m² mittels Rakel auf einen üblichen flächigen Träger (Thermorohpapier) mit einem jeweiligen Flächengewicht von 44 g/m² aufgebracht und getrocknet.

[0055] Anschließend wurden die so hergestellten Papiersubstrate mit einer Thermo-Streichmasse gemäß Tabelle 3 (Rezeptur 3) beschichtet. Der Strichaufrag betrug etwa 4,5 g/m² (otro) mittels Rakel. Die dort genannte Beschichtungsdispersion A wurde durch Mahlen von 30 Gew.-Teilen 2-Anilino-3-methyl-6-di-n-butylamino-fluoran mit 55 Gew.-Teilen einer 15% wässrigen Polyvinylalkohollösung in einer Kugelmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgröße von 1,5 µm hergestellt. Die Beschichtungsdispersion B wurde durch Mahlen von 65 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan zusammen mit 35 Gew.-Teilen Benzyl-Naphthyl-Ether 75 Gew.-Teilen einer 15%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung und 90 Gew.-Teilen Wasser in einer Mühle auf eine durchschnittliche Partikelgröße von 1,5 µm hergestellt.

Tabelle 1

Rezeptur 1	TG	Nassmasse 100%	Ofentrocken (otro)
Komponente	%	g	g
Wasser		5,50	---
Ropaque HP-1055 * ¹	27	71,08	19,19
Styron-Latex* ²	48	14,66	7,04
PV-OH * ³	20	8,58	1,72
Rheologiehilfsmittel * ⁴	31	0,18	0,06
		100,00	28,00
pH-Wert = 8,2; Brookfield Viskosität (100 U/min; Spindel 3; 20°C) = 380 mPas			
* ¹ Hohlkugelpigment Fa. Dow (Styrol/Acrylat-Copolymer)			
* ² Bindemittel vom Typ Styrol/Butadien-Latex (Fa. Styron)			
* ³ Polyvinylalkohol niedrigviskos, hochverseift (Fa. Kuraray)			
* ⁴ Rheocoat-Typ der Fa. Coatex (Acrylatcopolymer)			

Tabelle 2

Rezeptur 2	TG	Nassmasse 100%	Ofentrocken (otro)
Komponente	%	g	g
Wasser		13,73	---
Ropaque HP-1055 *1	27	70,43	19,02
Ecosphere 2240	95	7,35	6,98
PV-OH *3	20	8,49	1,70
		100,00	27,70
<p>pH-Wert = 8,8; Brookfield Viskosität (100 U/min; Spindel 4; 20°C) = 1400 mPas *1 Hohlkugelpigment Fa. Dow (Styrol/Acrylat-Copolymer) *2 vernetzte Stärke, EcoSphere®-Qualität (Fa. Ecosynthetix) *3 Polyvinylalkohol niedrigviskos, hochverseift (Fa. Kuraray)</p>			

Tabelle 3

Rezeptur 3	Nassmasse 100%	Ofentrocken (otro)
Komponente	g	g
Wasser	12,35	---
PVA hochviskos, hochverseift (10%)	10,44	1,04
Leukophor UO (31,3%)*1	0,22	0,07
PCC-Slurry (55%)*2	28,92	15,91
Dispersion B	25,52	10,72
Stearinsäureamid-Dispersion*3	11,12	2,78
Zn-Stearat-Dispersion*3	4,84	1,45
Dispersion A	5,92	2,66
Rheologiehilfsmittel (25%)*4	0,67	0,16
	100,00	34,8
<p>pH-Wert: 8,3; Brookfield-Viskosität (100 U/min, Spindel 3, 20°C) = 480 mPas; Oberflächenspannung (statische Ringmethode nach Du Noüy) 48 mN/m; Trockengehalt etwa 35 Gew.-% *1 optischer Aufheller (anionisches Stilben-Derivat) (Fa. Clariant) *2 d₅₀: 1,0 µ, Calcit-Typ, *3 Fa. Chukyo *4 Sterocoll-Typ (Fa. BASF) (Copolymerisat von Acrylsäureestern und Carbonsäuren)</p>		

Alterung nach Beschriftung

[0056] Die so erhaltenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurden einem Alterungstest (Alterung nach Beschriftung) bei zwei definierten Klimata über einen Zeitraum von mehreren Wochen unterworfen. Die Bildbeständigkeit wurde wöchentlich bestimmt.

