



(11)

EP 2 993 055 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.03.2016 Patentblatt 2016/10

(51) Int Cl.:
B41M 5/36 ^(2006.01) **B41M 5/42** ^(2006.01)
B41M 5/124 ^(2006.01) **B41M 5/41** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14183864.9**

(22) Anmeldetag: **06.09.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

- **Jung, Lena-Maria**
24937 Flensburg (DE)
- **Schreer, Martin, Dr.**
49326 Melle (DE)
- **Stork, Gerhard, Dr.**
24943 Flensburg (DE)

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

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

(72) Erfinder:
• **Becerra Siabato, Diana Valentina**
24937 Flensburg (DE)

(54) **Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Schutzschicht**

(57) Vorgeschlagen wird ein bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ersten Lage und einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage vorgeschlagen, wobei

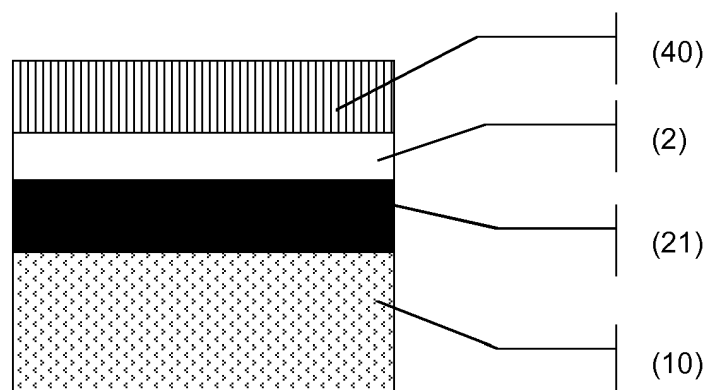
☐ die erste Lage zumindest zugewandt zur zweiten Lage eine intensive Färbung aufweist und

☐ die zweite Lage Hohlkörperpigmente aufweist, die zur Ausbildung eines Schriftbildes durch lokal begrenzte

Wärmebehandlung schmelzbar sind,

wobei das diesseits vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass das Aufzeichnungsmaterial mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht aufweist.

Figur 3:



EP 2 993 055 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ersten Lage und einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage, wobei das hier vorgeschlagene bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zusätzlich eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht aufweist. Das diesseits vorgeschlagene bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial berücksichtigt in einem besonderen Maße umweltschonende Aspekte.

[0002] Wärmeempfindliche 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 ausgehenden Geschäftsmann mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil bei den bekannten, dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren als üblicher Stand der Technik zurechnenden farbreaktiven Aufzeichnungsmaterialien die farbbildenden Komponenten 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

- insbesondere von bestimmten (Farb-)Entwicklern, auch als Farbakzeptoren bezeichnet,
- teilweise auch von Farbstoffvorläufern, mit denen die (Farb-)Entwickler bei Wärmezufuhr unter Ausbildung einer visuell erkennbaren Farbe reagieren,

aufgekommen, die zwar einerseits keineswegs naturwissenschaftlich begründet sind, andererseits jedoch von der Industrie und insbesondere vom Handel nicht außer Acht gelassen werden können. So stehen in letzter Zeit, zwar ungerechtfertigt aber dennoch, bei den (Farb-)Entwicklern beispielsweise die gut bekannten und naturwissenschaftlich hervorragend untersuchten Komponenten, bekannt als

- ☐ Bisphenol-A, das ist 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, und
- ☐ Bisphenol-S, das ist 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,

verstärkt im Zentrum öffentlicher Kritik und werden deshalb mitunter ersetzt durch

- Pergafast® 201, das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff, der Fir-

ma BASF Corporation, und

- D8, das ist 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,

[0004] In Berücksichtigung dieser in kürzester Zeit völlig veränderten Marktlage erkannte die Erfinderschaft die Notwendigkeit für ein völlig neuartiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in einem besonderen Maße umweltschonende Aspekte berücksichtigt. Als Lösung wird hiermit nun ein bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ersten Lage und einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage vorgeschlagen, wobei

- die erste Lage zumindest zugewandt zur zweiten Lage eine intensive Färbung aufweist und
- die zweite Lage Hohlkörperpigmente aufweist, die zur Ausbildung eines Schriftbildes manipulierbar sind.

[0005] Als nächstliegender Stand der Technik betrachtet die Erfinderschaft die EP 0 512 114 A1, die als Aufzeichnungsmaterial für Fahrtenschreiber einen mindestens 2-lagigen Bogen vorschlägt mit einem farbigen Träger, auf den eine opake Schicht aus einer wässrigen Suspension mit Polymer-Partikeln aufgetragen ist. Beispielfhaft wird ein Bogen aus einem Papier mit einer schwarzen Deckbeschichtung offenbart, wobei Papier einschließlich Deckbeschichtung zusammen als farbiger Träger dienen und auf den eine opake Schicht mit Hohlkörperpigmenten aufgestrichen ist. Bei Behandlung eines derartigen Bogens beispielsweise mit einer Nadel wird die Hohlkörperpigment enthaltende Schicht aufgekratzt und die darunter liegende schwarze Deckbeschichtung wird als Schriftbild sichtbar. In diesem Fall ist also die Manipulation der Hohlkörperpigmente zur Ausbildung eines Schriftbildes ihre Entfernung, was bei ihrer Einbindung in die Deckbeschichtung aufgrund der geringen Verbundenheit innerhalb der sie aufweisenden Deckbeschichtung, sehr einfach ist.

[0006] Gegenstand der internationalen Patentanmeldung WO 2012 / 145 456 A1 ist ein identisch aufgebautes Aufzeichnungsmaterial, wobei hier jedoch die Manipulation der Hohlkörperpigmente ihre Verschmelzung ist, welche durch die externe Zufuhr von Druck oder Hitze erfolgt. Ausgenutzt wird dabei der bekannte Effekt, dass eine Schicht, die Hohlkörperpigmente in größerer Menge enthält, ihre Opazität dort verliert, wo die Hohlkörperpigmente durch den extern aufgebauten Druck oder durch die von außen einwirkende Hitze, letztere beispielsweise erzeugt durch einen Thermodruckkopf, verschmolzen werden.

[0007] Genau diese Eigenschaft der Hohlkörperpigmente enthaltende Schicht wird in der EP 1 778 499 B1 offenbart und ausgenutzt, wobei diese Schrift ein in unterschiedlichen Ausführungsformen ausgestaltetes Aufzeichnungsmaterial vorschlägt, das als Sicherheitsmerk-

mal eine Strahlungsschicht mit lumineszierenden Bestandteilen aufweist, welche von einer Maskierungsschicht mit verschmelzbaren Hohlkörperpigmenten abgedeckt ist. Funktion und Aufbau

- der Maskierungsschicht in diesem hervorragend bewährten Aufzeichnungsmaterial gemäß der EP 1 778 499 B1,
- der Hohlkörperpigment enthaltende Schicht gemäß der WO 2012 / 145 456 A1,
- und der zweiten Lage in dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial gemäß vorliegendem Vorschlag

können identisch sein. Somit wird klar, dass der Offenbarungsgehalt der zuvor diskutierten WO 2012 / 145 456 A1 vollständig vorweggenommen wird durch die älteren und zuvor diskutierten Schriften EP 0 512 114 A1 und EP 1 778 499 B1.

