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

(11) **EP 3 352 991 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.01.2019 Patentblatt 2019/05

(21) Anmeldenummer: **17777054.2**

(22) Anmeldetag: **29.09.2017**

(51) Int Cl.:
B41M 5/323 *(2006.01)* ***B41M 5/333*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2017/074875

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2018/065328 (12.04.2018 Gazette 2018/15)

(54) WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

MATÉRIEL D'ENREGISTREMENT SENSIBLE À LA CHALEUR

(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: **07.10.2016 EP 16192933**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.2018 Patentblatt 2018/31

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

(72) Erfinder:
- **BOXHAMMER, Claas**
  32051 Herford (DE)
- **SCHREER, Martin**
  49326 Melle (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2016/136203
DE-A1-102015 104 306
JP-A- 2014 218 062

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

EP 3 352 991 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend a) eine Verbindung der Formel (I) und b) eine Verbindung der Formel (II), eine Verwendung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.

[0002] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer hohen Beliebtheit. Diese Beliebtheit ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass ihre Verwendung mit dem Vorteil verbunden ist, dass die farbbildenden Komponenten in dem Aufzeichnungsmaterial selbst enthalten sind und daher toner- und farbkartuschenfreie Drucker verwendet werden können. Es ist daher nicht mehr nötig, Toner- oder Farbkartuschen zu erwerben, zu bevorraten, zu wechseln bzw. aufzufüllen. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr und im Einzelhandel weitgehend flächendeckend durchgesetzt.

[0003] In der 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 von der Industrie und insbesondere vom Handel nicht außer Acht gelassen werden können. So stehen in letzter Zeit 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*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N*-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff, der Firma BASF SE,
- D8, das ist 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, und
- *N*-{2-[(Phenylcarbamoyl)amino]phenyl}benzolsulfonamid.

[0004] Mit dem Ziel, wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien insbesondere in ihrer Verwendung als Tickets oder Lottoscheine hinsichtlich ihrer Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen wie Wärme, Feuchtigkeit und Chemikalien zu verbessern, wurde die zugrunde liegende Chemie und die Herstellungstechnik zur Erzeugung solcher Aufzeichnungsmaterialien immer weiterentwickelt.

[0005] Zur Steigerung der Beständigkeit eines auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhältlichen Thermoausdrucks (wärmeinduzierte Aufzeichnung) gegenüber Wasser, wässerigen Alkohollösungen und Weichmachern schlägt die DE 10 2004 004 204 A1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vor, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht übliche Farbstoffvorläufer sowie die Kombination eines phenolischen Farbentwicklers und eines Farbentwicklers auf Harnstoff-Urethan-Basis aufweist.

[0006] In der DE 10 2015 104 306 A1 wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial beschrieben, das ein Trägersubstrat sowie eine mindestens einen Farbbildner und mindestens einen phenolfreien Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche farbbildende Schicht umfasst, wobei als phenolfreier Farbentwickler beispielsweise N-phenyl-N'[(phenylamino)sulfonyl]-harnstoff,N-(4-methylphenyl)-N'[(4-ethylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(4-ethoxycarbonylphenyl)-N'[(4-ethoxycarbonylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff oder strukturähnliche Verbindungen verwendet werden.

[0007] In der JP 2014-218062 A wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht beschrieben, die zumindest einen Leukofarbstoff und einen Farbentwickler auf einem Träger enthält. Als Farbentwickler wird eine Mischung aus 4,4'-bis(3-Tosylureido)diphenylmethan und N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzenesulfonamid verwendet.

[0008] In der internationalen Patentanmeldung WO 2016/136203 A1 wird eine kristalline Form von N-(2-(3-Phenylureido)phenyl)phenylsulfonamide und die Verwendung dieser kristallinen Form in einem Aufzeichnungsmaterial beschrieben. Die kristalline Form wird durch Angabe von Beugungsreflexen im Röntgenpulverdiffraktogramm bzw. Beugungsdiagramm und durch den Schmelzpunkt charakterisiert und hierdurch von anderen kristallinen Formen dieser Verbindung unterschieden. Es wird zusätzlich erwähnt, dass die kristallinen Formen ebenfalls durch die Absorptionsbanden im IR-Spektrum voneinander unterschieden werden können. Es wird auch gezeigt, dass unterschiedliche kristalline Formen einer Verbindung zu unterschiedlichen Eigenschaften der unter Verwendung dieser Verbindung hergestellten Aufzeichnungsmaterialien führen können.

[0009] Gegenstand der US 2005/0148467 A1 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das zur Ausbildung eines irreversiblen Druckbildes mindestens die Komponenten zweier farbbildender Systeme enthält, wobei das eine System vom Chelat-Typ und das andere ein konventionelles Leuko-Farbstoff-System ist.

[0010] Es besteht jedoch ein ständiger Bedarf nach weiteren wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für die verschiedensten Verwendungen, wobei diese aufgrund hoher Absatzmengen in einem heftig umkämpften Markt zu geringen Produktionskosten herstellbar sein müssen und deshalb über einen einfachen Aufbau verfügen müssen. Eine weitere Herausforderung besteht darin, dass ein bedrucktes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bei seinen typischen Verwendungen als Ticket, Eintrittskarte, Fahrschein, Parkschein und ähnlich einer Vielzahl an unterschiedlichen Umgebungseinflüssen, wie Feuchtigkeit, Wärme oder Chemikalien, ausgesetzt werden.

[0011] So können wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien während der normalen Verwendung mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen in Kontakt gelangen, die die Beständigkeit des Thermoausdrucks beeinflussen können. Diese umfassen neben Wasser und organischen Lösungsmitteln auch Fette und Öle, die beispielsweise in Handpflegeprodukten enthalten sind und beim Berühren des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials auf dieses übertragen werden können. Insbesondere die Beständigkeit gegenüber Fetten und Ölen ist daher sehr relevant.

[0012] Neben der Beständigkeit gegenüber Chemikalien, die mit den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in Kontakt geraten können, müssen wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien auch eine hohe Beständigkeit gegenüber thermischen Einflüssen aufweisen. Auf der einen Seite sollte das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial energieschonend und leicht bedruckt werden können, um beispielsweise bei mobilen Anwendungen wenig Energie zu verbrauchen. Auf der anderen Seite sollte das bedruckte Bild nach dem Druck erhalten bleiben und bei der Einwirkung von Hitze sollte weder das bedruckte Bild ausbleichen, noch sollte sich der ungedruckte Hintergrund verfärben, was dazu führen würde, dass der Druck nicht mehr leserlich ist. Beispielsweise bei Parktickets, die nach dem Drucken hinter der Windschutzscheibe aufbewahrt werden und hierdurch im Sommer hohen Temperaturen und direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt werden, ist die thermische Beständigkeit äußerst relevant.

[0013] Auch bei Tickets wie Konzerttickets oder Flugtickets, die häufig eine lange Zeit im Voraus erstellt werden, oder bei Quittungen bzw. Kaufbelegen, die als Kaufnachweis über eine lange Garantiezeit benötigt werden, ist die Langzeitbeständigkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sehr wichtig.

[0014] Es besteht daher ein ständiger Bedarf nach einer Verbesserung der Beständigkeit des Thermoausdrucks gegenüber verschiedenen Umgebungseinflüssen. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das im bedruckten Zustand eine hohe Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen, wie Feuchtigkeit, Wärme oder Chemikalien, aufweist.

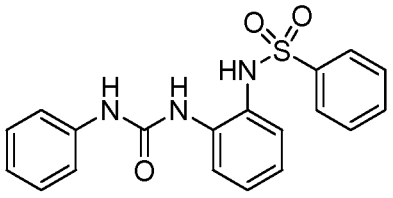
[0015] Vorzugsweise sollen die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eine geringe Langzeitalterung auch bei hohen Temperaturen (40 bis 60 °C) und ggf. hoher Luftfeuchtigkeit aufweisen und dabei eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte oder zumindest gleichbleibende Beständigkeit gegenüber Fett aufweisen.

[0016] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend

i) ein Trägersubstrat und
ii) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,

wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Farbbildner und ein Farbentwicklergemisch umfasst und das Farbentwicklergemisch

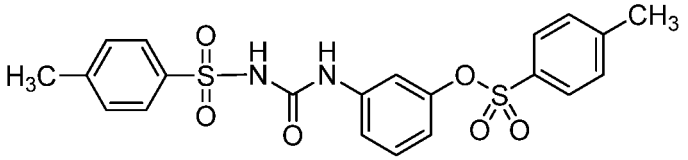
a) eine Verbindung der Formel (I)



(I),

enthält, wobei die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401 ± 20 cm^{-1} aufweist,
und

b) eine Verbindung der Formel (II)



(II)

enthält.

[0017] Bei der Verbindung mit der Formel (II) handelt es sich um die bereits bekannte Verbindung *N*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N'*-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff, die unter der Bezeichnung Pergafast 201 vertrieben wird und beispielsweise in der EP 1 140 515 B1 beschrieben ist. Bei Pergafast 201 handelt es sich um den am häufigsten verwendeten phenolfreien Farbentwickler.

[0018] Die Verbindung mit der Formel (I) ist ebenfalls bereits bekannt und wird beispielsweise in der EP 2 923 851 A1 beschrieben. Sie wird unter der Bezeichnung NKK vertrieben. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die Verbindung der Formel (I) in zwei unterschiedlichen kristallinen Formen vorliegen kann. Beide kristallinen Formen weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf, die Einflüsse auf das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial haben können.

[0019] Eine kristalline Form der Verbindungen mit der Formel (I) weist einen Schmelzpunkt von ca. 158 °C auf, während die zweite erfindungsgemäß verwendete kristalline Form der Verbindungen mit der Formel (I) einen Schmelzpunkt von 175 °C aufweist. Im Zusammenhang mit wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurde in der Literatur bisher lediglich die Verbindung mit der Formel (I) beschrieben, bei der es sich um die kristalline Form mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C handelt (vgl. beispielsweise EP 2 923 851 A1 Absatz [0084]). Weder die Herstellung, noch die Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindungen mit der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 175 °C sind in der Literatur beschrieben. Entsprechend muss davon ausgegangen werden, dass immer die kristalline Form der Verbindung mit der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C verwendet wurde, auch wenn der Schmelzpunkt in dem entsprechenden Dokument nicht explizit erwähnt wird. Die erfindungsgemäß verwendete kristalline Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C ist seit Kurzem auch kommerziell erhältlich.

[0020] Erfindungsgemäß bevorzugt ist daher ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel (I) einen (vorzugsweise endothermen) Übergang bei einer Temperatur zwischen 170 °C und 178 °C aufweist, vorzugsweise zwischen 173 °C und 177 °C, besonders bevorzugt zwischen 174 °C und 176 °C aufweist, bestimmt mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DKK) bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

[0021] Beide kristallinen Formen der Verbindungen mit der Formel (I) lassen sich ebenfalls im IR-Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden. Besonders charakteristisch ist bei der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindungen mit der Formel (I) eine Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 3401 ± 20 cm^{-1}. Bei der kristallinen Form der Verbindungen mit der Formel (I), die einen Schmelzpunkt von ca. 158 °C aufweist, liegt diese Bande nicht vor, sondern jeweils eine Bande bei 3322 und 3229 cm^{-1}.

[0022] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel (I) im IR-Spektrum Absorptionsbanden bei 689 ± 10 cm^{-1}, 731 ± 10 cm^{-1}, 1653 ± 10 cm^{-1} 3364 ± 20 cm^{-1} und 3401 ± 20 cm^{-1} aufweist.

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei das IR-Absorptionsspektrum der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) im Wesentlichen mit dem in Fig. 1a), 2a) und/oder 3a) abgebildeten IR-Absorptionsspektrum übereinstimmt.

[0024] Beide kristallinen Formen der Verbindungen mit der Formel (I) lassen sich ebenfalls im Röntgenpulverdiffraktogramm bzw. Beugungsdiagramm voneinander unterscheiden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel (I) ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit Beugungsreflexen bei °20-Werten von 10,00 ± 0,20, 11,00 ± 0,20, 12,40 ± 0,20, 13,80 ± 0,20 und 15,00 ± 0,20 aufweist.

[0025] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel (I) ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufweist, das im Wesentlichen mit dem in Fig. 4b) abgebildeten Röntgenpulverdiffraktogramm übereinstimmt.

[0026] Unter einer Verbindung der Formel (I) wird im Sinne diese Textes immer die kristalline Form beschrieben, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401 ± 20 cm^{-1} aufweist bzw. einen Schmelzpunkt von 175 °C aufweist bzw. einen Übergang bei einer Temperatur zwischen 170 °C und 178 °C aufweist (bestimmt mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DKK) bei einer Aufheizrate von 10 K/min) bzw. im Röntgenpulverdiffraktogramm Beugungsreflexe bei °20-Werten von zumindest 10,00 ± 0,20, 11,00 ± 0,20, 12,40 ± 0,20, 13,80 ± 0,20 und 15,00 ± 0,20 aufweist, sofern das Vorliegen der anderen Kristallstruktur nicht explizit beschrieben wird.

[0027] Es versteht sich, dass die Angabe a) des Schmelzpunktes, b) der Beugungsreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm oder c) der Absorptionsbanden im IR-Spektrum lediglich dazu dienen, die kristalline Form der Verbindung zu

beschreiben und es somit ermöglichen diese kristalline Form von anderen kristallinen Formen der Verbindung zu unterscheiden. Die Angabe einer dieser Messgrößen ist dabei üblicherweise bereits schon ausreichen, um eine Unterscheidung der verschiedenen kristallinen Formen durchzuführen. Besonders bevorzugt ist dabei die Angabe der Absorptionsbanden im IR-Spektrum, da ein IR-Spektrum für den Fachmann sehr leicht und mit hoher Reproduzierbarkeit gemessen werden kann und IR-Spektrometer zu der Grundausstattung im chemischen Labor gehören.