[0057] Hierzu wurde auf einem Thermodrucker ein Schriftbild generiert und dessen optische Dichte vor Alterung bestimmt. Danach wurde das Material freihängend in unterschiedlichen Klimata über einen bestimmten Zeitraum gealtert. Klimata waren Trockenwärme (50°C) und Feuchtwärme (40°C / 80% r.F.) jeweils über eine Zeitspanne von 1, 2, 4, 6 und 9 Wochen. Nach Alterung wurde die verbliebene optische Dichte gemessen und der Abfall der Bildbeständigkeit in % bestimmt: $(OD_{nach}/OD_{vor}-1)*100$. Desweiteren wurde die Hintergrundweiße der jeweiligen Papierproben nach Alterung bestimmt. Die Weißmessung erfolgte von der Oberseite mit einem Elrepho 3000 Reflexionsphotometer (Fa. Datacolor). Bestimmt wurde hierbei der Weißgrad mit Filter R 457 (ISO 2470) ohne UV-Filter.

[0058] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Bildbeständigkeit nach Alterung	TestDauer	% -Abfall der opt. Dichte nach x Wochen Alterung				Hintergrundweiße % nach x Wochen Alterung	
		0,25 mJ/dot		0,45 mJ/dot			
Zwischenschicht nach:		50°C	40°C/80% r.F.	50°C	40°C/80% r.F.	50°C	40°C/ 80% r.F.
Rezeptur 1	1Wo.	-24,1	-25,5	-1,6	-3,9	77,2	81,3
	2Wo.	-28,4	-36,4	-6,6	-6,3	74,3	76,4
	4Wo.	-40,5	-42,7	-18,0	-11,8	72,2	72,2
	6Wo.	-46,6	-50,9	-27,0	-18,1	68,5	70,3
	9Wo.	-49,1	-56,4	-31,1	-19,7	67,3	69,5
Rezeptur 2	1Wo.	-17,6	-21,8	1,7	2,5	78,0	82,6
	2Wo.	-21,6	-22,8	-0,8	-0,8	76,5	82,7
	4Wo.	-28,4	-28,7	-6,8	-0,8	75,3	81,7
	6Wo.	-30,4	-39,6	-12,7	-5,8	71,6	80,4
	9Wo.	-35,3	-38,6	-14,4	-6,6	72,3	80,9

[0059] Die Ergebnisse zeigen ein stabileres Alterungsverhalten des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei Verwendung der Rezeptur 2 im Vergleich zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial bei Verwendung der Rezeptur 1. Die erhöhte Stabilität des Hintergrunds ist besonders bei längerer Lagerungsdauer zu sehen. Dieser Trend zeigt sich besonders verstärkt unter feuchtwarmen Klimabedingungen.

Ablegeverhalten:

[0060] Die Prüfung des Ablegeverhaltens erfolgte auf zwei marktüblichen Thermodruckern (Epson TM-T88II und Mettler-Waage Type L2-RT) und wurde nach visueller Begutachtung mit Noten von 0 bis 3 bewertet:

Tabelle 5 zeigt die Bewertung des Ablegens auf der Thermoleiste:

Tabelle 5

Bemerkung	Drucker A	Drucker B
Rezeptur 1	2 -3	2-3
Rezeptur 2	0,5-1	0,5-1
0=keine Ablagerungen, 1=leicht/erkennbar, 2=mittel, 3=stark		

[0061] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit der Rezeptur 2 zeigte ein signifikant besseres Ablegeverhalten als das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit der Rezeptur 1.

Alterung vor Beschriftung:

[0062] Zur Bestimmung der Lagerstabilität, d. h. der Stabilität eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials vor Beschriftung, wurde ein übliches Thermopapier mit seiner Thermoreaktionsschicht (Referenzpapier) in Kontakt mit einer reinen Bindemittelschicht gebracht, welches auf ein Rohpapier aufgetragen wurde (Konterpapier). Bei dem Referenzpapier handelte es sich um ein Standard POS-Papier (erhältlich von der Papierfabrik August Koehler SE). Das zu untersuchende Bindemittel wurde als Lösung bzw. als Dispersion bereitgestellt. Die Bindemittel-Lösung bzw. Dispersion wurde auf ein Thermorohpapier mittels Rakel aufgebracht und getrocknet. Das Auftragsgewicht lag im Bereich von 2 bis 3 g/m² (trocken). Das Papier wurde dann bei 35°C/75% r.F. zwischen Plexiglasplatten bei einem definierten Druck