[0008] Nach intensiven Untersuchungen an gattungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, wie sie im oberen Absatz [0004] beschrieben werden, mit mindestens einer ersten Lage und einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage, wobei

- die erste Lage zumindest zugewandt zur zweiten Lage eine intensive Färbung aufweist und
- die zweite Lage Hohlkörperpigmente aufweist, die zur Ausbildung eines Schriftbildes manipulierbar sind,

erkannte die Erfinderschaft, dass ein derartiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial letztendlich zwei Nachteile aufweist. Zum einen reagiert ein derart aufgebautes Aufzeichnungsmaterial zu empfindlich auf normale Alltagsabnutzung, was bedeutet, dass das Aufzeichnungsmaterial bei mechanischen Eingriffen - wie beispielsweise leichte abrasive Beanspruchung -, durch Reibung, gegebenenfalls Falten, Kratzen oder dergleichen, sofort Verfärbungen zeigt und dass die Lage mit den Hohlkörperpigmenten durch die genannten mechanischen Eingriffe sehr rasch beschädigt wird, was zu Verfärbungen des Aufzeichnungsmaterials führt. Dieser Nachteil wurde als primär im Sinne der vorliegenden Erfindung erkannt. Zum anderen kann nach Zufuhr von ein Schriftbild erzeugender Hitze, letztere beispielsweise abgegeben durch einen Thermodruckkopf, der optische Unterschied zwischen Schriftbild und Hintergrundweiße, zu bemessen in der optischen Druckdichte vor und nach der Schriftbildausbildung, aus Sicht der Erfinderschaft als sehr gering angesehen werden. Diesen Nachteil gilt es sekundär zu lösen. Zur Lösung dieser aufgezeigten Problematiken wird diesseits nun ein bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ersten Lage und einer die erste Lage zumin-

dest teilweise abdeckenden zweiten Lage vorgeschlagen, wobei

- 5 ☐ die erste Lage zumindest zugewandt zur zweiten Lage eine intensive Färbung aufweist und
- ☐ die zweite Lage Hohlkörperpigmente aufweist, die zur Ausbildung eines Schriftbildes durch lokal begrenzte Wärmebehandlung schmelzbar sind,

10 wobei das diesseits vorgeschlagene bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht aufweist.

15 **[0009]** Die eingangs angeforderten umweltschonenden Aspekte des hier vorgeschlagenen bahnförmigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ergeben sich dabei aus dem gänzlichen Verzicht auf Farbstoffvorläufern und mit denen reaktionsfähigen (Farb-)Entwicklern.

20 **[0010]** Um den besonderen Anforderungen an eine solche Schutzschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung in einem besonders hohen Maße gerecht zu werden, betrachtet es die Erfinderschaft als besonders vorteilhaft, wenn eine solche Schutzschicht mindestens die folgenden Bestandteile aufweist:

- mindestens ein anorganisches Pigment,
- mindestens ein Bindemittel,
- mindestens ein Wachs,

30 weshalb die oben genannten Bestandteile als bevorzugt gelten zum strukturellen Aufbau einer Schutzschicht, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnungsgemäß zum Einsatz kommt. Optional weist eine derartige Schutzschicht neben weiteren gegebenenfalls notwendigen Hilfsmitteln dann in geringen Mengen auch

- optische Aufheller und
- 40 - ganz besonders bevorzugt mindestens einen Vernetzer auf.

45 **[0011]** Das mindestens eine anorganische Pigment der Schutzschicht ist bevorzugt ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- 50 ☒ natürliches oder gefälltes Kalziumkarbonat,
- ☒ Kaolin,
- ☒ Siliziumdioxid und Kieselsäure,
- ☒ Aluminiumhydroxid,
- ☒ Titanoxid,
- 55 ☒ alkalisch aufbereitetes Bentonit.

Auch Mischungen aus den genannten anorganischen Pigmenten gelten als bevorzugt.

[0012] Als Bindemittel bietet sich zunächst eine große

Auswahl möglicher Vertreter an. So ist das mindestens eine Bindemittel der Schutzschicht bevorzugt ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- ☐ selbstvernetzende Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisat, ein Acrylamidgruppen enthaltendes Copolymerisat aus Styrol/Acrylsäureester sowie ganz bevorzugt ein Copolymer auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester,
- ☐ Polyvinylalkohol, bevorzugt modifiziert mit Carboxyl-, Diaceton- oder insbesondere Silanolgruppen sowie
- ☐ Mischungen verschiedener Carboxyl-, Diaceton- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole

[0013] Das mindestens eine Wachs der Schutzschicht kann bevorzugt ausgesucht sein aus der Liste, umfassend Paraffinwachs und Zinkstearat. Als Vernetzer bietet sich insbesondere mindestens ein Vertreter an, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- ☐ Borsäure,
- ☐ Polyamine,
- ☐ Epoxyharze,
- ☐ Dialdehyde,
- ☐ Formaldehydoligomere,
- ☐ Adipinsäuredihydrazid und Melaminformaldehyd

sowie speziell

- zyklische Harnstoffe,
- Methylolharnstoff,
- Amoniumzirkoniumkarbonat und
- besonders bevorzugt Polyaminepichlorhydrinharz.

Auch Mischungen verschiedener Vernetzer sind möglich.

[0014] In einer ersten Ausführungsvariante weist die Schutzschicht, wie sie vorstehend eingeführt ist,

- als das mindestens eine Bindemittel bevorzugt ein oder mehrere wasserunlösliche, selbstvernetzende Acrylpolymere,
- den mindestens einen Vernetzer und
- das mindestens eine Pigment auf,

wobei das Pigment der Schutzschicht gemäß erster Ausführungsvariante aus einem oder mehreren anorganischen Pigmenten besteht und mindestens 80 Gew.-% aus einem hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit gebildet sind. Das bevorzugte Bindemittel-/Pigmentverhältnis innerhalb dieser ersten Schutzschichtvariante liegt in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1.

[0015] Als selbstvernetzendes Acrylpolymer innerhalb der Schutzschicht gemäß erster Ausführungsvariante ist ein selbstvernetzendes Bindemittel zu verstehen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend

- ein Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisat,
- ein Acrylamidgruppen enthaltendes Copolymerisat aus Styrol/Acrylsäureester, sowie ganz bevorzugt
- ein Copolymer auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester.

[0016] Neben dem alkalisch aufbereiteten Bentonit kann als Pigment auch natürliches oder gefälltes Kalziumkarbonat, Kaolin, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid oder Titanoxid in die Schutzschicht eingebunden sein. Hinsichtlich der Vernetzer sind insbesondere solche bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend

- zyklischen Harnstoff,
- Methylolharnstoff,
- Amoniumzirkoniumkarbonat und
- besonders bevorzugt Polyamidepichlorhydrinharz.

[0017] Durch die Wahl eines wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymer als Bindemittel und dessen Verhältnis einerseits zum Pigment in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1, andererseits und besonders bevorzugt zum Vernetzer größer als 5 : 1 wird schon bei einer Schutzschicht mit relativ geringer flächenbezogener Masse eine hohe Kratzbeständigkeit des hier vorgeschlagen Aufzeichnungsmaterials gegeben.