[0028] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eine signifikant verbesserte Langzeitstabilität aufweisen als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch eine Verbindung der Formel (I) oder eine Verbindung der Formel (II) ersetzt wurde. Die erfindungsgemäß verwendete Kombination einer Verbindung der Formel (I) mit einer Verbindung der Formel (II) weist somit einen synergistischen Effekt auf, der nicht vorhersehbar war und daher völlig überraschend ist.

[0029] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Alterung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei einer Lagerung für 24 Stunden bei 90 °C geringer ist als die Alterung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem das Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch eine Verbindung der Formel (I) oder eine Verbindung der Formel (II) ersetzt wurde.

[0030] Ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Alterung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei einer Lagerung für 38 Tage bei 40 °C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit geringer ist als die Alterung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem das Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch eine Verbindung der Formel (I) oder eine Verbindung der Formel (II) ersetzt wurde.

[0031] Die Alterung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird als geringer angesehen, wenn die Druckdichte eines bedruckten Bereichs weniger stark abnimmt als bei der Vergleichsprobe.

[0032] Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien neben der verbesserten Langzeitstabilität auch eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Fett, insbesondere Lanolin, aufweisen als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das erfindungsgemäße Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch eine Verbindung der Formel (I) ersetzt wurde. Dabei kann die Beständigkeit gegenüber Fett, insbesondere Lanolin, auch besser sein als die Fettbeständigkeit eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem das erfindungsgemäße Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch eine Verbindung der Formel (I) oder (II) ersetzt wurde. Entsprechend liegt somit auch im Hinblick auf die Beständigkeit gegenüber Fett ein synergistischer Effekt vor, der nicht vorhersehbar war und daher völlig überraschend ist.

[0033] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Beständigkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber Lanolin nach 14 Tagen höher ist als die Beständigkeit eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem das Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch eine Verbindung der Formel (I) ersetzt wurde.

[0034] Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Beständigkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber Lanolin nach 14 Tagen höher oder gleich ist als die Beständigkeit eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei dem das Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch eine Verbindung der Formel (II) ersetzt wurde.

[0035] Die Beständigkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber Lanolin wird als höher angesehen, wenn die Druckdichte eines bedruckten Bereichs weniger stark abnimmt als bei der Vergleichsprobe.

[0036] Dem Fachmann ist bekannt, dass die Kombination von verschiedenen Entwicklern, wie Verbindungen der Formel (I) oder (II), üblicherweise zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials führt. Üblicherweise führt die Kombination von zwei oder mehr Entwicklern zu einer unerwünschten Änderung der Farbe des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, sodass das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial beispielsweise grau wirkt, ohne dass dabei die sonstigen Eigenschaften verbessert werden. Entsprechend hätte der Fachmann beim Versuch die oben beschriebene Aufgabe zu lösen, nicht in Betracht gezogen, verschiedene Entwickler miteinander zu kombinieren und entsprechende Versuche nicht durchgeführt. Auch aus diesem Grund ist die hier gezeigte erfindungsgemäße Lösung überraschend, da der Fachmann zur Lösung der Aufgabe zunächst das technische Vorurteil, dass zwei Entwickler nicht miteinander kombiniert werden sollen, überwinden musste.

[0037] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 0,5 : 99,5 bis 99,5 : 0,5 beträgt. Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass bei einem Anteil von weniger als 0,5 Gew.-% der Verbindung mit der Formel (I) oder (II), bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen mit der Formel (I) und (II), der positive Einfluss der jeweiligen Verbindung nicht so stark ausgeprägt ist.

[0038] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 35 : 65 bis 65 : 35 beträgt, vorzugsweise 40 : 60 bis 60 : 40 beträgt, besonders bevorzugt 45 : 55 bis 55 : 45 beträgt.

[0039] Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass Mischungen mit einem Massenverhältnis zwischen der

Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) von ca. 1 : 1 bzw. in den oben definierten Bereichen von 35 : 65 bis 65 : 35, vorzugsweise 40 : 60 bis 60 : 40, besonders bevorzugt 45 : 55 bis 55 : 45, einen synergistischen Effekt sowohl im Hinblick auf eine verbesserte Langzeitstabilität als auch im Hinblick auf eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Lanolin aufweisen. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Farbentwicklergemisch Mischungen mit diesen Massenverhältnissen, d.h. Mischungen mit gleichen oder annähernd gleichen Massenanteilen der Verbindungen der Formel (I) und (II) aufweisen, zeigen bessere Eigenschaften als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Farbentwicklergemisch in gleichen Gewichtsteilen durch nur eine Verbindung der Formel (II) oder (I) ersetzt wurde.

[0040] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei das Trägersubstrat ein Papier, synthetisches Papier oder eine Kunststofffolie ist. Als Trägersubstrat ist ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier besonders bevorzugt, da es eine gute Recyclingfähigkeit und eine gute Umweltverträglichkeit aufweist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein Streichrohpapier zu verstehen, das nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandelt wurde. Als Kunststofffolien sind Folien aus Polypropylen oder anderen Polyolefinen bevorzugt. Erfindungsgemäß bevorzugt sind auch Papiere, die mit einem oder mehreren Polyolefinen (insbesondere Prolypropylen) beschichtet sind.

[0041] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante ist das Trägersubstrat ein Papier mit einem Anteil aus recycelten Fasern von mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfaserstoffanteil in dem Papier.

[0042] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, zusätzlich enthaltend eine zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gelegene Zwischenschicht, wobei die Zwischenschicht vorzugsweise Pigmente enthält. Bei den Pigmenten kann es sich um organische Pigmente, anorganische Pigmente oder um eine Mischung aus organischen Pigmenten und anorganischen Pigmenten handeln.

[0043] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht im Bereich von 5 bis 20 g/m^2, bevorzugt im Bereich von 7 bis 12 g/m^2 liegt.

[0044] Für den Fall, dass die Zwischenschicht Pigmente enthält, ist es in einer Ausgestaltung der Erfindung bevorzugt, wenn es sich bei den Pigmenten um organische Pigmente, vorzugsweise um organische Hohlkörperpigmente handelt.

[0045] Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Einbindung von organischen Pigmenten in die Zwischenschicht vorteilhaft ist, da organische Pigmente ein hohes Wärmereflexionsvermögen aufweisen. Durch eine gesteigerte Wärmereflexion der mit organischen Pigmenten ausgestalteten Zwischenschicht wird das Ansprechverhalten der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gegenüber Wärme erhöht, da die eingestrahlte Wärme zumindest teilweise in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reflektiert wird, statt sie an das Trägersubstrat zu leiten. Dadurch wird die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials deutlich erhöht und ferner die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker gesteigert. Zudem kann der Energieverbrauch während des Druckvorgangs gesenkt werden, was insbesondere bei mobilen Geräten vorteilhaft ist. Hohlkörperpigmente weisen in ihrem Inneren Luft auf, wodurch sie üblicherweise eine noch höhere Wärmereflexion aufweisen und die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials können noch weiter erhöht werden.

[0046] Für den Fall, dass die Zwischenschicht Pigmente enthält, ist es in einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung bevorzugt, wenn es sich bei den Pigmenten um anorganische Pigmente handelt, vorzugsweise ausgewählt aus der Liste bestehend aus kalziniertem Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumcarbonat, Aluminiumoxid und Böhmit.

[0047] Werden in die zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat gelegene Zwischenschicht anorganische Pigmente eingebunden, können diese Pigmente die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Bestandteile (z.B. Wachse) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen damit eine noch sicherere und schnellere Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung.

[0048] Besonders vorteilhaft ist es, wenn die anorganischen Pigmente der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 cm^3/100 g und noch besser von 100 cm^3/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweisen. Kalziniertes Kaolin hat sich aufgrund seines großen Absorptionsreservoirs in den Hohlräumen besonders bewährt. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0049] Das Mengenverhältnis zwischen organischem und anorganischem Pigment ist eine Kombination der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 5 bis 30 Gew.-% bzw. besser zu 8 bis 20 Gew.-% aus organischem und zu 95 bis 70 Gew.-% bzw. besser zu 92 bis 80 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen Pigmenten und/oder anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

[0050] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Zwischenschicht ggf. neben den anorganischen und/oder organischen Pigmenten, mindestens ein Bindemittel enthält, vorzugsweise auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Im Rahmen von Versuchen mit anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass ein Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der Zwischenschicht zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-% in der Zwischenschicht, eine besonders geeignete Ausführungsform darstellt.

[0051] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei der Farbbildner ausgewählt ist aus Derivaten von Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Fluoran, Phthalid, Lactam, Triphenylmethan, Phenothiazin und Spiropyran.

[0052] Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Farbbildner besonders gute Eigenschaften in Kombination mit dem erfindungsgemäß verwendeten Farbentwicklergemisch aufweisen.

[0053] Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial weist als Farbbildner vorzugsweise Verbindungen des Fluorantyps auf, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3'-methylphenylamino)fluoran (6'-(diethylamino)-3'-methyl-2'-(m-tolylamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one; ODB-7), 3-Di-n-pentyl-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(Diethylamino)-6-Methyl-7-(3-Methylphenylamino)fluoran, 3-Di-n-butylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-xylidinofluoran, 3-Diethylamino-7-(2-carbomethoxyphenylamino)fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-(4-n-butyl-phenylamino)fluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-n-Dibutylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2), 3-(N-Methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Methyl-N-tetrahydrofurfuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran), 3-(N-Ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-4-toluidino)6-methyl-7-(4-toluidino)fluoran und 3-(N-Cyclopentyl-N-ethyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran.

[0054] Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Farbbildner die in den Absätzen [0049] bis [0052] der EP 2 923 851 A1 genannten Verbindungen enthalten.

[0055] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei der Farbbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-N-Di-n-butylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2) und 3-(N-Ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran.

[0056] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Sensibilisator enthält.

[0057] Bei Verwendung eines Sensibilisators wird der Sensibilisator während der Zuführung von Wärme während des Druckvorgangs zuerst geschmolzen und der geschmolzene Sensibilisator löst die in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht nebeneinander vorliegenden Farbbildner und Farbentwickler und/oder senkt die Schmelztemperatur der Farbbildner und Farbentwickler, um eine Farbentwicklungsreaktion herbeizuführen. Der Sensibilisator nimmt an der Farbenwicklungsreaktion selbst nicht teil.

[0058] Unter einem Sensibilisator werden daher Substanzen verstanden, die zur Einstellung der Schmelztemperatur der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht dienen und mit denen vorzugsweise eine Schmelztemperatur von ca. 70 bis 80 °C eingestellt werden kann, ohne dass die Sensibilisatoren selbst an der Farbenwicklungsreaktion beteiligt sind.

[0059] Erfindungsgemäß können als Sensibilisatoren beispielsweise Fettsäuresalze, Fettsäureester und Fettsäureamide (z.B. Zinkstearat, Stearinsäureamid, Palmitinsäureamid, Oleinsäureamid, Laurinsäureamid, Ethylen- und Methylenbisstearinsäureamid, Methylolstearinsäureamid), Naphthalinderivate, Biphenylderivate, Phtalate und Terephtalate eingesetzt werden.

[0060] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei der Sensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-cresol, 2,2'-Bis(4-methoxyphenoxy)diethylether, 4,4'-Diallyloxydiphenylsulfon, 4-Acetylacetophenon, 4-Benzybiphenyl, Acetoessigsäureanilide, Benzyl-2-naphthylether, Benzyl-naphthylether, Benzyl-4-(benzyloxy)benzoat, Benzylparaben, Bis(4-chlorbenzyl)oxalatester, Bis(4-methoxyphenyl)ether, Dibenzyloxalat, Dibenzylterephthtalat, Dimethylterephtalat, Dimethylsulfon, Diphenyladipat, Diphenylsulfon, Ethylenbisstearinsäureamind, Fettsäureanilide, m-Terpenyl, N-Hydroxymethylstearinsäureamind, N-Methylolstearamid, N-Stearylharnstoff, N-Stearylstearinsäureamid, p-Benzylbiphenyl, Phenylbenzolsulfonatester, Salicylsäureanilid, Stearamid und α,α'-Diphenoxyxylen, wobei Benzylnaphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Diphenoxyethan besonders bevorzugt sind.

[0061] Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Sensibilisator die in den Absätzen [0059] bis [0061] der EP 2 923 851 A1 genannten Verbindungen enthalten.

[0062] Entsprechend einer ersten bevorzugten Ausführung werden diese Sensibilisatoren jeweils allein, das bedeutet, nicht in Kombination mit den anderen genannten Sensibilisatoren aus der vorstehenden Liste, eingesetzt. Entsprechend einer zweiten, gleichsam bevorzugten Ausführung werden mindestens zwei Sensibilisatoren, ausgesucht aus der vorstehenden Liste, in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden.

[0063] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei der Sensibilisator einen Schmelzpunkt von 60 °C bis 180 °C, bevorzugt einem Schmelzpunkt von 80 °C bis 140 °C aufweist.

[0064] Weiterhin kann sich in den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien die Verwendung von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (4,4'-DDS, Dapson) als ein zusätzliches Additiv in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als gegebenenfalls zweckmäßig erweisen. Die Verwendung von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon in Ther-

mopapieren ist z.B. in der WO 2014/143174 A1 beschrieben. Die Erfindung kann in diesem Fall dann ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial betreffen, wobei 4,4'-Diaminodiphenylsulfon in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, insbesondere zusätzlich als Additiv, enthalten ist.

[0065] Erfindungsgemäß bevorzugt sind wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ein Bindemittel enthält, vorzugsweise ein vernetztes oder unvernetztes Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol, carboxylgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, einer Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, silanolgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, diaceton-modifiziertem Polyvinylalkohol, Acrylat-Copolymer und filmbildenden Acrylcopolymeren.

[0066] Gewünschten falls enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben einem oder mehreren Bindemitteln ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel. Bevorzugt ist das Vernetzungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zirconiumcarbonat, Polyamidaminepichlorhydrinharzen, Borsäure, Glyoxal, Dihydroxy bis(ammonium lactato)titanium(IV) (CAS-Nr. 65104-06-5; Tyzor® LA) und Glyoxalderivaten.