EP 2 953 797 B1

von 7kg gelagert. Nach definierten Zeitabständen von 4, 8, 12 16, 20, 28 Wochen wurde jeweils ein Muster entnommen und auf einem Thermodrucker bedruckt, um die verbliebene Schreibleistung zu bestimmen. Hierzu wurde die optische Dichte vor bzw. nach Alterung des Papiers gemessen und die Schreibleistung $[(OD^{nach}/OD^{vor}) \cdot 100]$ bestimmt. Diese Testmethodik zielt auf den Einfluss des Bindemittels auf die Alterung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ab. Die Ergebnisse können Tabelle 6 entnommen werden. Es ist ersichtlich, dass das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial unter Verwendung eines vernetzten biopolymeren Materials in Form von Nanopartikeln (Nr. 2) eine deutlich verbesserte Lagerstabilität im Vergleich zu wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit bekannten Bindemitteln aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 6

Nr.	Alterung vor Beschriftung	Schreibleistung [%]								Schreibleistung [%]							
		0,25 mJ/dot; 35°C/75% r.F.								0,45 mJ/dot; 35°C/75% r.F.							
		4 Wo.	8 Wo.	12 Wo.	16 Wo.	20 Wo.	28 Wo.	4 Wo.	8 Wo.	12 Wo.	16 Wo.	20 Wo.	28 Wo.	4 Wo.	8 Wo.	12 Wo.	20 Wo.
1	Referenz ohne Kontakt zum Konterpapier	97,0	92,9	99,0	93,9	92,9	93,9	97,7	97,7	100,8	95,5	99,2	98,5	97,7	97,7	100,8	99,2
2	Referenzpapier im Kontakt zu Ecosphere 2240	97,0	91,9	99,0	89,9	90,9	93,9	99,2	94,7	99,2	94,0	92,5	92,5	91,7	88,0	80,5	77,4
3	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 1	89,8	80,8	80,8	76,8	70,7	62,6	91,7	88,0	80,5	79,7	77,4	56,4	91,7	88,0	80,5	77,4
4	Referenzpapier im Kontakt zu SA-Latex 1	81,8	66,7	72,7	50,5	39,4	40,4	88,0	68,4	75,2	49,6	42,1	37,6	88,0	68,4	75,2	49,6
5	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 2	87,6	84,3	75,2	66,9	70,3	-	95,0	90,7	84,9	77,0	69,8	-	95,0	90,7	84,9	77,0
6	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 3	90,9	79,3	76,9	71,9	57,9	-	97,1	89,2	80,6	79,9	61,9	-	97,1	89,2	80,6	79,9
7	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 4	86,0	81,0	81,0	70,3	73,6	-	95,0	90,7	87,8	77,7	79,9	-	95,0	90,7	87,8	77,7
8	Referenzpapier im Kontakt zu SA-Latex 2	67,8	44,6	28,1	29,8	21,5	-	66,9	38,9	34,5	25,2	23,7	-	66,9	38,9	34,5	25,2
9	Referenzpapier im Kontakt zu PV-OH	92,9	86,9	88,9	79,8	77,8	74,7	97,7	87,2	91,9	85,0	75,2	77,4	97,7	87,2	91,9	85,0

SB-Latex 1 = XZ34946.01 Styrol-Butadien Copolymer (Fa. Styron)
 SB-Latex 2 = Synthomer 76M10 (Fa. Synthomer)
 SB-Latex 3 = Litex PX9366 (Fa. Polymer Latex)
 SB-Latex 4 = XZ9182.00 (Fa. Styron)
 SA-Latex 1 = Makrovil SE348 (Fa. Indulor)
 SA-Latex 2 = DAL 7294 (Fa. Styron)
 PV-OH = Polyvinylalkohol niedrigviskos, hochverseift (Fa. Kuraray)
 Ecosphere 2240 = vernetzte Stärke, EcoSphere®-Qualität (Fa. Ecosynthetix)