[0018] Die Schutzschicht selbst kann mittels üblicher Streichwerke aufgetragen sein, wofür unter anderem eine Streichfarbe nutzbar ist, wie sie oben beschrieben ist und für die eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 1,5 bis 4,5 g/m² bevorzugt ist, oder die Schutzschicht kann alternativ auch aufgedruckt sein. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die mittels aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter dem Begriff "aktinische Strahlung" sind UV- oder ionisierende Strahlungen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

[0019] Eine alternativ zur oben beschriebenen ersten Ausführungsvariante ganz besonders bevorzugte zweite Ausführungsvariante für eine die zweite Lage ganz oder teilweise abdeckenden Schutzschicht sieht als Bindemittel einen Polyvinylalkohol, als Wachs ein Zinkstearat, als Pigment Aluminiumhydroxid oder alternativ auch Siliziumdioxid sowie einen oder mehrere Vernetzer vor, wobei besonders bevorzugte Mengen für eine solche Schutzschicht in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben sind:

Tabelle 1:

Produkt	Gew.-% [atro]
Aluminiumhydroxid	10 - 25
Polyvinylalkohol	55 - 70
Zinkstearat	7 - 9
Vernetzer	6 - 7

[0020] In einer dritten Ausführungsvariante für eine die zweite Lage ganz oder teilweise abdeckenden Schutzschicht ist diese erhältlich aus einer Beschichtungsmasse umfassend als Bindemittel mindestens einen Polyvinylalkohol und den mindestens einen Vernetzer. Dabei ist es bevorzugt, wenn der Polyvinylalkohol der Schutzschicht gemäß dritter Ausführungsvariante mit Carboxyl-, Diaceton- oder insbesondere Silanolgruppen modifiziert ist. Auch Mischungen verschiedener Carboxyl-, Diaceton- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole sind bevorzugt einsetzbar.

[0021] Der mindestens eine Vernetzer für die Schutzschicht gemäß dritter Ausführungsvariante ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Polyaminepichlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid und Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzer sind möglich.

[0022] Bevorzugt liegt in der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht gemäß dritter Ausführungsvariante das Gewichtsverhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzer in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 12 : 1 bis 7 : 1. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zum Vernetzer im Bereich von 100 Gewichtsteilen zu 8 bis 11 Gewichtsteilen.

[0023] Das mindestens eine anorganische Pigment ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid Bentonit, Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat, Kaolin und Mischungen aus den genannten anorganischen Pigmenten.

[0024] Es ist bevorzugt, die Schutzschicht gemäß dieser dritten Ausführungsvariante mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,0 g/m² bis 6 g/m² und besonders bevorzugt von 1,2 g/m² bis 3,8 g/m² aufzutragen. Dabei wird die Schutzschicht bevorzugt einlagig ausgebildet, ohne diesbezüglich eingeschränkt zu sein.

[0025] In einer besonderen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße, eine Schutzschicht aufweisende bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial als Etikett mit rückseitiger (Selbst)Klebeschicht ausgerüstet. Der übliche Aufbau sieht dann ein bahnförmiges Substrat, bevorzugt eine Papierbahn, vor, die eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite aufweist. Rückseitig weist dann das bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial die (Selbst)Kle-

beschicht auf. Vorderseitig sind auf das Substrat in dieser Reihenfolge eine erste Lage, eine die erste Lage zumindest teilweise abdeckende zweite Lage sowie eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht aufgetragen.

[0026] Je nach Bedarf kann die Klebeschicht mit einem Releasematerial wie beispielsweise einem silikonhaltigen Relesepapier abgedeckt sein oder die äußere auf der zweiten Lage ausgebildete Schutzschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird mit einer zusätzlichen Releaseschicht versehen, die bevorzugt mittels eines sogenannten Fünf-Walzen-Auftragswerks aufgebracht ist. Die Releaseschicht weist dabei Trennmittel bevorzugt auf Basis von Silikonöl auf. Durch die Ausführung der Releaseschicht mit Silikonöl kann das vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial mit rückseitiger Selbstklebeschicht ohne Relesepapier in einer Rolle aufgewickelt werden, so dass in der Rolle die Selbstklebeschicht und die Releaseschicht in Kontakt kommen, ohne dass es zu einer dauerhaften Verklebung kommt.

[0027] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Releaseschicht unter dem Einfluss von energiereicher Strahlung, wie beispielsweise UV- oder Elektronenstrahlung, härt- bzw. vernetzbar. Sofern die Releaseschicht mittels UV-Strahlen gehärtet werden soll, müssen die zur Herstellung dieser Schicht verwendeten Monomere bzw. Prepolymere in bekannter Weise Zusätze von Photoinitiatoren enthalten. Durch Elektronenstrahlhärtung konnte eine über ihren Querschnitt besonders gleichmäßig ausgebildete, das bedeutet ausgehärtete Releaseschicht erzielt werden.

[0028] Wie vorstehend bereits ausgeführt, kann nach Zufuhr von ein Schriftbild erzeugender Hitze, letztere beispielsweise abgegeben durch einen Thermodruckkopf, der optische Unterschied zwischen Schriftbild und Hintergrundweiße, zu bemessen in der optischen Druckdichte vor und nach der Schriftbildausbildung, aus Sicht der Erfinderschaft als zu gering angesehen werden. Zur Verbesserung dieses Kontrasts zwischen Schriftbild und Hintergrundweiße weist die zweite Lage des hier vorgeschlagenen bahnförmigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben den Hohlkörperpigmenten bevorzugt auch

■ mindestens eine Fettsäure
oder

■ mindestens einen wärmeempfindlichen Sensibilisator
oder

■ mindestens eine Fettsäure und mindestens einen wärmeempfindlichen Sensibilisator

auf.

[0029] Zur Ausbildung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird dessen erste Lage mit der zur zweiten Lage zugewandten inten-