[0067] Ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus einer solchen Beschichtungsmasse, enthaltend ein oder mehrere Bindemittel und ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel, gebildet ist, enthält in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein oder mehrere durch Umsetzung mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln vernetzte Bindemittel, wobei das oder die Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Zirconiumcarbonat, Polyamidaminepichlorhydrinharzen, Borsäure, Glyoxal, Dihydroxy bis(ammonium lactato)titanium(IV) (CAS-Nr. 65104-06-5; Tyzor® LA) und Glyoxalderivaten. Unter "vernetztes Bindemittel" wird dabei das durch Umsetzung eines Bindemittels mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln gebildete Reaktionsprodukt verstanden.

[0068] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von 1,5 bis 6 g/m^2 liegt, vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5,5 g/m^2 liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,8 g/m^2 liegt.

[0069] Ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei der Anteil des Farbentwicklergemisches in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht 35 bis 15 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 31 bis 19 Gew.-%, besonders bevorzugt 28 bis 22 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffanteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0070] In erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können zusätzlich noch Bildstabilisatoren, Dispergiermittel, Antioxidationsmittel, Trennmittel, Entschäumer, Lichtstabilisatoren, Aufheller, wie sie im Stand der Technik bekannt sind, eingesetzt werden. Jede der Komponenten wird üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere - mit Ausnahme von Entschäumer - 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf den gesamten Feststoffanteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Bei Einsatz von Entschäumer in den diesbezüglichen Rezepturen kann in den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien der Entschäumer in Mengen von 0,03 bis 0,05 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf den gesamten Feststoffanteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0071] In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wird die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollständig oder teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt.

[0072] Durch die Anordnung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht ist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auch nach außen bzw. zum Trägersubstrat der nächsten Lage innerhalb einer Rolle abgeschirmt, sodass sie ein Schutz vor äußeren Einflüssen erfolgt.

[0073] Eine derartige Schutzschicht hat in solchen Fällen neben dem Schutz der unter der Schutzschicht angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen häufig den zusätzlichen positiven Effekt, die Bedruckbarkeit des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials insbesondere im Indigo-. Offset- und Flexodruck zu verbessern. Aus diesem Grund kann es für bestimmte Anwendungsfälle erwünscht sein, dass das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Schutzschicht aufweist, obwohl durch die Präsenz eines Farbentwicklergemisches wie oben definiert in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials die Beständigkeit eines auf einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhältlichen Thermoausdrucks gegenüber Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkoholen, Fetten, Ölen und deren Mischungen auch ohne Schutzschicht bereits ausreichend ist.

[0074] Bevorzugt enthält die Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ein oder mehrere vernetzte oder unvernetzte Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mit Carboxylgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, mit Silanolgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, Diaceton-modifizierten Polyvinylalkoholen, teil- und vollverseiften Polyvinylalkoholen und filmbildenden Acrylcopolymeren.

[0075] Bevorzugt, sofern vorhanden, enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben einem oder mehreren Bindemitteln ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel. Bevorzugt ist das Vernetzungsmittel dann ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Epichlorhydrin-

harzen, Adipinsäuredihydrazid, Melaminformaldehyd, Harnstoff, Methylolharnstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat und Polyamidepichlorhydrinharzen.

[0076] Ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Schutzschicht aus einer solchen Beschichtungsmasse enthaltend ein oder mehrere Bindemittel und ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel gebildet ist, enthält in der Schutzschicht ein oder mehrere durch Umsetzung mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln vernetzte Bindemittel, wobei das oder die Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Epichlorhydrinharzen, Adipinsäuredihydrazid Melaminformaldehyd, Harnstoff, Methylolharnstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat, Polyamidepichlorhydrinharzen und Dihydroxybis(ammonium lactato)titanium(IV) Tyzor® LA (CAS-Nr. 65104-06-5). Unter "vernetztes Bindemittel" wird dabei das durch Umsetzung eines Bindemittels mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln gebildete Reaktionsprodukt verstanden.

[0077] In einer ersten Ausführungsvariante ist die die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise abdeckende Schutzschicht erhältlich aus einer Beschichtungsmasse umfassend einen oder mehrere Polyvinylalkohole und ein oder mehrere Vernetzungsmittel. Es ist bevorzugt, dass der Polyvinylalkohol der Schutzschicht mit Carboxyl- oder insbesondere Silanolgruppen modifiziert ist. Auch Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole sind bevorzugt einsetzbar. Eine solche Schutzschicht besitzt eine hohe Affinität gegenüber der im Offset-Druckprozess eingesetzten, bevorzugt UV-vernetzenden Druckfarbe. Dies unterstützt entscheidend dabei, die Forderung nach einer hervorragenden Bedruckbarkeit innerhalb des Offset-Drucks zu erfüllen.

[0078] Das oder die Vernetzungsmittel für die Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Polyaminepichlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Melaminformaldehyd und Dihydroxybis(ammonium lactato)titanium(IV) Tyzor® LA (CAS-Nr. 65104-06-5). Auch Mischungen verschiedener Vernetzungsmittel sind möglich.

[0079] Bevorzugt liegt in der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante das Gewichtsverhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungsmittel 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 Vernetzungsmittel im Bereich von 100 Gewichtsteilen zu 8 bis 11 Gewichtsteilen.

[0080] Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante zusätzlich ein anorganisches Pigment enthält. Dabei ist das anorganische Pigment vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Bentonit, Aluminiumhydroxid, Kalziumcarbonat, Kaolin und Mischungen aus den genannten anorganischen Pigmenten.

[0081] Es ist bevorzugt, die Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,0 g/m^2 bis 6 g/m^2 und besonders bevorzugt von 1,2 g/m^2 bis 3,8 g/m^2 aufzutragen. Dabei wird die Schutzschicht bevorzugt einlagig ausgebildet.

[0082] In einer zweiten Ausführungsvariante umfasst die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer als Bindemittel, ein Vernetzungsmittel und einen Pigmentbestandteil, wobei der Pigmentbestandteil der Schutzschicht aus einem oder mehreren anorganischen Pigmenten besteht und mindestens 80 Gew.-% aus einem hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit gebildet sind, das Bindemittel der Schutzschicht aus einem oder aus mehreren wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren besteht und das Bindemittel-/Pigmentverhältnis in einem Bereich von 7 : 1 bis 9 : 1 liegt.

[0083] Ein selbstvernetzendes Acrylpolymer innerhalb der Schutzschicht gemäß der hier beschriebenen zweiten Ausführungsvariante ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisaten, Acrylamidgruppen enthaltenden Copolymerisaten aus Styrol und Acrylsäureester sowie Copolymeren auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester. Letztere sind bevorzugt. Als Pigment kann alkalisch aufbereiteter Bentonit, natürliches oder gefälltes Kalziumkarbonat, Kaolin, Kieselsäure oder Aluminiumhydroxid in die Schutzschicht eingebunden sein. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus zyklischem Harnstoff, Methylolharnstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat und Polyamidepichlorhydrinharzen.

[0084] Durch die Wahl eines wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymers als Bindemittel und dessen Gewichtsverhältnis (i) zum Pigment in einem Bereich von 7 : 1 bis 9: 1 sowie (ii) zum Vernetzungsmittel größer als 5 : 1 ist schon bei einer Schutzschicht mit relativ geringer flächenbezogener Masse eine hohe Umweltresistenz des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegeben. Solche Gewichtsverhältnisse sind somit bevorzugt.

[0085] Die Schutzschicht selbst kann mittels üblicher Streichwerke aufgetragen werden, wofür unter anderem eine Streichfarbe nutzbar ist, bevorzugt mit einer flächenbezogene Masse in einem Bereich von 1,0 bis 4,5 g/m^2. In einer alternativen Variante ist die Schutzschicht aufgedruckt. 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.

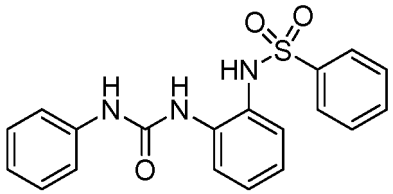
[0086] Das Erscheinungsbild der Schutzschicht wird maßgeblich durch die Art der Glättung und der die Friktion im Glättwerk und Kalander beeinflussenden Walzenoberflächen und deren Materialien bestimmt. Insbesondere wegen bestehender Marktanforderungen wird eine Rauhigkeit (Parker Print Surf Rauhigkeit) der Schutzschicht von kleiner als

1,5 μm (bestimmt entsprechend der ISO-Norm 8791, Teil 4) als bevorzugt angesehen. Besonders bewährt hat sich im Rahmen der dieser Erfindung vorausgegangenen Versuchsarbeiten die Verwendung von Glättwerken, bei denen NipcoFlex™- oder zonengeregelte Nipco-P™-Walzen zum Einsatz kommen; die Erfindung ist jedoch hierauf nicht beschränkt.

[0087] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Eintrittskarten, Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszüge, Selbstklebeetikett, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier, Sicherheitspapier oder Barcode-Etiketten.

[0088] Ein weiter Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft Produkte, vorzugsweise Eintrittskarten, Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszüge, Selbstklebeetikett, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier, Sicherheitspapier oder Barcode-Etiketten, umfassend ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

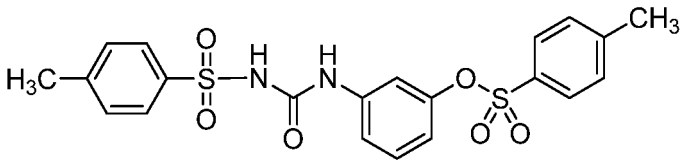
[0089] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Verwendung einer Verbindung der Formel (I)



(I),

wobei die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401 ± 20 cm^{-1} aufweist,

zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit (insbesondere bei 40 °C und 90 % r.F.) eines Druckbildes eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem eine Verbindung der Formel (II)



(II)

als Farbentwickler enthalten ist, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 0,5 : 99,5 bis 99,5 : 0,5 beträgt, vorzugsweise 35 : 65 bis 65 : 35 beträgt, weiter bevorzugt 40 : 60 bis 60 : 40 beträgt, weiter bevorzugt 45 : 55 bis 55 : 45 beträgt.

[0090] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, mindestens umfassend folgende Verfahrensschritte:

i. Bereitstellen oder Herstellen eines Trägersubstrates;

ii. Bereitstellen oder Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung, umfassend eine Verbindung der Formel (I) wie in einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial eingesetzt und eine Verbindung der Formel (II) wie in einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial eingesetzt;

iii. Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten Beschichtungszusammensetzung auf das bereitgestellte oder hergestellte Trägersubstrat;

iv. Trocknen der aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0091] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren zusätzlich umfassend die Verfahrensschritte

a) Bereitstellen oder Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung umfassend Pigmente;

b) Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten Beschichtungszusammensetzung auf dem Trägersubstrat;

c) Trocknen der aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer Zwischenschicht;

wobei die Verfahrensschritte a) bis c) vor dem Verfahrensschritt ii. durchgeführt werden und die Zwischenschicht zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnet ist. Sofern eine Zwischenschicht ausgebildet wird, erfolgt das Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten Beschichtungszusammensetzung in Schritt iii. des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die ausgebildete Zwischenschicht und nicht direkt auf das bereitgestellte oder hergestellte Trägersubstrat.

[0092] Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist ein Verfahren zusätzlich umfassend die Verfahrensschritte

A) Bereitstellen oder Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung;

B) Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten Beschichtungszusammensetzung auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht;

C) Trocknen der aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer Schutzschicht;

wobei die Verfahrensschritte A) bis C) nach dem Verfahrensschritt iv. durchgeführt werden und die Schutzschicht auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnet ist.

[0093] Figur 1 zeigt einen Vergleich von IR-Spektren im Wellenzahlenbereich von ca. 4000 bis 2000 cm^{-1} der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das IR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das IR-Spektrum der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C abgebildet.

[0094] Figur 2 zeigt einen Vergleich von IR-Spektren im Wellenzahlenbereich von ca. 2400 bis 400 cm^{-1} der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das IR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das IR-Spektrum der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C abgebildet.

[0095] Figur 3 zeigt einen Vergleich von IR-Spektren der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das IR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das IR-Spektrum der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C abgebildet.

[0096] Figur 4 zeigt einen Vergleich von Röntgenpulverdiffraktogrammen der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C.

[0097] Figur 5 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Langzeit-Klimabeständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien (bei 40 °C und 90 % r.F.). In dem abgebildeten Diagramm ist die Druckdichte ("density") als Funktion der Zeit in Tagen ("days") angegeben.

[0098] Figur 6 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Langzeit-Klimabeständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien (bei 60 °C). In dem abgebildeten Diagramm ist die Druckdichte ("density") als Funktion der Zeit in Tagen ("days") angegeben.

[0099] Figur 7 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Beständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Lanolin. In dem abgebildeten Diagramm ist die Druckdichte ("density") als Funktion der Zeit in Stunden ("h") angegeben.

[0100] Figur 8 zeigt die Messergebnisse einer Messung unter Zuhilfenahme der Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS) der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das Chromatogramm der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C abgebildet. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das Chromatogramm der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide vermessenen Verbindungen der Formel (I) keine Verunreinigungen enthalten. Im unteren Bereich ist das Massenspektrum ("Mass spectrum") der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C abgebildet. Der Basepeak (Ionenpeak mit der höchsten Intensität) weist eine molare Masse von 366,09 m/z auf, was der molaren Masse der Verbindungen der Formel (I) abzüglich H^+ entspricht. Die Ausbildung von Solvaten oder das Vorhandensein von Verunreinigung, die eine Änderung des Schmelzpunktes bewirken könnten, kann somit ausgeschlossen werden. Zusätzlich sind im unteren Bereich die

Strukturen der Verbindung der Formel (I) und eines möglichen, ionisierten Fragmentes der Verbindung der Formel (I) abgebildet.