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht sowie wahlweise weiteren Schichten, wobei als Bindemittel ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird und wobei das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln erhältlich ist mittels eines Verfahrens bei dem ein biopolymeres Material unter Einsatz von Scherkräften und in Anwesenheit eines Vernetzungsmittels plastifiziert und anschließend in einem hydroxyllischen Lösungsmittel dispergiert wird, wobei das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in der/den Thermoreaktionsschicht(en) und/oder der/den Zwischenschicht(en) eingesetzt wird und wobei das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln einen Quellungsgrad von kleiner als 1 aufweist, wobei das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln eine Stärke, ein Stärkederivat oder ein Polymergemisch mit mindestens 50 Gew.-% Stärke oder Stärkederivat ist, wobei sich der Quellungsgrad auf eine Volumenexpansion bezieht, wenn das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in Wasser quillt, wobei zu dessen Bestimmung eine Probe einer wasserfreien Menge von 2 g zu 200 ml reinem Wasser gegeben wird, darin dispergiert wird und unmittelbar danach in einem gut siedenden Wasserbad für 30 Minuten erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt wird und der Teil des Wassers, der verdampft wurde, zugesetzt wird und die Probe erneut dispergiert wird und 100 ml der Dispersion in einen Messzylinder gegeben werden und der Messzylinder für 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen wird und ein Präzipitat visuell bezüglich seiner Menge (ml) gemessen und dieser Wert als Quellungsgrad genommen wird.
2. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in der/den Zwischenschicht(en) eingesetzt wird.
3. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln Stärke ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche mittlere Partikelgröße der Nanopartikel zwischen 10 nm und 600 nm, bevorzugt zwischen 40 nm und 400 nm, und ganz besonders bevorzugt zwischen 40 und 200 nm, liegt.
5. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in der/den jeweiligen Schicht(en) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.% und besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Schicht, vorliegt.
6. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der flächige Träger ein Flächengewicht von 20 bis 600 g/m², insbesondere von 30 bis 300 g/m², die jeweilige(n) Zwischenschicht(en) ein Flächengewicht von 1 bis 14 g/m², insbesondere von 2 bis 9 g/m² und/oder die Thermoreaktionsschicht(en) ein Flächengewicht von 1 bis 8 g/m², insbesondere von 2 bis 6 g/m² aufweisen.
7. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der (den) Schicht(en), in denen das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln vorliegt, zusätzlich mindestens ein weiteres Bindemittel vorliegt.
8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses einen flächigen Träger, eine Thermoreaktionsschicht sowie eine zwischen dem flächigen Träger und der Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht umfasst, wobei die Zwischenschicht neben dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln Stärke oder ein Stärkederivat, ein Hohlkugelpigment oder ein anorganisches Pigment oder eine Abmischung aus beiden und ein Co-Bindemittel, vorzugsweise Polyvinylalkohol, Latex oder eine Stärke, die sich von der als vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln einsetzbaren Stärke unterscheidet, besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, enthält.
9. Verwendung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 8 als Papier für den Faxdruck, den Druck von Kassenbons oder Quittungen, Parkscheinen, Eintritts- und Fahrkarten, medizinischen Untersuchungsprotokolle und Barcodeetiketten.

Claims

1. A heat-sensitive recording material with a flat support, a thermal reaction layer on at least one side of the flat support and an intermediate layer, which is formed between the flat support and the respective thermal reaction layer, and selectively further layers, wherein a cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is used as the binder, and wherein the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is obtainable by means of a method, in which a biopolymer material is plasticised using shear forces and in the presence of a cross-linking agent and then dispersed in a hydroxylic solvent, wherein the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is used in the thermal reaction layer(s) and/or the intermediate layer(s), and wherein the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles has a degree of swelling, of less than 1, wherein the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is a starch, a starch derivative or a polymer mixture with at least 50% by weight starch or starch derivative, wherein the degree of swelling relates to a volume expansion when the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles swells in water, wherein for this purpose, a sample of a water-free quantity of 2 g is added to 200 ml pure water, dispersed therein and directly thereafter heated in a water bath that is boiling well for 30 minutes and cooled to room temperature, and the part of the water that was evaporated is added and the sample is dispersed again and 100 ml of the dispersion are placed precisely in a measuring cylinder, and the measuring cylinder is allowed to stand for 24 hours at room temperature and a precipitate is measured visually with respect to its quantity (ml) and this value is taken as the degree of swelling.
2. A recording material according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is used in the intermediate layer(s).
3. A recording material according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is starch.
4. A recording material according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the average mean particle size of the nanoparticles is between 10 nm and 600 nm, preferably between 40 nm and 400 nm, and quite especially preferably between 40 and 200 nm.
5. A recording material according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is present in the respective layer(s) in a quantity of 1 to 50 % by weight, preferably in a quantity of 1 to 40 % by weight and especially preferably in a quantity of 2 to 30 % by weight, based on the total weight of the respective layer.
6. A recording material according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the flat support has a weight per unit area of 20 to 600 g/m², especially of 30 to 300 g/m², the respective intermediate layer(s) has/have a weight per unit area of 1 to 14 g/m², especially of 2 to 9 g/m² and/or the thermal reaction layer(s) has/have a weight per unit area of 1 to 8 g/m², especially of 2 to 6 g/m².
7. A recording material according to any one of the preceding claims, **characterised in that** at least one further binder is additionally present in the layer(s), in which the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles is present.
8. A recording material according to any one of the preceding claims, **characterised in that** it comprises a flat support, a thermal reaction layer and an intermediate layer formed between the flat support and the thermal reaction layer, wherein the intermediate layer contains in addition to the cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles starch or a starch derivative, a hollow sphere pigment or an inorganic pigment or a mix of the two and a co-binder, preferably polyvinyl alcohol, latex or a starch, which differs from the starch that can be used as a cross-linked biopolymer material in the form of nanoparticles, especially preferably polyvinyl alcohol.
9. Use of the heat-sensitive recording material according to any one of the preceding claims 1 to 8 as paper for fax printing, the printing of sales slips or receipts, car park tickets, entry and travel tickets, medical investigation programs and barcode labels.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement thermosensible avec un support plat, une couche de thermoréaction sur au moins un