siven Färbung zunächst mit hoher Opazität, das heißt bevorzugt nahezu undurchsichtig abgedeckt durch die zweite Lage mit den Hohlkörperpigmenten. Wegen der durch die Hohlkörperpigmente verursachten Opazität der zweiten Lage lässt sich somit keinerlei oder nur wenig der Färbung der ersten Lage feststellen. Durch lokal, bevorzugt scharf begrenzte, Wärmezufuhr in Form eines beliebigen Musters, das bedeutet in Form eines wie auch immer gestalteten Schriftbildes werden die Hohlkörperpigmente der zweiten Lage beispielsweise mittels des Druckkopfes eines Thermodruckers geschmolzen, so wie es auch den Ausführungen in Absatz [0006] zu entnehmen ist. Durch die Verschmelzung bzw. das Kollabieren der Hohlkörperpigmente entsteht infolgedessen eine erhöhte Lichtdurchlässigkeit der zweiten Lage. Jedoch verbleiben in der zweiten Lage noch unregelmäßige leere Zwischenräume zwischen den geschmolzenen Hohlkörperpigmenten und nicht geschmolzenen Komponenten, die eine wenn auch reduzierte Opazität dieser zweiten Lage aufrechterhalten. Durch die bevorzugte zusätzliche Aufnahme von mindestens einer Fettsäure und/oder von mindestens einem wärmeempfindlichen Sensibilisator in die zweite Lage wird der Effekt der Reduzierung einer konfusen Lichtstreuung deutlich verbessert, weil die mindestens eine Fettsäure und/oder der mindestens eine wärmeempfindliche Sensibilisator die nicht geschmolzenen Komponenten der zweiten Lage umhüllen und die leeren Räume innerhalb der zweiten Lage ausfüllen. Im Ergebnis kommt es zu einer signifikanten Steigerung innerhalb des optischen Unterschieds zwischen dem durch extern zugeführter Hitze, beispielsweise eines Thermokopfes, bewirktem Schriftbild und der Hintergrundweiße. Diese Steigerung innerhalb des optischen Unterschieds zwischen Schriftbild und Hintergrundweiße fällt besonders intensiv aus, wenn in die zweite Lage sowohl mindestens eine Fettsäure wie auch mindestens ein wärmeempfindlicher Sensibilisator eingebunden sind, was als ganz besonders bevorzugt seitens der Erfinderschaft angesehen wird.

[0030] Unter den zur Einbindung in die zweite Lage bevorzugt vorgesehenen Fettsäuren gelten Fettsäureamide und hier insbesondere hydroxymethylierte Fettsäureamide als bevorzugt, wobei Fettsäureamide und hydroxymethylierte Fettsäureamide im Rahmen einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung auch in Kombination, insbesondere in einem auf Gew.-% (atro) in der zweiten Lage bezogenen Mischungsverhältnis von 1:2 bis 2:1, innerhalb der zweiten Lage eingesetzt werden können. Als Beispiele für im Sinne der Erfindung als bevorzugt angesehene Fettsäuren gelten Stearinsäure und Palmitinsäure, die auch insbesondere kombiniert innerhalb der zweiten Lage eingesetzt werden können. Als Beispiel für die Fettsäureamide gilt bevorzugt Stearinsäureamid, als Beispiel für hydroxymethylierte Fettsäureamide gilt bevorzugt Methylolstearinsäureamid. Auch dabei stellt die Kombination von Stearinamid und Methylolstearinamid innerhalb der zweiten Lage eine bevorzugte Ausführung zur Ausgestaltung der zweiten Lage

dar.

[0031] Hinsichtlich der wärmeempfindlichen Sensibilisatoren gelten als bevorzugt solche, ausgesucht aus der Liste:

- Benzyl-p-benzyloxy-benzoat,
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol,
- p-Benzylbiphenyl,
- 1,2-Di(phenoxy)-ethan, auch EGPE genannt,
- 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan,
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, auch bekannt als Tinuvin® der Firma CIBA Speciality Chemicals Inc.,
- Dibenzylloxalat,
- Benzyl-naphthylether, auch BNE genannt,
- Dimethylterephthalat,
- Diphenylsulfon,

wobei Benzyl-naphthylether und 1,2-Di(phenoxy)-ethan als ganz besonders bevorzugt gelten. Im Sinne der Erfindung kann ein wärmeempfindlicher Sensibilisator, aber auch die Kombination aus mindestens zwei verschiedenen wärmeempfindlichen Sensibilisatoren, ausgesucht aus der obigen Liste, in die zweite Lage eingebunden sein.

[0032] In zahlreichen Untersuchungsreihen, die dieser Schrift zu Grunde liegen, erkannte die Erfinderschaft schließlich, dass ein auf Gew.-% (atro) in der zweiten Lage bezogenes Verhältnis von

- Fettsäuren zu wärmeempfindlichen Sensibilisatoren,

genauer von

- Fettsäureamiden und/oder hydroxymethylierten Fettsäureamiden zu wärmeempfindlichen Sensibilisatoren,

noch genauer von

- Fettsäureamiden und/oder hydroxymethylierten Fettsäureamiden zu wärmeempfindlichen Sensibilisatoren, bevorzugt ausgesucht aus der Liste umfassend Benzyl-naphthylether und insbesondere 1,2-Di(phenoxy)-ethan

in einem Bereich von

- 1 : 2 bis 2 : 1

und noch besser von

- 1,0 : 1,5 bis 1,5 : 1,0

besonders bevorzugt einzustellen ist.

[0033] Ferner erkannte die Erfinderschaft, dass ein auf Gew.-% (atro) in der zweiten Lage bezogenes Verhältnis von der Gesamtmenge an Hohlkörperpigmenten zur Ge-

samtmenge aus Fettsäuren und wärmeempfindlichen Sensibilisatoren, beide insbesondere ausgesucht nach allen hier offenbarten bevorzugten Ausführungen, in einem Bereich von

- 1,0 : 2,5 bis 1 : 4,5

und noch besser von

- 1,0 : 2,5 bis 1,0 : 3,5

besonders zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich des optischen Unterschieds zwischen Schriftbild und Hintergrundweiße, auch Kontrast genannt, gewährleistet, gegeben durch die duale Fähigkeit der zweiten Lage zwischen Opazität und Transparenz.

[0034] Die Hohlkörperpigmente innerhalb der zweiten Lage weisen eine unter starker Wärmezufuhr schmelzende Wandung aus Kunststoff, idealerweise aus thermoplastischem Harz auf. Dieser thermoplastische Harz bzw. die Hohlkörperpigment-Außenwandung selbst weist bevorzugt (Meth)Acrylnitril-Copolymer, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystyrol, Styrolacrylat, Styrol-(meth)Acrylat-Copolymer, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester oder auch die Mischung aus mindestens zwei der genannten Komponenten auf. Genauso sind auch Pigmentmischungen aus unterschiedlichen Hohlkörperpigmenten für die zweite Lage vorstellbar. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten auch insbesondere so genannte "Cup-shaped"-Pigmente als Hohlkörperpigmente. Im Gegensatz zu den klassischen Hohlkörperpigmenten, bei denen ein innerer Kern aus Gas, gewöhnlich aus Luft, vollständig umschlossen wird von einer Hülle aus organischen, gewöhnlich thermoplastischen Bestandteilen, weisen die "Cup-shaped"-Pigmente keine geschlossene Hülle auf und umgeben den inneren Kern nur in Form einer - möglichst weit geschlossenen - Schale bzw. Tasse (= "cup").

[0035] Eine Glasübergangstemperatur für den thermoplastischen Harz der Hohlkörperpigment-Außenwandung in einem Bereich von 35 °C bis kleiner oder gleich 200 °C und bevorzugt in einem Bereich von 75 °C bis kleiner oder gleich 120 °C wurde als vorteilhaft erkannt, weil unterhalb von Temperaturen von 35 °C die Wandung der Hohlkörperpigmente bei Zimmertemperatur nicht mehr ausreichend stabil ist. Oberhalb von Temperaturen von 200 °C gibt es Handhabungsprobleme hinsichtlich einer zu starken Aufheizung der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials. Der bevorzugte Temperaturbereich zwischen 75 °C bis kleiner oder gleich 120 °C liefert die einfachsten Bedingungen hinsichtlich Verarbeitungsqualität und -geschwindigkeit bei der Ausbildung der zweiten Lage und bei seiner Nutzung zur Schaffung eines Schriftbildes durch Verschmelzung der Hohlkörperpigmente in Form dieses Schriftbildes, was im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht beschränkt zu verstehen ist auf die bloße Wiedergabe von alphanumerischen Zeichen, sondern genauso von Markierungen jedweder Art,

wie Zeichen, Symbole oder einfarbiger bzw. Grauton-Bilder.