[0101] Figur 9 zeigt die Messergebnisse einer thermischen Analyse (Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)) der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Die mit a) gekennzeichneten Linien entsprechen der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Die mit b) gekennzeichneten Linien entsprechen der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C. Bei beiden kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I) ist bis zu Temperaturen von über 150 °C keine Massenänderung in der Thermogravimetriekurve zu beobachten. Somit kann das Vorhandensein von Solvaten ausgeschlossen werden, da hier ein Verdampfen des Lösungsmittels unter Massenänderung zu beobachten wäre. Der erste Wendepunkt in der Thermogravimetriekurve liegt bei beiden Verbindungen bei ca. 186 °C. In der Differenzthermoanalyse können die unterschiedlichen Schmelzpunkte bei 158 °C bzw. 174 °C beobachtet werden.

[0102] Figur 10 zeigt die Messergebnisse einer dynamischen Differenzkalorimetrie-Messung (DSC) der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist die Kurve der kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist die Kurve der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Bei beiden kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I) sind bis zum jeweiligen Schmelzpunkt der Verbindung keine Enthalpieänderungen zu beobachten. Somit kann das Vorhandensein von Solvaten ausgeschlossen werden, da hier eine Enthalpieänderung beim Verdampfen des Lösungsmittels zu beobachten wäre.

[0103] Figur 11 zeigt ^{1}H-NMR-Spektren der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C abgebildet. Weiter unten in Figur 11 wird jeweils ein vergrößerter Ausschnitt des aromatischen Bereiches von ca. 10 bis 6 ppm abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich um dieselben Verbindungen handelt. Bei den aliphatischen Signalen bei ca. 3,3 ppm und 2,5 ppm handelt es sich um die Signale des Lösungsmittels deuteriertes Dimethylsulfoxid DMSO-d5 bzw. um darin gelöste monodeuterierte Wassermoleküle DOH. Bei der ^{1}H-NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie von englisch Nuclear Magnetic Resonance)) wird das Absorptionsverhalten von ^{1}H-Kernen detektiert.

[0104] Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele 1 und 2:

[0105] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Trägersubstrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholzzellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m^2 unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Frontseitig wird mit einem Rollrakel-Streichwerk eine Zwischenschicht umfassend Hohlraumpigmente und kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrolbutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m^2 aufgebracht und konventionell getrocknet.

[0106] Unter Verwendung einer Streichmaschine wird auf die Zwischenschicht mittels Rollrakel-Streichwerk eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 6,0 g/m^2 aufgetragen und nach dem Auftrag konventionell getrocknet.

[0107] Für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird eine Rezeptur verwendet, die als Bindemittel eine Mischung umfassend Polyvinylalkohol und ein Acrylat-Copolymer und als Pigment Kalziumcarbonat umfasst. Weitere Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten der einzelnen Ausführungsbeispiele sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

	Verbindung der Formel (I)	Verbindung der Formel (II)	3-N-Di-n-butylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (Farbbildner)
Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	50 atro Gew.-Teile	50 atro Gew.-Teile	50 atro Gew.-Teile
Beispiel 2 (erfindungsgemäß)	90 atro Gew.-Teile	10 atro Gew.-Teile	50 atro Gew.-Teile
Beispiel 3 (erfindungsgemäß)	10 atro Gew.-Teile	90 atro Gew.-Teile	50 atro Gew.-Teile
Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)	100 atro Gew.-Teile	0 atro Gew.-Teile	50 atro Gew.-Teile
Vergleichsbeispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)	0 atro Gew.-Teile	100 atro Gew.-Teile	50 atro Gew.-Teile

[0108] In der Papierherstellung werden drei Grade für den Trockengehalt von Papier und Zellstoff unterschieden "atro" (absolut trocken), "lutro" (lufttrocken) und "otro" (ofentrocken). Die Angabe erfolgt jeweils in "% atro", "% lutro" und "% otro". Wobei "atro" für ein Papier oder Zellstoff mit 0 % Wassergehalt steht. Für "lutro" wird hierbei ein "normaler" (für das Papier grundsätzlich notwendiger) Feuchtigkeitsgehalt als Basis der Berechnung eingesetzt. Bei Zellstoff und Holzschliff bezieht sich die Rechnungsmasse in der Regel auf 90:100, das heißt 90 Teile Stoff, 10 Teile Wasser. Der Zustand von Papier oder Zellstoff nach der Trocknung unter festgelegten, definierten Bedingungen wird als "otro" bezeichnet.

Beispiele 4 bis 6

[0109] Beispiele 4 bis 6 wurden analog zu den Beispielen 1 bis 3 durchgeführt. Die Zwischenschicht wird allerdings nicht mit einem Rollrakel-Streichwerk aufgebracht, sondern es wird mit einem Blade ein Konturstrich als Zwischenschicht gezogen.

[0110] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird mittels Curtain-Streichwerk aufgebracht, wobei die flächenbezogenen Masse 1,5 bis zu 6,0 g/m^2, bevorzugt 2 bis 5,5 g/m^2 beträgt. Das 3-N-Di-n-butylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (Farbbildner) wird in einer Menge von 40 - 60 atro Gew.-Teilen zugesetzt.

Bestimmung der Langzeit-Klimabeständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien (bei 40 °C und 90 % r.F.);

[0111] Zur messtechnischen Erfassung der Klimabeständigkeit eines Thermoausdrucks auf den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien der erfindungsgemäßen Beispiele 1, 2 und 3 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden jeweils auf den zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien schwarz/weiß-kariert gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät des Typs Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit einer Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm^2 zum Einsatz kam.

[0112] Nach der Erstellung des schwarz/weiß-karierten Thermoprobeausdruckes wurde nach einer Ruhezeit von mehr als 5 Minuten an jeweils drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen des Thermoprobeausdruckes eine Bestimmung der Druckdichte mittels eines Densitometers TECHKON® SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer durchgeführt. Aus den jeweiligen Messwerten der schwarz gefärbten Flächen wurde jeweils der Mittelwert gebildet.

[0113] Ein Thermoprobeausdruck wurde bei 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 90 % in einen Klimaschrank gehängt. Nach 1, 2, 3, 6, 10, 20 und 38 Tagen wurde der Thermopapierausdruck entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und es wurde erneut an je drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen des Thermoprobeausdrucks eine Bestimmung der Druckdichte mittels eines Densitometers TECHKON® SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer durchgeführt. Aus den jeweiligen Messwerten schwarz gefärbten Flächen wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Nach jeder Messung wurde der Thermoprobenausdruck bis zur nächsten Messung erneut bei 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 90 % in den Klimaschrank gehängt.

[0114] Die so erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet und in Figur 5 abgebildet:

Tabelle 2

	Druckdichte						
	1d	2d	3d	6d	10d	20d	38d
Beispiel 1 [Formel (II) 90 % / Formel (I) 10 %]	0,92	0,88	0,87	0,86	0,84	0,82	0,74
Beispiel 2 [Formel (II) 50 % / Formel (I) 50 %]	1,04	1,02	1,01	1,01	1,00	0,99	0,93
Beispiel 3 [Formel (II) 10 % /Formel (I) 90 %]	1,12	1,10	1,09	1,08	1,06	0,99	0,89
Vergleichsbeispiel 1 [Formel (II)]	0,88	0,84	0,83	0,81	0,79	0,76	0,68
Vergleichsbeispiel 2 [Formel (I)]	1,10	1,07	1,06	1,01	0,96	0,84	0,64

[0115] Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Messergebnisse zeigen, dass die Druckdichte der Beispiele 1, 2 und 3 weniger abnimmt als die Druckdichte aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Die Beständigkeit des Druckbildes bei 40 °C und 90% r. F. ist daher bei den erfindungsgemäßen Beispielen höher als bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Die erfindungsgemäß verwendete Kombination einer Verbindung der Formel (I) mit einer Verbindung der Formel (II) weist somit einen synergistischen Effekt auf, da die Mischung der Verbindungen der Formel (I) und (II) bessere Eigenschaften aufweist, als die jeweiligen Verbindungen alleine.

[0116] Die erfindungsgemäßen Beispiele 4 bis 6 wurden ebenfalls vermessen und zeigten ebenfalls, dass die Druckdichte weniger abnimmt als die Druckdichte aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2.

Bestimmung der Klimabeständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien (bei 60 °C);

[0117] Die Bestimmung wurde analog zur Bestimmung der Klimabeständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien (bei 40 °C und 90 % r.F.) durchgeführt, allerdings erfolgte die Lagerung nicht in einem Klimaschrank, sondern in einem Trockenschrank bei 60 °C.

[0118] Die so erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet und in Figur 6 abgebildet:

Tabelle 3

	Druckdichte						
	1d	2d	3d	6d	10d	20d	38d
Beispiel 1 [Formel (II) 90 % / Formel (I) 10 %]	1,10	1,09	1,07	1,04	1,02	0,97	0,92
Beispiel 2 [Formel (II) 50 % / Formel (I) 50 %]	1,13	1,11	1,10	1,07	1,05	1,01	0,97
Beispiel 3 [Formel (II) 10 % /Formel (I) 90 %]	1,14	1,12	1,10	1,07	1,03	0,98	0,94
Vergleichsbeispiel 1 [Formel (II)]	1,09	1,07	1,06	1,03	0,99	0,95	0,90
Vergleichsbeispiel 2 [Formel (I)]	1,06	1,02	0,98	0,91	0,87	0,80	0,78

[0119] Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Messergebnisse zeigen, dass die Druckdichte der Beispiele 1, 2 und 3 weniger abnimmt als die Druckdichte aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Die Beständigkeit des Druckbildes bei 60 °C ist daher bei den erfindungsgemäßen Beispielen höher als bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Die erfindungsgemäß verwendete Kombination einer Verbindung der Formel (I) mit einer Verbindung der Formel (II) weist somit einen synergistischen Effekt auf, da die Mischung der Verbindungen der Formel (I) und (II) bessere Eigenschaften aufweist, als die jeweiligen Verbindungen alleine.

[0120] Die erfindungsgemäßen Beispiele 4 bis 6 wurden ebenfalls vermessen und zeigten ebenfalls, dass die Druckdichte weniger abnimmt als die Druckdichte aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2.

Bestimmung der Beständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Lanolin:

[0121] Zur messtechnischen Erfassung der Beständigkeit eines Thermoausdrucks auf den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialen der erfindungsgemäßen Beispiele 1, 2 und 3 und der Vergleichsbeispiele 1 und 2 gegenüber Lanolin wurden jeweils auf dem zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialen schwarz/weiß-kariert gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät des Typs Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit einer Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm^2 zum Einsatz kam.

[0122] Nach der Erstellung der schwarz/weiß-karierten Thermoprobeausdrucke wurden nach einer Ruhezeit von mehr als 5 Minuten an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen der Thermoprobeausdrucke eine Bestimmung der Druckdichte mittels eines Densitometers TECHKON® SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer durchgeführt. Aus den jeweiligen Messwerten wurde der Mittelwert gebildet.

[0123] Anschließend wurde der erstellte Thermoprobeausdruck des zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials satt mit Lanolin bestrichen. Nach einer Einwirkzeit von 10 Minuten wird das Lanolin vorsichtig abgewischt und anschließend bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte gelagert. Nach 1, 2, 4, 24 und 96 Stunden wurde der Thermopapierausdruck entnommen und es wurde erneut an je drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen der Thermoprobeausdrucke eine Bestimmung der Druckdichte mittels eines Densitometers TECHKON® SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer. Nach jeder Messung wurde der Thermoprobenausdruck bis zur nächsten Messung erneut bei 23 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % in den Klimaschrank gehängt.

[0124] Aus den jeweiligen Messwerten wurde der Mittelwert gebildet.

[0125] Die so erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet und in Figur 7 abgebildet:

Tabelle 4

	Druckdichte				
	1h	2h	4h	24h	96h
Beispiel 1 [Formel (II) 90 % / Formel (I) 10 %]	0,82	0,82	0,79	0,74	0,72
Beispiel 2 [Formel (II) 50 % / Formel (I) 50 %]	0,85	0,83	0,83	0,78	0,75
Beispiel 3 [Formel (II) 10 % /Formel (I) 90 %]	0,78	0,76	0,74	0,38	0,18

(fortgesetzt)

	Druckdichte				
	1h	2h	4h	24h	96h
Vergleichsbeispiel 1 [Formel (II)]	0,79	0,79	0,77	0,72	0,68
Vergleichsbeispiel 2 [Formel (I)]	0,72	0,62	0,54	0,19	0,13

[0126] Die in Tabelle 4 wiedergegebenen Messergebnisse zeigen, dass die Druckdichte der Beispiele 1 und 3 weniger abnimmt als die Druckdichte aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2. Die Beständigkeit des Druckbildes der Beispiele 1 und 3 gegenüber Lanolin ist daher bei den erfindungsgemäßen Beispielen höher als bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2. In Beispiel 2 nimmt die Druckdichte weniger ab, als in Vergleichsbeispiel 1. Die erfindungsgemäß verwendete Kombination einer Verbindung der Formel (I) mit einer Verbindung der Formel (II) weist somit einen synergistischen Effekt auf, da die Mischung der Verbindungen der Formel (I) und (II) bessere Eigenschaften aufweist, als die jeweiligen Verbindungen alleine.

[0127] Die erfindungsgemäßen Beispiele 4 bis 6 wurden ebenfalls vermessen und zeigten ebenfalls, dass die Druckdichte weniger abnimmt als die Druckdichte aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2.

Beständigkeit gegen Wasser und wässrige Ethanollösungen (23 °C. 50% r.F., 24h):

[0128] Mit Hilfe dieser Tests wird die Beständigkeit des auf der Aufzeichnungsschicht erzeugten Bildes gegen Wasser und wässrige Lösungen beurteilt. Auf die mit dem Drucker ATLANTEK Model 400 -Thermal Response Test System mit dem Energielevel Medium Stufe 10 erzeugten bedruckten Flächen wird ein Tropfen destillierten Wassers oder der gewählten wässrigen 25%-ige Ethanollösung aufgebracht. Die überschüssige Prüfflüssigkeit wird nach 20 Minuten Einwirkzeit mit einem Filterpapier oder Baumwolltuch abgetupft und der Testbogen anschließend 24 Stunden bei Raumklima (23 °C, 50% relative Feuchte) gelagert. Vor Aufbringen der jeweiligen Prüfflüssigkeit und nach Ablauf der Lagerzeit wird mit dem TECHKON® SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer die optische Dichte der bedruckten Flächen sowie deren Differenz bestimmt.