côté du support plat et une couche intermédiaire réalisée entre le support plat et la couche de thermoréaction concernée ainsi que sélectivement d'autres couches, dans lequel un matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules est utilisé comme liant et dans lequel le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules peut être obtenu au moyen d'un procédé pour lequel un matériau biopolymère est plastifié en utilisant des forces de cisaillement et en présence d'un moyen de réticulation et est dispersé ensuite dans un solvant hydroxylique, dans lequel le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules est inséré dans la/les couche(s) de thermoréaction et/ou la/les couche(s) intermédiaire(s) et dans lequel le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules présente un degré de gonflement inférieur à 1, dans lequel le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules est de l'amidon, un dérivé d'amidon ou un mélange de polymère avec au moins 50 % en poids d'amidon ou dérivé d'amidon, dans lequel le degré de gonflement se rapporte à une expansion de volume lorsque le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules gonfle dans de l'eau, dans lequel pour sa détermination un échantillon d'une quantité sans eau de 2 g est ajouté à 200 mL d'eau pure, est dispersé dedans et chauffé directement après dans un bain d'eau à bonne ébullition pendant 30 minutes et est refroidi à température ambiante et la partie de l'eau qui a été évaporée est ajoutée et l'échantillon est de nouveau dispersé et 100 mL de la dispersion sont ajoutés dans un cylindre de mesure et le cylindre de mesure est laissé au repos pendant 24 heures à température ambiante et un précipité est mesuré visuellement par rapport à sa quantité (mL) et cette valeur est prise comme degré de gonflement.

2. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules est inséré dans la/les couche(s) intermédiaire(s) .
3. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules est de l'amidon.
4. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la grandeur de particules moyenne médiane des nanoparticules se trouve entre 10 nm et 600 nm, de manière préférée entre 40 nm et 400 nm, et de manière tout particulièrement préférée entre 40 et 200 nm.
5. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules se présente dans la/les couche(s) concernée (s) dans une quantité de 1 à 50 % en poids, de manière préférée dans une quantité de 1 à 40 % en poids et de manière particulièrement préférée dans une quantité de 2 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la couche concernée.
6. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le support plat présente un grammage de 20 à 600 g/m², en particulier de 30 à 300 g/m², la/les couche(s) intermédiaire(s) présentent un grammage de 1 à 14 g/m², en particulier de 2 à 9 g/m² et/ou la/les couche (s) de thermoréaction présentent un grammage de 1 à 8 g/m², en particulier de 2 à 6 g/m².
7. Matériau d'enregistrement selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** dans la/les couche(s) dans lesquelles se présente le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules, en outre au moins un autre liant se présente.
8. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte un support plat, une couche de thermoréaction ainsi qu'une couche intermédiaire réalisée entre le support plat et la couche de thermoréaction, dans lequel la couche intermédiaire contient outre le matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules, de l'amidon ou un dérivé d'amidon, un pigment sphérique creux ou un pigment anorganique ou un mélange des deux et un co-liant, de manière préférée de l'alcool polyvinylique, du latex ou un amidon qui se distingue de l'amidon utilisable comme matériau biopolymère réticulé sous forme de nanoparticules, de manière particulièrement préférée de l'alcool polyvinylique.
9. Utilisation du matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon au moins une des revendications précédentes 1 à 8 comme papier pour l'impression de fax, l'impression de tickets de caisse ou de reçus, de tickets de stationnement, de billets et titres de transport, de protocoles d'examen médicaux et d'étiquettes de code barre.

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

- US 6759366 A [0002] [0003]
- WO 2008006474 A1 [0002] [0004]
- DE 112007002203 T5 [0005] [0010]
- US 6677386 B1 [0021] [0022]
- WO 2008022127 A [0021]
- WO 2010065750 A1 [0031]