[0036] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die zweite Lage des diesseits vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die zweite Lage an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt Polyvinylalkohol als besonders bevorzugtes Bindemittel, das, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Lage, in einem Bereich von 12 bis 18 Gew.-% in die zweite Lage des diesseits vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials eingebunden ist.

[0037] Neben Hohlkörperpigmenten, Fettsäuren und wärmeempfindlichen Sensibilisatoren umfasst die zweite Lage in der Regel Gleitmittel, das sind bevorzugt Wachse wie beispielsweise und ganz besonders bevorzugt Zinkstearate und Paraffinwachse, sowie weitere Additive, worunter unter anderem Netzmittel und Entschäumer zählen.

[0038] Als Grundfarbe für die zweite Lage des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bietet sich insbesondere weiß an, da wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien insbesondere in ihrer angedachten und bevorzugten Verwendung als Quittung und/oder Label und/oder Fahrschein in weißer Erscheinungsform üblicherweise im Markt gewünscht sind. Auch erscheinen die nicht verschmolzenen Hohlkörperpigmente, solange keine weiteren Färbungskomponenten der zweiten Lage beigemischt sind, weiß. Das hier vorgeschlagene bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist jedoch ohne Einschränkung auch mit einer insbesondere hellen Einfärbung der zweiten Lage einsetzbar und gilt infolgedessen als eine mögliche Form des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.

[0039] In einer ersten möglichen, besonders einfach und kostengünstig umzusetzenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die erste Lage ein in der Masse gefärbtes bahnförmiges Substrat, wozu dem Substrat in bevorzugter Ausführung Rußbestandteile und/oder Farbstoffe in solcher Menge beigefügt werden, dass das Substrat eine intensive Färbung aufweist. Auch wenn nicht auf Papier als bahnförmiges Substrat der vorliegenden Erfindung beschränkt, gilt grundsätzlich Papier insbesondere in einem Bereich für die flächenbezogene Masse zwischen 35 und 180 g/m² als bevorzugtes

Substrat im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0040] In einer zweiten möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in all seinen in dieser Schrift beschriebenen Ausführungsformen - unter anderem hinsichtlich der Ausgestaltung von Schutzschicht, erster Lage und zweiter Lage sowie hinsichtlich aller verwendeten Komponenten und Komponentenkombinationen - wird ein bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit

- mindestens einer ersten Lage,
- einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage
- und mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckenden Schutzschicht

vorgeschlagen, wobei dieses bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass es

- ☐ ein bahnförmiges Substrat, hier besonders bevorzugt Papier,
- ☐ mindestens eine gefärbte Zwischenschicht als erste Lage,
- ☐ eine die gefärbte Zwischenschicht als erste Lage zumindest teilweise abdeckende zweite Lage
- ☐ und mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht

umfasst, wobei die zweite Lage Hohlkörperpigmente umfasst, die zur Ausbildung eines Schriftbildes durch lokal begrenzte Wärmebehandlung schmelzbar sind.

[0041] Weist das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial gemäß zweiter möglicher Ausführungsform, wie vorstehend beschrieben, eine gefärbte Zwischenschicht auf, ist es möglich, aber nunmehr nicht mehr nötig, dass das die Zwischenschicht als erste Lage tragende Substrat eine Färbung aufweist. Die gefärbte Zwischenschicht als erste Lage kann drucktechnisch auf ein als Basisträger fungierendes Substrat beispielsweise in Form von Papier oder Folie aufgetragen sein. Bevorzugt ist diese gefärbte Zwischenschicht jedoch auf ein Substrat aufgestrichen, wobei es dann als besonders bevorzugt gilt, wenn die gefärbte Zwischenschicht mit egalisierenden Beschichtungsvorrichtungen aufgetragen ist, wie sie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Rakelstreichwerke darstellen. Dann kann die gefärbte Zwischenschicht einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich einerseits die Menge an notwendigerweise aufzubringender Beschichtungs-
50 masse zur Ausbildung der zweiten Lage reduziert und womit andererseits die Funktion der zweiten Lage unterstützt wird. Für die flächenbezogene Masse der gefärbten Zwischenschicht als erste Lage innerhalb des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials hat sich ein recht weiter Bereich zwischen 2 und 10 g/m² und bevorzugt zwischen 2 und 7 g/m² bewährt, insbe-

sondere bei Auftrag mit einem Streichmesser ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 4 g/m², während bei drucktechnischem Auftrag der gefärbten Zwischenschicht als erste Lage auch Werte deutlich unter 2 g/m² dann mit Schichtdicken bevorzugt zwischen 0,5 µm und 1,5 µm möglich sind. Für die Glätte (nach Bekk) der ersten Lage hat sich ein Bereich von 200 sec bis 500 sec als geeignet erwiesen, weshalb ein derartiger Bereich als bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt. Insbesondere die besonders bevorzugten höheren Werte zwischen 300 sec und 500 sec werden erreicht durch Glättung des Substrats mit aufgetragener erster Lage beispielsweise mittels eines Zwei-, Drei- oder Mehrwalzen-glättwerks oder gar mittels eines Kalanders.

[0042] Gleichgültig, ob die gefärbte Zwischenschicht als erste Lage aufgedruckt oder bevorzugt aufgestrichen ist, in beiden Fällen gilt es als bevorzugt, wenn in die gefärbte Zwischenschicht anorganische ölabsorbierende Weißpigmente, bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 45 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zwischenschicht, eingebunden sind, welche für das äußere Erscheinungsbild und zur Verbesserung der späteren Bedruckbarkeit von großer Relevanz sind. Als anorganische Weißpigmente der Zwischenschicht haben sich bevorzugt solche bewährt, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Weißpigmenten sind vorstellbar.

[0043] Die als D50-Wert bestimmte Teilchengröße der in der gefärbten Zwischenschicht vorliegenden anorganischen Weißpigmente liegen bevorzugt in einem Bereich von kleiner 2 µm. Als vorteilhaft haben sich Pigmente erwiesen, bei denen eine Teilchengrößenverteilung von 34 bis 40 Gew.-% kleiner 1 µm und 57 bis 63 Gew.-% kleiner 2 µm, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Weißpigmenten in der Zwischenschicht, vorliegt.

[0044] Zur Erzielung einer intensiven Färbung der Zwischenschicht als erste Lage weist diese bevorzugt Rußbestandteile und/oder Farbstoffe in entsprechender Menge, im Fall von Rußpigmenten bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zwischenschicht, auf. Als vorteilhaft haben sich dabei Rußpigmente mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 50 nm erwiesen.