[0129] Die Beständigkeit gegenüber Wasser bzw. wässrigen Ethanollösungen entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte vor und nach der Behandlung mit der jeweiligen Prüfflüssigkeit multipliziert mit 100.

[0130] Die so erhaltenen Messergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 5 aufgelistet:

Tabellen 5: Ergebnisse der Beständigkeitsprüfung gegen Wasser und wässrige Ethanollösungen (Teil 1) (Vgl. steht für Vergleichsbeispiel)

Beispiel Nr.:	1	2	3	Vgl. 1	Vgl. 2
Wasserbeständigkeit (23°C, 50% r.F., 24h):					
Beständigkeit	80,2	81,7	84,7	80,2	80,2
Beständigkeit gegen 25%-ige wässrige Ethanol-Lösung (23°C. 50% r.F.. 24h):					
Beständigkeit	86,3	87,0	89,9	89,7	87,0

[0131] Die wiedergegebenen Messergebnisse zeigen, dass sich die Beständigkeit des Druckbildes gegenüber Wasser und wässriger Ethanollösung in den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 nicht verschlechtert hat im Vergleich mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2.

[0132] Die erfindungsgemäßen Beispiele 4 bis 6 wurden ebenfalls vermessen und zeigten ebenfalls keine Verschlechterung der Beständigkeit gegenüber Wasser und wässriger Ethanollösung.

Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung mit der Formel (I):

[0133] Die kommerziell erhältliche bzw. in WO 2014/080615 A1 beschriebene Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C wird aus Ethanol umkristallisiert. Es wird die erfindungsgemäß verwendete Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 175 °C erhalten. Die erfindungsgemäß verwendete Verbindung der Formel (I) weist im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401 ± 20 cm-1 auf.

[0134] Die durch Umkristallisation aus Ethanol erhaltene Verbindung der Formel (I) wird unter Zuhilfenahme der ^{1}H-NMR Spektroskopie in DMSO-D6 als Lösungsmittel charakterisiert. Das ^{1}H-NMR Spektrum der durch Umkristallisation

hergestellte Verbindung der Formel (I) unterscheidet sich nicht von dem ^{1}H-NMR Spektrum der Ausgangsverbindung. Dies ist auch nicht zu erwarten, da nach dem Auflösen der kristallinen Formen in DMSO-D6 keine Festkörper mehr vorliegen. Durch die Untersuchung kann allerdings ausgeschlossen werden, dass während der Umkristallisation eine unerwartete chemische Reaktion - beispielsweise mit Ethanol - stattgefunden hat oder dass Solvate gebildet wurden. Solvate mit Ethanol würden durch das Vorliegen von zusätzlichen Signalen im ^{1}H-NMR (Triplet bei ca. 1,06 ppm (CH_3), Quartett bei ca. 3,44 ppm (CH_2) und ein OH-Signal bei ca. 3,39 ppm) nachgewiesen werden können, was vorliegend nicht der Fall ist.

[0135] Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) der durch Umkristallisation aus Ethanol erhaltenen Verbindung der Formel (I) zeigt sich im Temperaturbereich zwischen 25 und 150 °C keine Massenänderung beim Erwärmen der Probe. Bei Verunreinigungen mit flüchtigen Verbindungen, wie beispielsweise Ethanol, wäre eine Massenveränderung der Probe am Siedepunkt der flüchtigen Verbindung beobachtbar, da die flüchtige Verbindung siedet und somit aus der Probe entweicht und somit zu einer Massenabnahme führt. Dies ist vorliegend nicht der Fall. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sind in Figur 9 abgebildet.

[0136] Auch bei Messungen unter Zuhilfenahme der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) können bei der durch Umkristallisation aus Ethanol erhaltenen Verbindung der Formel (I) bis zu einer Temperatur von über 170 °C keine exothermen oder endothermen Prozessen bzw. Phasenänderungen beobachtet werden. Die erste Phasenänderung beim Erwärmen entspricht dem Schmelzpunkt der hergestellten Verbindung bei 175 °C. Beim Vorliegen von Solvaten wären bei der dynamischen Differenzkalorimetrie entsprechende Phasenänderungen zu beobachten, beispielsweise wenn der Siedepunkt der solvatisierenden Verbindung erreicht ist. Ein Vorliegen von Solvaten kann daher im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der dynamischen Differenzkalorimetrie sind in Figur 10 abgebildet.

[0137] Sowohl eine Probe der Ausgangsverbindung als auch eine Probe der durch Umkristallisation aus Ethanol hergestellten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) wurde mit Hilfe der Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS) untersucht. Bei der Untersuchung konnten in beiden Proben keine Verunreinigungen festgestellt werden und beide Verbindungen wiesen die identische molare Masse auf, mit identischer Isotopenverteilung. Die Ergebnisse der Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung sind in Figur 8 abgebildet.

[0138] Die Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, die kommerziell erhältliche bzw. in WO 2014/080615 A1 beschriebene Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C durch Umkristallisation aus Ethanol in die erfindungsgemäß verwendete Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 175 °C zu überführen. Bei der Verbindung der Formel (I) kann durch diese Versuche Polymorphie nachgewiesen werden, d.h. es handelt sich um eine Substanz, die in verschiedenen Erscheinungsformen (Modifikationen) vorkommen kann. Diese haben die gleiche chemische Zusammensetzung (Stöchiometrie), unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung der Moleküle und haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Durch diese Untersuchungen kann ausgeschlossen werden, dass eine unerwünschte chemische Reaktion der Verbindung stattgefunden hat oder dass nach der Umkristallisation Solvate vorlagen.

[0139] Neben der Umkristallisation aus Ethanol ist es auch möglich, andere Lösungsmittel zu verwenden, um zu einer erfindungsgemäß verwendeten Verbindung der Formel (I) zu gelangen.

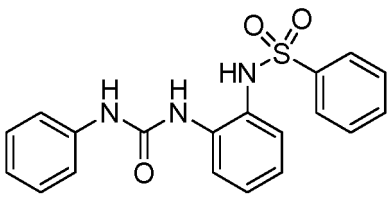
Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend

i) ein Trägersubstrat und
ii) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,

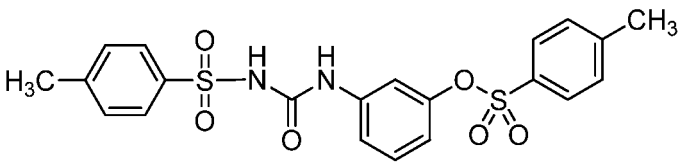
wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Farbbildner und ein Farbentwicklergemisch umfasst und das Farbentwicklergemisch

a) eine Verbindung der Formel (I)



(I),

enthält, wobei die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401 ± 20 cm^{-1} aufweist,
und
b) eine Verbindung der Formel (II)



(II)

enthält.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 0,5 : 99,5 bis 99,5 : 0,5 beträgt, vorzugsweise 35 : 65 bis 65 : 35 beträgt, weiter bevorzugt 40 : 60 bis 60 : 40 beträgt, besonders bevorzugt 45 : 55 bis 55 : 45 beträgt.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Trägersubstrat ein Papier, synthetisches Papier oder eine Kunststofffolie ist.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Anteil des Farbentwicklergemisches in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht 35 bis 15 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 31 bis 19 Gew.-%, besonders bevorzugt 28 bis 22 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffanteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von 1,5 bis 6 g/m^2 liegt, vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5,5 g/m^2 liegt.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, zusätzlich enthaltend eine zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gelegene Zwischenschicht, wobei die Zwischenschicht vorzugsweise Pigmente enthält.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, wobei es sich bei den Pigmenten um

a) organische Pigmente, vorzugsweise um organische Hohlkörperpigmente handelt und/oder
b) anorganischen Pigmente handelt, vorzugsweise ausgewählt aus der Liste bestehend aus kalziniertem Kaolin, Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat, Aluminiumoxid und Böhmit.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollständig oder teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt ist.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Farbbildner ausgewählt ist aus Derivaten von Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Fluoran, Phthalid, Lactam, Triphenylmethan, Phenothiazin und Spiropyran.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ein Bindemittel enthält, vorzugsweise ein vernetztes oder unvernetztes Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol, carboxylgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, einer Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, silanolgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, diacetonmodifiziertem Polyvinylalkohol, Acrylat-Copolymer und filmbildenden Acrylcopolymeren.

11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Sensibilisator enthält, vorzugsweise einen Sensibilisator mit einem Schmelzpunkt von 60 °C bis 180 °C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt von 80 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt einen Sensibilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, Stearamid, N-Methylolste-

aramid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzyloxalat, Benzylnaphthylether und Diphenylsulfon, wobei Benzylnaphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Di(phenoxy)-ethan besonders bevorzugt sind.

12. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Eintrittskarten, Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszüge, Selbstklebeetikett, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier, Sicherheitspapier oder Barcode-Etiketten.

13. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit eines Druckbildes eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem eine Verbindung der Formel (II) wie in Anspruch 1 definiert als Farbentwickler enthalten ist, wobei die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401 ± 20 cm^{-1} aufweist, und wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 0,5 : 99,5 bis 35 : 65 beträgt, vorzugsweise 5 : 95 bis 30 : 70 beträgt, besonders bevorzugt 15 : 85 bis 25 : 75 beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, mindestens umfassend folgende Verfahrensschritte:

i. Bereitstellen oder Herstellen eines Trägersubstrates;
ii. Bereitstellen oder Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung umfassend eine Verbindung der Formel (I) wie in Anspruch 1 definiert wobei die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401 ± 20 cm^{-1} aufweist, und eine Verbindung der Formel (II) wie in Anspruch 1 definiert;
iii. Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten Beschichtungszusammensetzung;
iv. Trocknen der aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

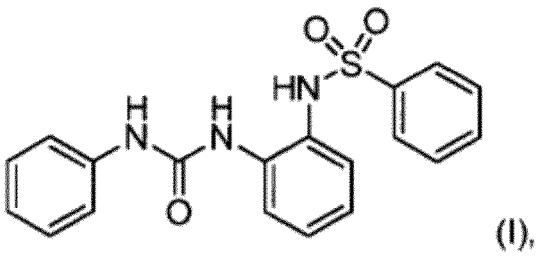
Claims

1. Heat-sensitive recording material comprising

i) a supporting substrate and
ii) a heat-sensitive recording layer,

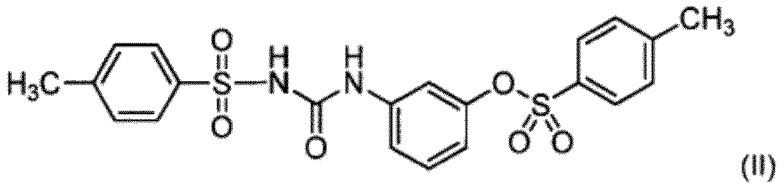
where the heat-sensitive recording layer comprises a colour former and a colour developer mixture, and the colour developer mixture comprises

a) a compound of the formula (I)



(I),

where the compound of the formula (I) is in a crystalline form having an absorption band at 3401 ± 20 cm^{-1} in the IR spectrum,
and
b) a compound of the formula (II)



(II)

2. Heat-sensitive recording material according to Claim 1, where the mass ratio between the compound of the formula (I) and the compound of the formula (II) is 0.5:99.5 to 99.5:0.5, preferably 35:65 to 65:35, further preferably 40:60 to 60:40, more preferably 45:55 to 55:45.

3. Heat-sensitive recording material according to either of the preceding claims, where the supporting substrate is a paper, synthetic paper or a polymeric film.

4. Heat-sensitive recording material according to any of the preceding claims, where the fraction of the colour developer mixture in the heat-sensitive recording layer is 35 to 15 wt%, preferably 31 to 19 wt%, more preferably 28 to 22 wt%, based on the total solids fraction of the heat-sensitive recording layer.

5. Heat-sensitive recording material according to any of the preceding claims, where the mass of the heat-sensitive recording layer per unit area is in the range from 1.5 to 6 g/m^2, preferably in the range from 2.0 to 5.5 g/m^2.

6. Heat-sensitive recording material according to any of the preceding claims, further comprising an interlayer located between the supporting substrate and the heat-sensitive recording layer, where the interlayer preferably comprises pigments.

7. Heat-sensitive recording material according to Claim 6, where the pigments are

   a) organic pigments, preferably organic hollow-body pigments,
   and/or
   b) inorganic pigments, preferably selected from the list consisting of calcined kaolin, silicon oxide, bentonite, calcium carbonate, aluminium oxide and boehmite.

8. Heat-sensitive recording material according to any of the preceding claims, where the heat-sensitive recording layer is wholly or partly covered by a protective layer.

9. Heat-sensitive recording material according to any of the preceding claims, where the colour former is selected from derivatives of compounds from the group consisting of fluoran, phthalide, lactam, triphenylmethane, phenothiazine and spiropyran.

10. Heat-sensitive recording material according to any of the preceding claims, where the heat-sensitive recording layer comprises a binder, preferably a crosslinked or uncrosslinked binder selected from the group consisting of polyvinyl alcohol, carboxyl-modified polyvinyl alcohol, ethylene-vinyl alcohol copolymer, a combination of polyvinyl alcohol and ethylene-vinyl alcohol copolymer, polyvinyl alcohol modified with silanol groups, diacetone-modified polyvinyl alcohol, acrylate copolymer and film-forming acrylic copolymers.

11. Heat-sensitive recording material according to any of the preceding claims, where the heat-sensitive recording layer comprises a sensitizer, preferably a sensitizer having a melting point of 60°C to 180°C, more preferably having a melting point of 80°C to 140°C, more preferably a sensitizer selected from the group consisting of benzyl p-benzyloxybenzoate, stearamide, N-methylolstearamide, p-benzylbiphenyl, 1,2-di(phenoxy)ethane, 1,2-di(m-methylphenoxy)ethane, m-terphenyl, dibenzyl oxalate, benzyl naphthyl ether and diphenyl sulfone, more preferably benzyl naphthyl ether, diphenyl sulfone, 1,2-di(m-methylphenoxy)ethane and 1,2-di-(phenoxy)ethane.

12. Use of a heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 11 as entrance tickets, flight, rail, ship or bus ticket, gambling ticket, pay and display ticket, label, till receipt, bank statements, sticker, medical diagram paper, fax paper, security paper or barcode labels.

13. Use of a compound of the formula (I) as defined in Claim 1 for improving the water resistance of a printed image on a heat-sensitive recording material comprising a compound of the formula (II) as defined in Claim 1 as a colour developer, where the compound of the formula (I) is in a crystalline form having an absorption band at 3401 ± 20 cm^{-1} in the IR spectrum and where the mass ratio between the compound of the formula (I) and the compound of the formula (II) is 0.5:99.5 to 35:65, preferably 5:95 to 30:70, more preferably 15:85 to 25:75.

14. Method for producing a heat-sensitive recording material, at least comprising the following steps:

i. providing or producing a supporting substrate;
ii. providing or producing a coating composition comprising a compound of the formula (I) as defined in Claim 1, where the compound of the formula (I) is in a crystalline form having an absorption band at 3401 ± 20 cm^{-1} in the IR spectrum, and a compound of the formula (II) as defined in Claim 1;
iii. applying the coating composition provided or produced;
iv. drying the applied coating composition to form a heat-sensitive recording layer.

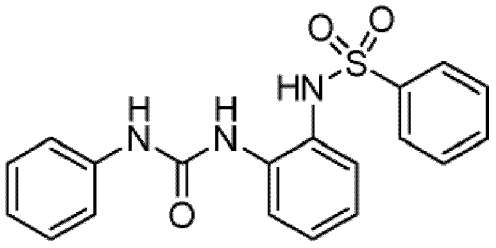
Revendications

1. Matériau d'enregistrement thermosensible comprenant

i) un substrat support et
ii) une couche d'enregistrement thermosensible

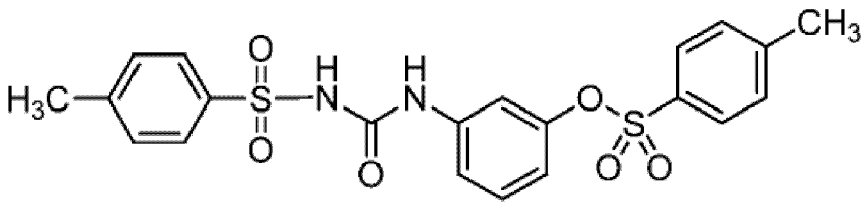
la couche d'enregistrement thermosensible comprenant un agent chromogène et un mélange révélateur chromogène, et le mélange révélateur chromogène contenant

a) un composé de formule (I)



(I),

le composé de formule (I) se présentant sous une forme cristalline qui dans le spectre IR présente une bande d'absorption à 3401 ± 20 cm^{-1},
et
b) un composé de formule (II)



(II)

2. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, dans lequel le rapport en masse du composé de formule (I) au composé de formule (II) est de 0,5 : 99,5 à 99,5 : 0,5, de préférence de 35 : 65 à 65 : 35, plus préférentiellement de 40 :60 à 60 : 40, d'une manière particulièrement préférée de 45 : 55 à 55 : 45.

3. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le substrat support est un papier, un papier synthétique ou une feuille plastique.

4. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion du mélange révélateur chromogène dans la couche d'enregistrement thermosensible est de 35 à 15 % en poids, de préférence de 31 à 19 % en poids, d'une manière particulièrement préférée de 28 à 22 % en poids, par rapport à l'extrait sec total de la couche d'enregistrement thermosensible.

5. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la masse surfacique de la couche d'enregistrement thermosensible est comprise dans la plage de 1,5 à 6 g/m^2, de préférence dans la plage de 2,0 à 5,5 g/m^2.

6. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, contenant en outre une couche intermédiaire disposée entre la couche support et la couche d'enregistrement thermosensible, la couche intermédiaire contenant de préférence des pigments.

7. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 6, dans lequel, pour ce qui concerne les pigments, il s'agit

a) de pigments organiques, de préférence de pigments creux organiques,
et/ou
b) de pigments inorganiques, de préférence choisis dans la liste consistant en le kaolin calciné, l'oxyde de silicium, la bentonite, le carbonate de calcium, l'oxyde d'aluminium et la boehmite.

8. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'enregistrement thermosensible est en totalité ou en partie recouverte d'une couche protectrice.

9. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'agent chromogène est choisi parmi les dérivés de composés du groupe consistant en le fluorane, le phtalide, le lactame, le triphénylméthane, la phénothiazine et le spiropyranne.

10. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'enregistrement thermosensible contient un pigment, de préférence un pigment réticulé ou non réticulé, choisi dans le groupe consistant en le poly(alcool vinylique), le poly(alcool vinylique) modifié par des groupes carboxyle, un copolymère éthylène-alcool vinylique, une combinaison de poly(alcool vinylique) et d'un copolymère éthylène-alcool vinylique, le poly(alcool vinylique) modifié par des groupes silanol, le poly(alcool vinylique) modifié par la diacétone, un copolymère d'acrylate et les copolymères acryliques filmogènes.

11. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'enregistrement thermosensible contient un sensibilisant, de préférence un sensibilisant ayant un point de fusion de 60 °C à 180 °C, d'une manière particulièrement préférée ayant un point de fusion de 80 °C à 140 °C, d'une manière particulièrement préférée un sensibilisant choisi dans le groupe consistant en le p-benzyloxybenzoate de benzyle, le stéaramide, le N-méthylolstéaramide, le p-benzylbiphényle, le 1,2-di(phénoxy)-éthane, le 1,2-di(m-méthylphénoxy)éthane, le m-terphényle, l'oxalate de dibenzyle, le benzylnaphtyléther et la diphénylsulfone, le benzylnaphtyléther, la diphénylsulfone, le 1,2-di(m-méthylphénoxy)éthane et le 1,2-di(phénoxy)éthane étant particulièrement préférés.

12. Utilisation d'un matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 11 en tant que cartes d'entrée, billets d'avion, de train, de bateau ou de bus, reçus de jeux de hasard, tickets de parking, étiquettes, tickets de caisse, relevés de compte bancaires, étiquettes autocollantes, papiers diagramme à usage médical, papiers pour télécopieur, papiers de sécurité ou étiquettes à code barres.

13. Utilisation d'un composé de formule (I) tel que défini dans la revendication 1 pour améliorer la résistance à l'eau d'une image imprimée du matériau d'enregistrement thermosensible, qui contient un composé de formule (II) tel que défini dans la revendication 1 en tant que révélateur chromogène, le composé de formule (I) se présentant sous une forme cristalline qui présente dans le spectre IR une bande d'absorption à 3401 $\pm$ 20 cm^{-1}, et le rapport en masse du composé de formule (I) au composé de formule (II) étant de 0,5 : 99,5 à 35 : 65, de préférence de 5 : 95 à 30 : 70, d'une manière particulièrement préférée de 15 : 85 à 25 : 75.

14. Procédé pour la fabrication d'un matériau d'enregistrement thermosensible, comprenant au moins les étapes suivantes :

i. fourniture ou fabrication d'un substrat support ;
ii. fourniture ou fabrication d'une composition de revêtement comprenant un composé de formule (I) tel que défini dans la revendication 1, le composé de formule (I) se présentant sous une forme cristalline qui présente dans le spectre IR une bande d'absorption à 3401 $\pm$ 20 cm^{-1}, et un composé de formule (II) tel que défini dans la revendication 1 ;
iii. application de la composition de revêtement fournie ou fabriquée ;
iv. séchage de la composition de revêtement appliquée, avec formation d'une couche d'enregistrement thermosensible.

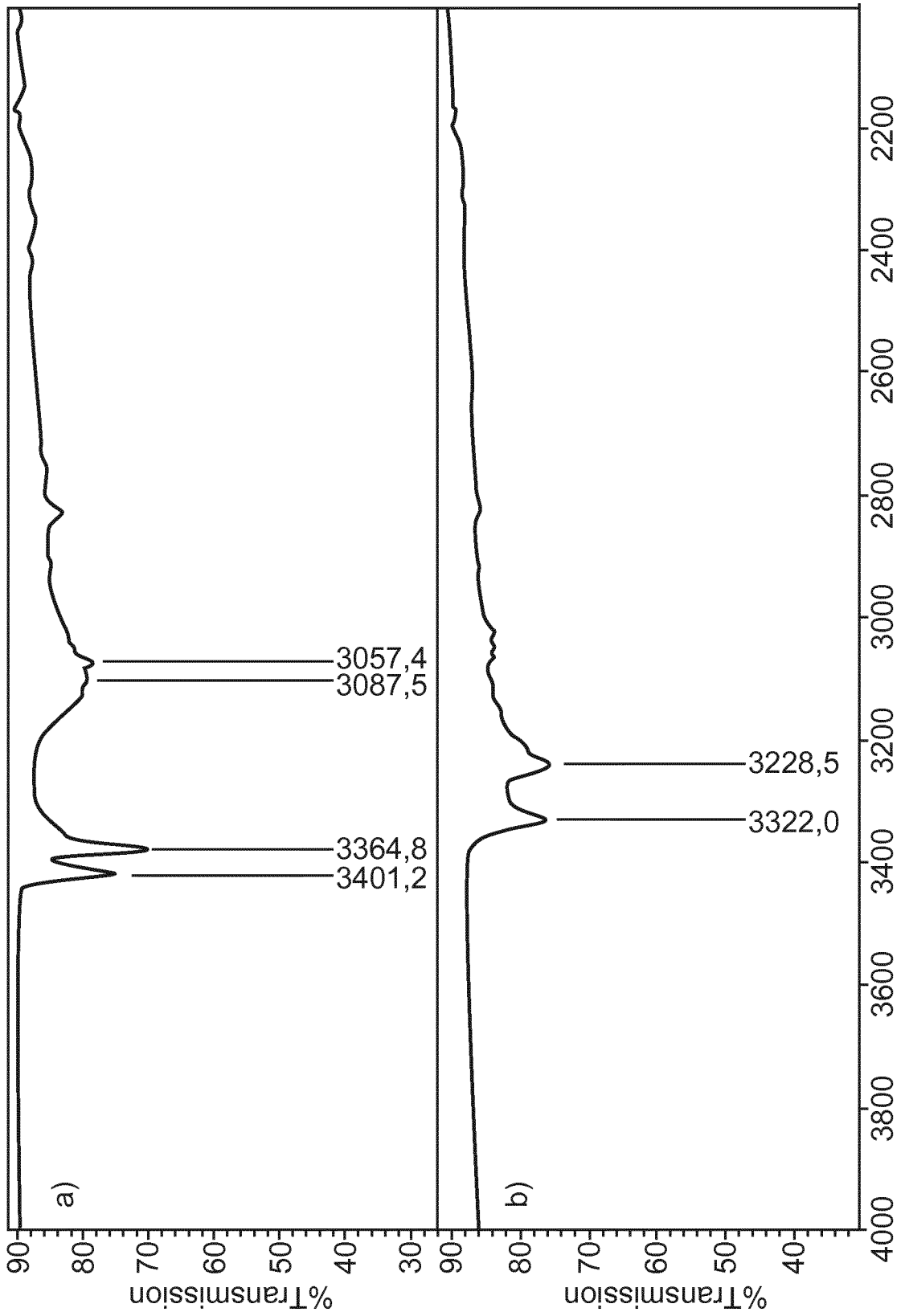

a)
b)
3057,4
3087,5
3364,8
3401,2
3228,5
3322,0
%Transmission
%Transmission
90
80
70
60
50
40
30
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
Wellenzahlen (cm-1)

Fig. 1

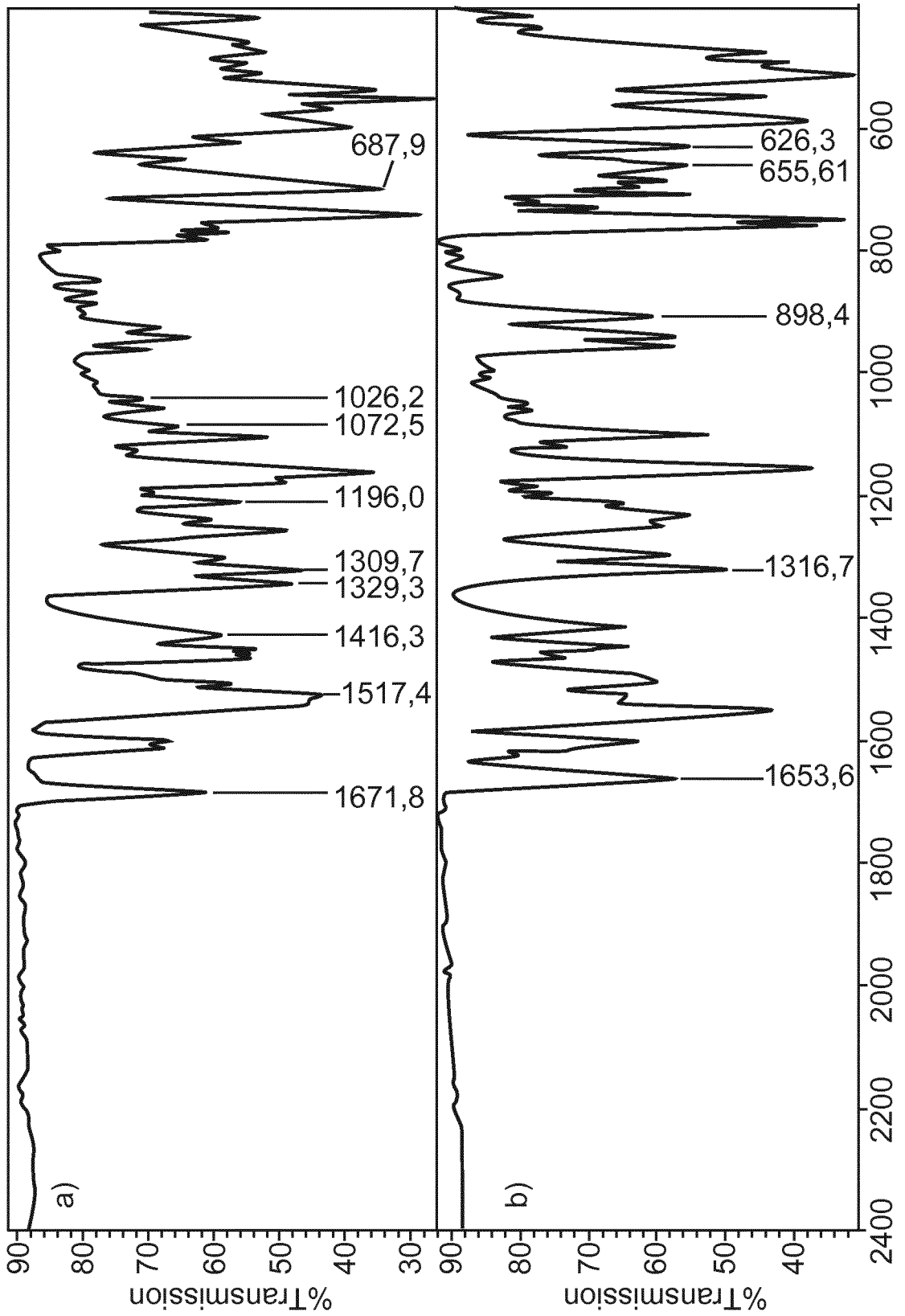

a)
b)
687,9
1026,2
1072,5
1196,0
1309,7
1329,3
1416,3
1517,4
1671,8
626,3
655,61
898,4
1316,7
1653,6
%Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