[0045] Neben den anorganischen Weißpigmenten und den Rußpigmenten enthält die als erste Lage gefärbte und zudem pigmentierte Zwischenschicht mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Ebenfalls ganz besonders bevorzugt als Bindemittel ist hochverseifter Polyvinylalkohol. Im Rahmen von Versuchen wurde ferner fest-

gestellt, dass mit einem Verhältnis

Bindemittel: Gesamtmenge aus Weißpigmenten und Rußpigmenten

innerhalb der pigmentierten Zwischenschicht zwischen 1:3 und 1:4 eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

[0046] In einer dritten möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in all seinen in dieser Schrift beschriebenen Ausführungsformen - unter anderem hinsichtlich der Ausgestaltung von Schutzschicht, erster Lage und zweiter Lage sowie hinsichtlich aller verwendeten Komponenten und Komponentenkombinationen - wird ein bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit

- mindestens einer ersten Lage,
- einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage
- und mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckenden Schutzschicht

vorgeschlagen, wobei dieses bahnförmige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass es

- ☐ ein bahnförmiges Substrat, hier besonders bevorzugt Papier,
- ☐ eine erste Zwischenschicht mit zur zweiten Zwischenschicht eingeebneten Oberfläche,
- ☐ eine zweite Zwischenschicht mit intensiver Färbung als erste Lage,
- ☐ eine die gefärbte Zwischenschicht als erste Lage zumindest teilweise abdeckende zweite Lage
- ☐ und mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht

umfasst, wobei die zweite Lage Hohlkörperpigmente umfasst, die zur Ausbildung eines Schriftbildes durch lokal begrenzte Wärmebehandlung schmelzbar sind.

[0047] In dieser zuletzt offenbarten dritten Ausführungsform ist es die Aufgabe der ersten Zwischenschicht, für die anschließend aufzutragende zweite Zwischenschicht eine besonders ebene Oberfläche zu gewährleisten, damit die flächenbezogene Masse der zweiten Zwischenschicht besonders niedrig, bevorzugt in einem Bereich zwischen 1 und 8 g/m² und noch besser zwischen 1 und 5 g/m², insbesondere bei Auftrag mit einem Streichmesser ganz besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 g/m², gewählt werden kann. Auf diese Weise kann die Menge an Rußpigmenten, die innerhalb des Recyclings zu Schwierigkeiten führen kann, reduziert werden. Während Aufbau und Inhaltstoffe der zweiten Zwischenschicht gemäß dritter Ausführungsform des hier vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials identisch gewählt werden können zu Aufbau und Inhaltstoffen der Zwischenschicht gemäß zweiter Ausführungsform, weist die erste Zwischenschicht gemäß dritter Ausführungsform hauptsächlich Weißpigmente, wie offenbart in Ab-

satz [0042], Bindemittel und die sonst auch üblichen Additive auf. Entscheidend ist ihr Auftrag mit einer egalisierenden Beschichtungsvorrichtung, wie beispielsweise mit einem Streichmesser- oder (Roll-) Raketstreichwerk mit anschließender Behandlung mittels Glättwerk und/oder Kalanders.

[0048] Figur 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des erfindungsgemäßen bahnförmigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials hier unter Weglassung der erfindungskennzeichnenden Schutzschicht (40) mit einer intensiven Färbung - hier einheitlich schwarz, beispielsweise Rußfarben dargestellt - aufweisenden ersten Lage (1) und einer die erste Lage (1) abdeckenden zweiten Lage (2). In der Figur sind die Bereiche (2-1) der zweiten Lage (2), bei denen die Hohlkörperpigmente durch Wärmebehandlung verschmolzen sind und weshalb die zweite Lage (2) an diesen Bereichen (2-1) durchscheinend ist, schraffiert dargestellt, während die Bereiche (2-2) der zweiten Lage (2) mit nicht verschmolzenen Hohlkörperpigmenten einheitlich weiß - eine undurchsichtige Bedeckung kennzeichnend - dargestellt sind. In den folgenden Figuren wird auf eine unterschiedliche Darstellung von durchscheinenden und undurchsichtigen Bereichen der zweiten Lage (2) verzichtet.

[0049] In einer ersten, sehr einfachen Ausführungsform der Erfindung ist die erste Lage ein in der Masse gefärbtes bahnförmiges Substrat (11). Auf das Substrat (11) ist dann die zweite Lage (2) aufgetragen, für die grundsätzlich ein Bereich hinsichtlich der flächenbezogenen Masse zwischen 2 und 10 g/m² als bevorzugt gilt, als ganz besonders bevorzugt ist ein Bereich zwischen 4 und 8 g/m² zu betrachten. In verschiedenen Untersuchungsreihen wurde erkannt, dass bei einer flächenbezogenen Masse der zweiten Lage von unter 2 g/m² die Abdeckung der ersten Lage oft nicht mehr ausreichend zu gewährleisten ist, während eine Ausbildung der zweiten Lage mit einer flächenbezogenen Masse von weit mehr als 10 g/m² aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll ist.

[0050] Figur 2 zeigt insofern ein erfindungsgemäßes bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei das Aufzeichnungsmaterial in einer seiner einfachsten Ausführungsformen gestaltet ist. Auf ein als erste Lage ausgebildetes Substrat (11) hier beispielsweise mit Rußbestandteilen zur Färbung des Substrats in der Masse ist die zweite Lage (2) aufgetragen, deren Hohlkörperpigmente mittels Druckkopf eines Thermo-druckers in Form eines Schriftbildes verschmolzen sind. Die zweite Lage (2) deckt das unter ihr gelegene Substrat (11) vollständig ab. Die zweite Lage (2) ist wiederum bedeckt durch eine Schutzschicht (40).

[0051] Sollen in das Substrat gewöhnlich aus produktionstechnischen Überlegungen keine färbenden Bestandteile eingearbeitet sein, gilt es - wie in der Beschreibung weiter vorne ausführlich erläutert - als bevorzugt, auf das dann auch ungefärbt ausführbare bahnförmige Substrat eine pigmentierte Zwischenschicht als erste Lage auszubilden. Figur 3 zeigt eine solche Ausführungs-

form des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, wobei das Aufzeichnungsmaterial in diesem Fall ein Polyolefin beschichtetes Papier als Substrat (10) aufweist, auf das als erste Lage eine pigmentierte Zwischenschicht (21) aufgetragen ist. Diese erste Lage wird vollflächig abgedeckt durch die zweite Lage (2), deren Hohlraumpigmente in Form eines Schriftbildes teilweise verschmolzen sind. Die zweite Lage (2) ist wiederum bedeckt durch eine Schutzschicht (40).

[0052] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. In den Ausführungen zu den Hohlkörperpigmenten der zweiten Lage sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "lutro"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

[0053] Die Erfindung soll anhand des folgenden Beispiels weiter verdeutlicht werden.

Beispiel:

[0054] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m² unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Auf die eine Seite des Substrates wird mit einem Streichmesser eine

- zu 36,4 Gew.-% Aluminiumhydroxid als Weißpigment,
- zu 36,4 Gew.-% Rußpigment,
- und zu 20,3 Gew.-% hochverseifter Polyvinylalkohol als Bindemittel

aufweisende Zwischenschicht von 3 g/m² als erste Lage aufgebracht und getrocknet.