Fig. 2

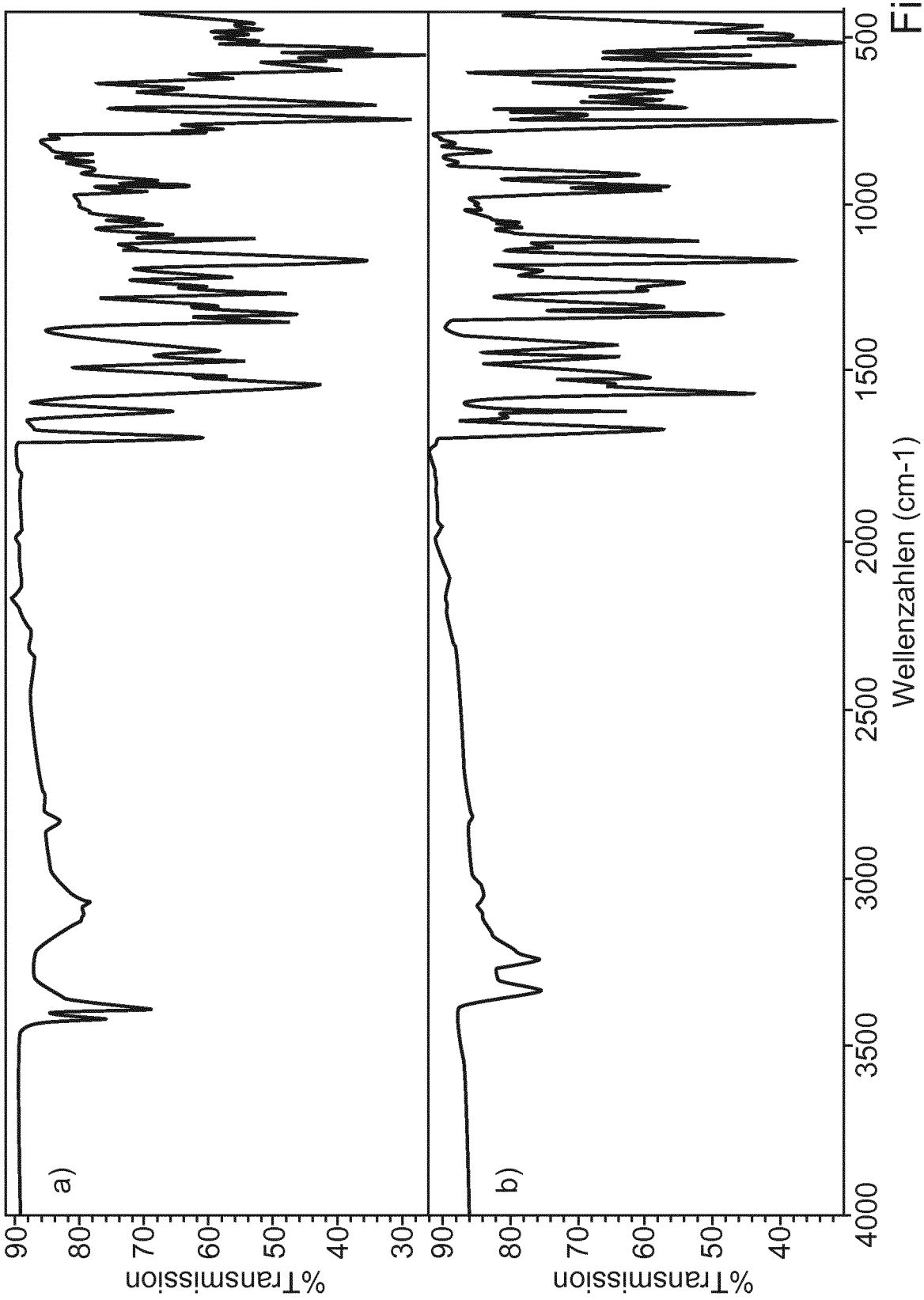

a)
b)
%Transmission
%Transmission
90
80
70
60
50
40
30
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wellenzahlen (cm-1)

Fig. 3

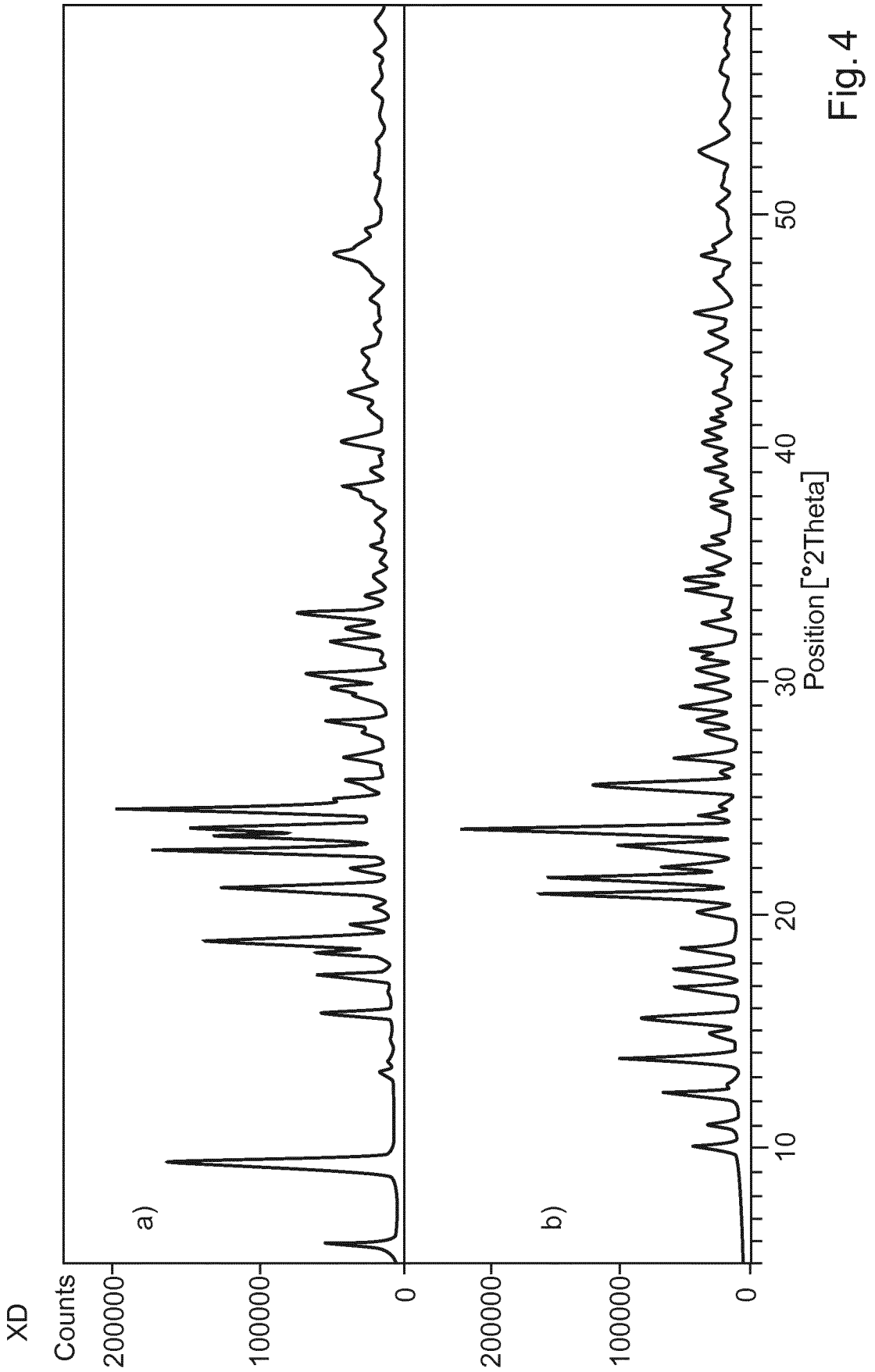

XD
Counts
200000
100000
0
a)
200000
100000
0
b)
10
20
30
40
50
Position [°2Theta]

Fig. 4

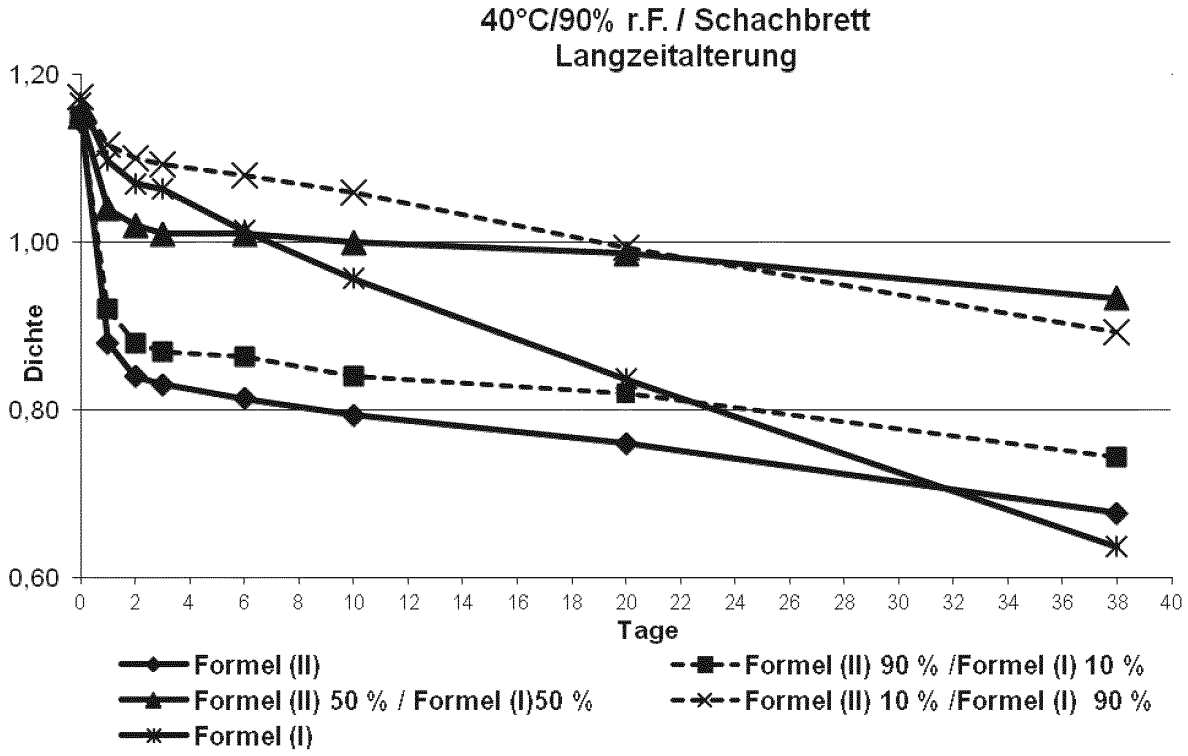

40°C/90% r.F. / Schachbrett
Langzeitalterung
1,20
1,00
0,80
0,60
Dichte
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40
Tage
Formel (II)
Formel (II) 50 % / Formel (I)50 %
Formel (I)
Formel (II) 90 % /Formel (I) 10 %
Formel (II) 10 % /Formel (I) 90 %