[0055] Auf die Zwischenschicht wird eine zweite Lage unter Nutzung eines Rollraketstreichwerks aufgetragen und getrocknet mit

- 15,3 Gew.-% (atro) hochverseifter Polyvinylalkohol als Bindemittel,
- 19,8 Gew.-% Hohlkörperpigmente,
- 29,8 Gew.-% Stearinsäureamid als Fettsäure,
- 29,8 Gew.-% 1,2-Di(phenoxy)-ethan als wärmeempfindlichen Sensibilisator und
- zusammen 4,4 Gew.-% Zinkstearate und Paraffinwachs als Gleitmittel.

Dabei beziehen sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht (atro) der fertig ausgebildeten zweiten Lage, deren flächenbezogene Masse 5,5 g/m² beträgt.

[0056] Für die Herstellung der Schutzschicht wird eine Beschichtungsmasse umfassend

- Kaolin als anorganisches Pigment (40 Gewichtsteile),
- ein Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol als Bindemittel (100 Gewichtsteile),
- Zinkstearat als Wachs (26,5 Gewichtsteile)
- und Adipinsäuredihydrazid als Vernetzer (10 Gewichtsteile)

verwendet, welche unter Nutzung eines Rollraketstreichwerks aufgetragen und getrocknet wird zur Fertigstellung der Schutzschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 3,5 g/m².

[0057] Das so fertig gestellte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial wird einem Thermodrucker zugeführt. Die Hohlkörperpigmente der zweiten Lage werden zusammen mit dem Stearinsäureamid und dem wärmeempfindlichen Sensibilisator gemäß eines vorbestimmten Karomusters durch den Druckkopf des Thermodruckers zum Schmelzen gebracht, so dass Bereiche in der zweiten Lage mit verschmolzenen Komponenten und ausgefüllten Zwischenbereichen und Bereiche mit unverschmolzenen Komponenten und unausgefüllten Zwischenbereichen entstehen. Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial weist somit ein sehr gut erkennbares, scharfkantiges Schriftbild auf mit geschwärzten Bereichen dort, wo die Hohlkörperpigmente in der zweiten Lage durch die Wärmezufuhr des Druckkopfes des Thermodruckers miteinander verschmolzen sind. Die geschwärzten Bereiche entstammen der einheitlichen Färbung der Zwischenschicht, deren Färbung durch die transparenten Bereiche der zweiten Lage mit den dort verschmolzenen Hohlkörperpigmenten zu erkennen sind.

[0058] Proben des so hergestellten erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials werden nunmehr einer weiteren messtechnischen Untersuchung zugeführt. Zu diesem Zweck wird die Weiße des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei Verwendung von Licht einmal mit, einmal ohne UV-Anteil bestimmt, wobei die Messungen durchgeführt werden entsprechend den Vorgaben der ISO 2469 / ISO 2470 mit der Maßgabe, dass bei den hier vorgenommenen Messungen D65-Licht verwendet wird bei einem Betrachtungswinkel von 8°. Die Weißmessungen erfolgen dabei unter Verwendung eines Gerätes der Type Elrepho 3000 (Lichtart D 65/10). Die ermittelten Werte liegen bei 56 % (mit UV-Anteil) bzw. bei 52 % (ohne UV), was weitestgehend zwar einem grauen Papier entspricht, angesichts dieser Beschichtungs- und Funktionstechnologie aber diesseits als akzeptabel und verkaufsfähig angesehen wird.

[0059] Zur messtechnischen Erfassung des optischen Unterschieds zwischen Schriftbild und Hintergrundweiße wird die jeweilige optischen Druckdichte vor und nach der Ausbildung eines schwarz/weiß kariert-gestalteten Thermoprobeausdrucks mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) ermittelt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie

pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm² zum Einsatz kommt. Für jede Einzelbestimmung wird der jeweils nicht bedruckte bzw. wird der jeweils Thermo-bedruckte Bereich an drei Stellen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Firma Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz). Für die unbedruckten Bereiche ergibt sich eine mittlere optische Dichte von 0,33 ODU (Optical Density Units), für die Thermo-bedruckten Bereiche eine mittlere optische Dichte von 1,22 ODU. Mit einer Differenz von 0,89 ODU als Kontrast zwischen bedruckten und unbedruckten Bereichen beweist die vorliegende Erfindung, dass ein ausgebildetes Schriftbild gut zu erkennen ist, was den Wert der vorliegenden Erfindung unterstreicht.

Begriffsliste:

[0060]

- (1) erste Lage, aufweisend eine intensive Färbung
- (2) zweite Lage
- (2-1) durchscheinende Bereiche der zweiten Lage
- (2-2) undurchsichtige Bereiche der zweiten Lage
- (10) Substrat
- (11) Substrat als erste Lage
- (21) Zwischenschicht als erste Lage
- (40) Schutzschicht

Patentansprüche

1. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer ersten Lage und einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage, wobei,

- ☐ die erste Lage zumindest zugewandt zur zweiten Lage eine intensive Färbung aufweist und
- ☐ die zweite Lage Hohlkörperpigmente aufweist, die zur Ausbildung eines Schriftbildes durch lokal begrenzte Wärmebehandlung schmelzbar sind,

dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht aufweist.

2. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 mit

- mindestens einer ersten Lage,
- einer die erste Lage zumindest teilweise abdeckenden zweiten Lage
- und mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckenden Schutzschicht

dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial

- ☐ ein bahnförmiges Substrat,
- ☐ mindestens eine gefärbte Zwischenschicht als erste Lage,
- ☐ eine die gefärbte Zwischenschicht als erste Lage zumindest teilweise abdeckende zweite Lage
- ☐ und mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht umfasst, wobei die zweite Lage Hohlkörperpigmente umfasst, die zur Ausbildung eines Schriftbildes durch lokal begrenzte Wärmebehandlung schmelzbar sind.

3. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht anorganische Pigmente enthält, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat, Aluminiumoxid und Böhmit.

4. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hohlkörperpigmente der zweiten Lage durch lokal begrenzte Wärmebehandlung in Form eines Schriftbildes verschmolzen sind.

5. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht als Bestandteile mindestens aufweist:

- mindestens ein anorganisches Pigment,
- mindestens ein Bindemittel,
- mindestens ein Wachs.

6. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine die zweite Lage zumindest teilweise abdeckende Schutzschicht zusätzlich mindestens aufweist:

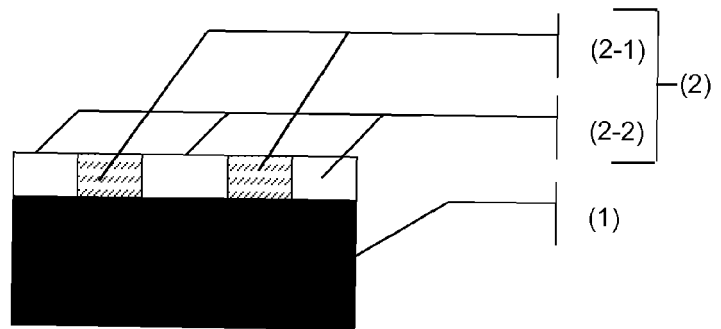
- optische Aufheller,
- mindestens einen Vernetzer.

7. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 5 und 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Bindemittel der Schutzschicht ausgesucht ist aus der Liste, umfassend:

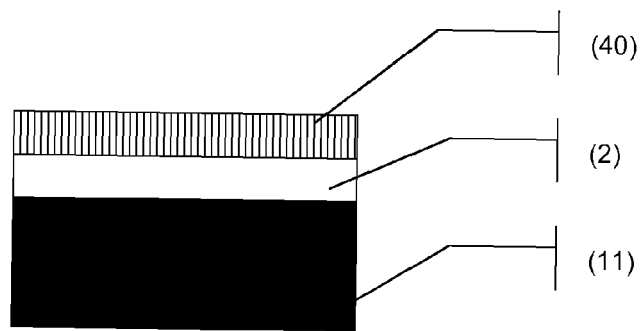
- ☐ Polyvinylalkohol,
- ☐ mit Carboxyl-, Diaceton- oder Silanolgruppen

- modifizierter Polyvinylalkohol,
☐ Mischungen verschiedener Carboxyl-, Diacet-
 on- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkoho-
 le.
8. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch**
gekennzeichnet, dass das mindestens eine Wachs
 ein Zinkstearat ist. 5
9. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch**
gekennzeichnet, dass der mindestens eine Vernet-
 zer der Schutzschicht ausgesucht ist aus der Liste,
 umfassend: 10
- zyklische Harnstoffe,
 - Methyloiharnstoff,
 - Amoniumzirkoniumkarbonat,
 - Polyaminepichlorhydrinharz. 15
10. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch**
gekennzeichnet, dass das bahnförmige wärme-
 empfindliche Aufzeichnungsmaterial in seiner zwei-
 ten Lage neben den Hohlkörperpigmenten auch 20
- mindestens eine Fettsäure
 oder
 - mindestens einen wärmeempfindlichen Sen-
 sibilisator
 oder
 - mindestens eine Fettsäure und mindestens
 einen wärmeempfindlichen Sensibilisator auf-
 weist. 25
11. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeich-**
net, dass die wärmeempfindlichen Sensibilisatoren
 ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: 30
- Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, 2-(2H-benzotria-
 zol-2-yl)-p-cresol, p-Benzylbiphenyl, 1,2-
 Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylpheno-
 xy)ethan, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, Di-
 benzyloxalat, Benzylnaphthylether, Dimethylte-
 rephthalat, Diphenylsulfon. 35
12. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach einem der Ansprüche 10 und 11, **da-**
durch gekennzeichnet, dass die zweite Lage als
 Fettsäuren aufweist mindestens eine Komponente,
 ausgesucht aus: 40
- Fettsäureamide, 45
 - hydroxymethylierte Fettsäureamide. 50
13. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **da-**
durch gekennzeichnet, dass ein auf Gew.-% (atro)
 in der zweiten Lage bezogenes Verhältnis von Fett-
 säureamiden und/oder hydroxymethylierten Fett-
 säureamiden zu wärmeempfindliche Sensibilisato-
 ren, bevorzugt ausgesucht aus der Liste umfassend
 Benzylnaphthylether und 1,2-Di(phenoxy)-ethan in
 einem Bereich von 1 : 2 bis 2 : 1 liegt. 55
14. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **da-**
durch gekennzeichnet, dass ein auf Gew.-% (atro)
 in der zweiten Lage bezogenes Verhältnis von der
 Gesamtmenge an Hohlkörperpigmenten zur Ge-
 samtmenge aus Fettsäuren und wärmeempfindli-
 chen Sensibilisatoren
 in einem Bereich von 1,0 : 2,5 bis 1 : 4,5 liegt. 60
15. Bahnförmiges wärmeempfindliches Aufzeichnungs-
 material nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **da-**
durch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungs-
 material als Etikett eine rückseitige (Selbst)Klebe-
 schicht ausweist. 65

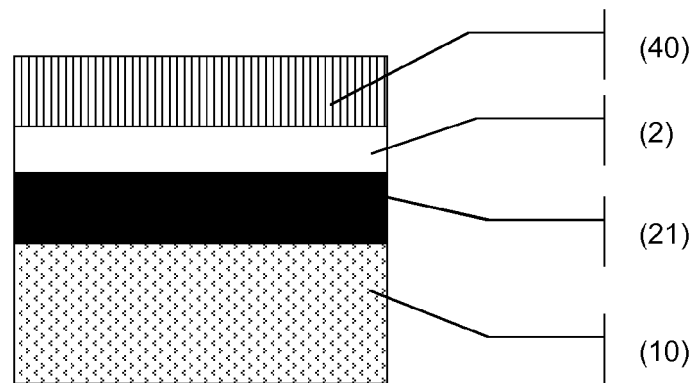
Figur 1:



Figur 2:



Figur 3:





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 18 3864

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y,D	WO 2012/145456 A1 (ROHM & HAAS [US]; KOEHLER AUGUST PAPIERFAB [DE]; CHUNG CHAO-JEN [US];) 26. Oktober 2012 (2012-10-26) * Zusammenfassung * * Seite 2, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 31 * -----	1-15	INV. B41M5/36 B41M5/42 ADD. B41M5/124 B41M5/41
Y	US 6 043 193 A (CHEN HUIJUAN D [US] ET AL) 28. März 2000 (2000-03-28) * Zusammenfassung * * Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 17 * * Beispiel 1 * -----	1-15	
Y	US 2007/065749 A1 (KASPERCHIK VLADEK [US] ET AL) 22. März 2007 (2007-03-22) * Zusammenfassung * * Absatz [0012] - Absatz [0018] * * Absatz [0031] - Absatz [0033] * -----	1-15	
Y	WO 92/13723 A1 (SCIMAT LTD [GB]) 20. August 1992 (1992-08-20) * Zusammenfassung * * Seite 6, Zeile 21 - Seite 8, Zeile 6 * * Seite 10, Zeile 4 - Zeile 21 * * Seite 11, Zeile 17 - Seite 12, Zeile 3 * -----	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 11. Februar 2015	Prüfer Vogel, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 14 18 3864

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-02-2015

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	WO 2012145456 A1	26-10-2012	CN 103635329 A EP 2678167 A1 JP 2014512290 A KR 20140018338 A US 2014037901 A1 WO 2012145456 A1	12-03-2014 01-01-2014 22-05-2014 12-02-2014 06-02-2014 26-10-2012
20	US 6043193 A	28-03-2000	DE 19926459 A1 GB 2338796 A JP 2000025333 A US 6043193 A	30-12-1999 29-12-1999 25-01-2000 28-03-2000
25	US 2007065749 A1	22-03-2007	US 2007065749 A1 WO 2007040751 A1	22-03-2007 12-04-2007
30	WO 9213723 A1	20-08-1992	EP 0571440 A1 JP H06505929 A WO 9213723 A1	01-12-1993 07-07-1994 20-08-1992
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0512114 A1 [0005] [0007]
- WO 2012145456 A1 [0006] [0007]
- EP 1778499 B1 [0007]