Fig. 5

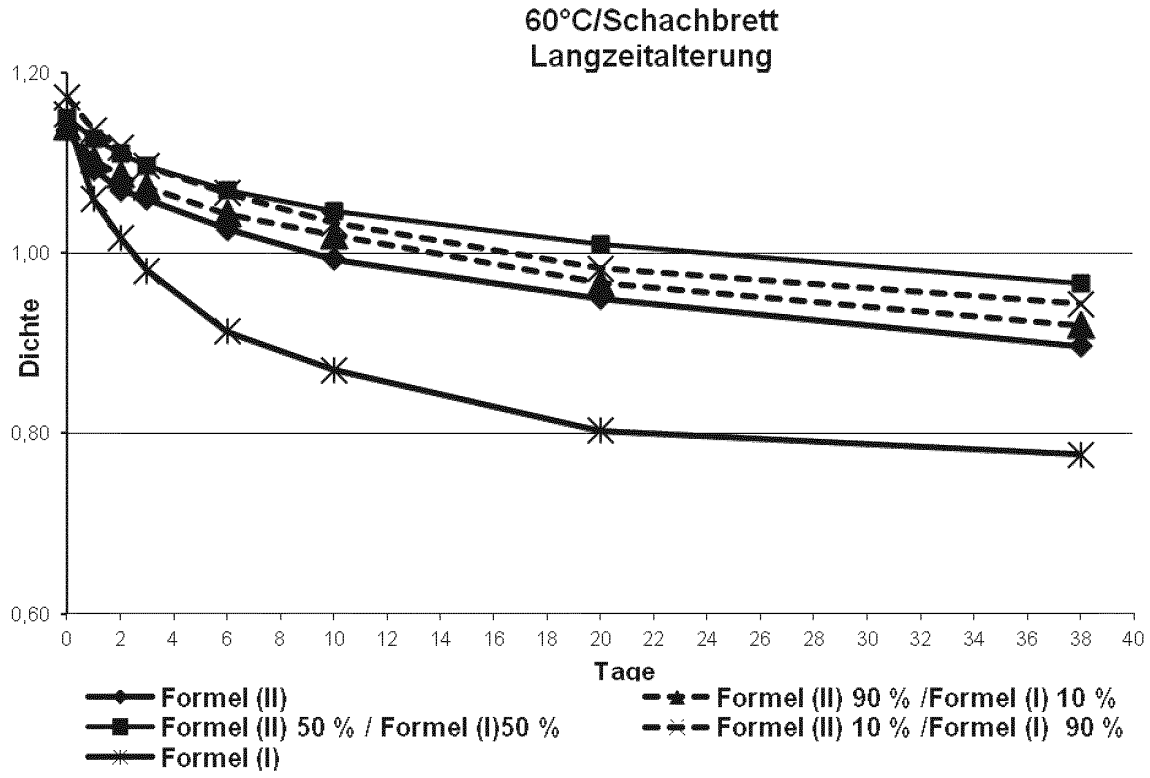

60°C/Schachbrett
Langzeitalterung
1,20
1,00
0,80
0,60
Dichte
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40
Tage
Formel (II)
Formel (II) 50 % / Formel (I)50 %
Formel (I)
Formel (II) 90 % /Formel (I) 10 %
Formel (II) 10 % /Formel (I) 90 %

Fig. 6

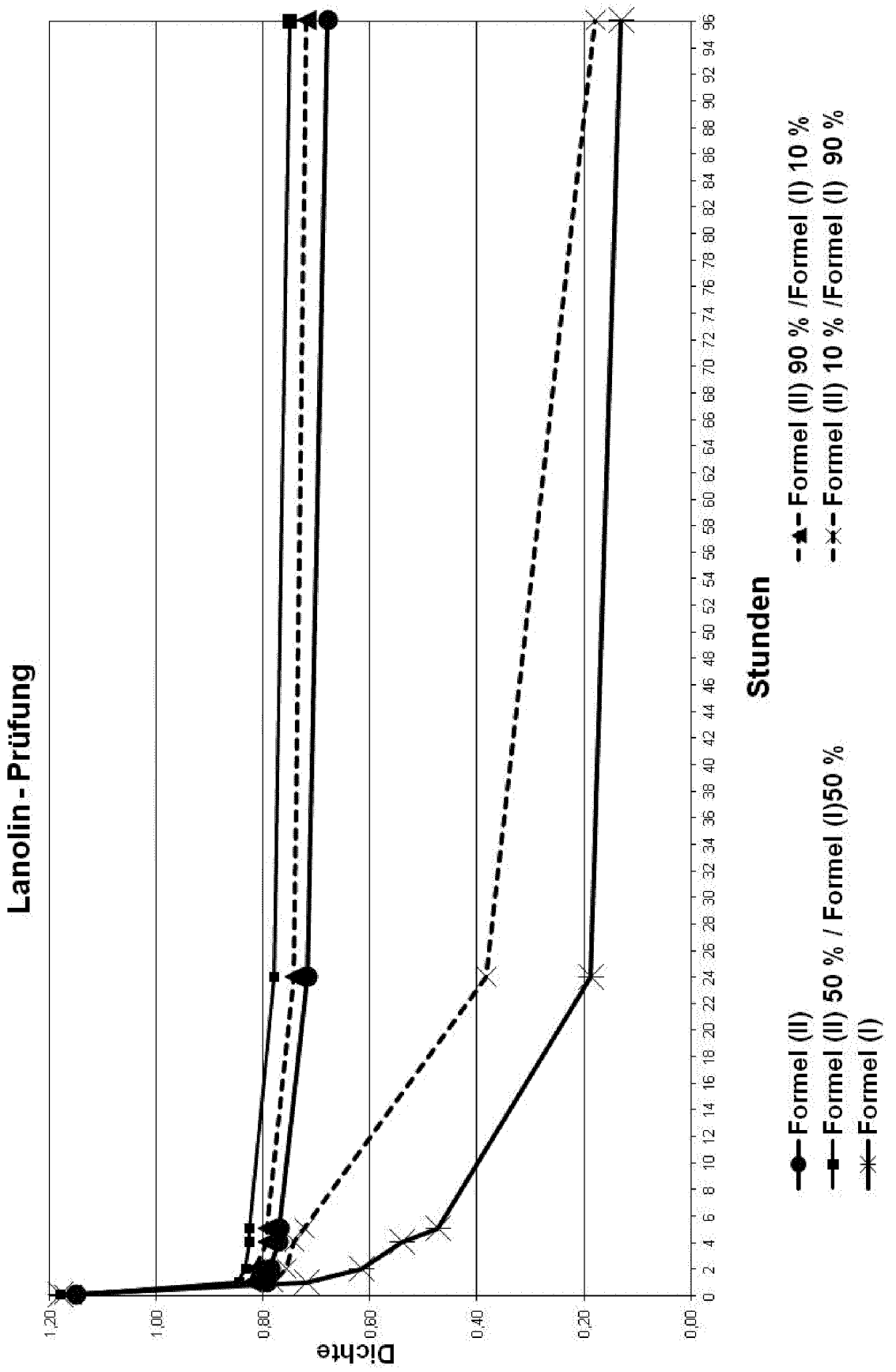
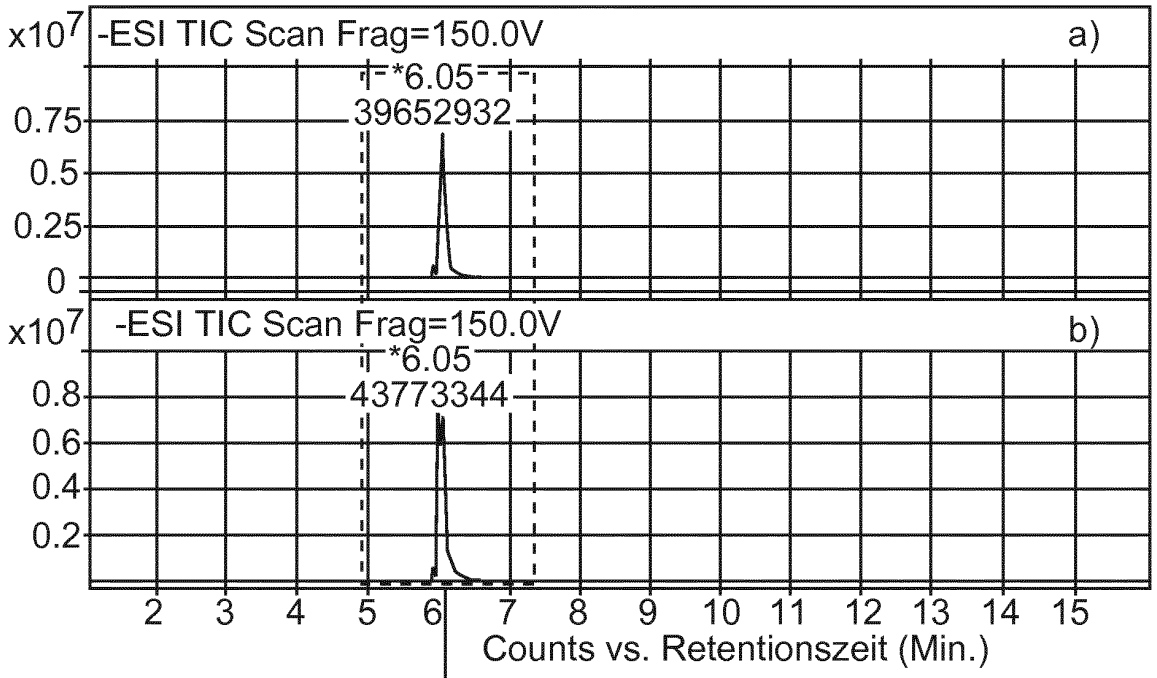
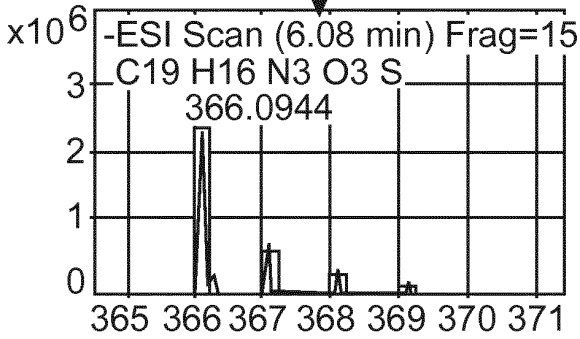

Lanolin - Prüfung
Dichte
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96
Stunden
Formel (II)
Formel (II) 50 % / Formel (I)50 %
Formel (I)
Formel (II) 90 % /Formel (I) 10 %
Formel (II) 10 % /Formel (I) 90 %

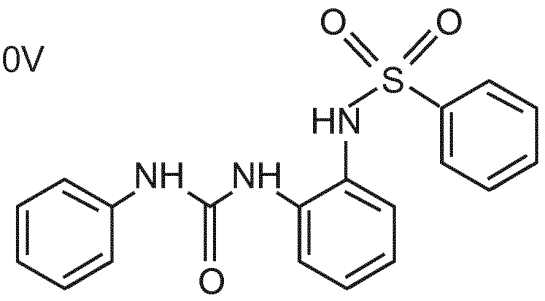
Fig. 7

LC-MS



Massenspektrum



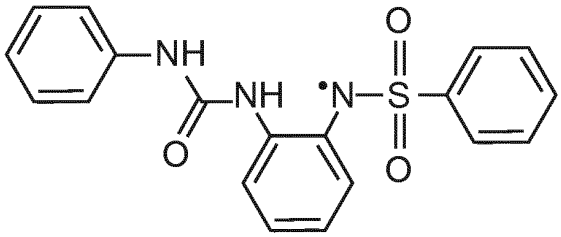


Summenformel = $C_{19}H_{17}N_3O_3S$

Molekülmasse = 367.42158

Summenformel : $H^{\bullet}$

Exakte Masse :1,01



Summenformel = $C_{19}H_{16}N_3O_3S^{\bullet}$

Exakte Masse: 366,09

Fig. 8

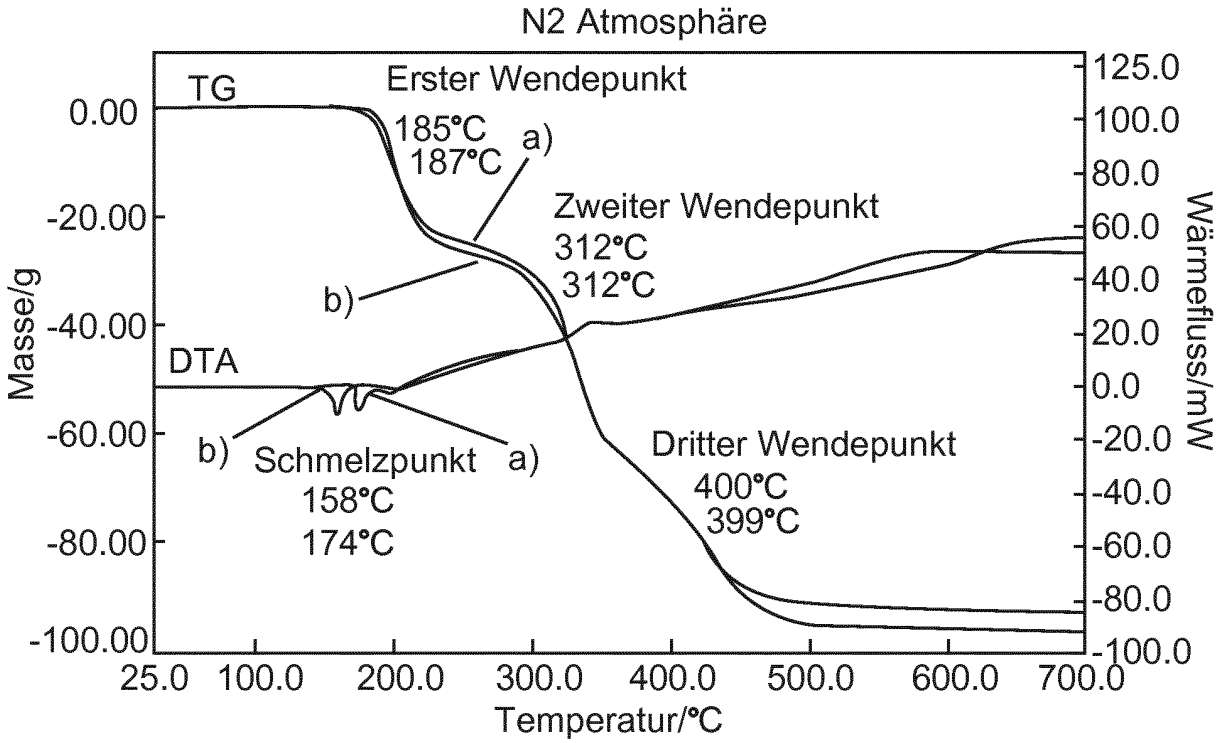

TG-DTA 25°C→900°C 20°C/min
N2 Atmosphäre
TG
Erster Wendepunkt
185°C
187°C
a)
Zweiter Wendepunkt
312°C
312°C
b)
DTA
b)
Schmelzpunkt
158°C
174°C
a)
Dritter Wendepunkt
400°C
399°C
Masse/g
Wärmefluss/mW
Temperatur/°C
0.00
-20.00
-40.00
-60.00
-80.00
-100.00
125.0
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
-20.0
-40.0
-60.0
-80.0
-100.0
25.0
100.0
200.0
300.0
400.0
500.0
600.0
700.0

Fig. 9

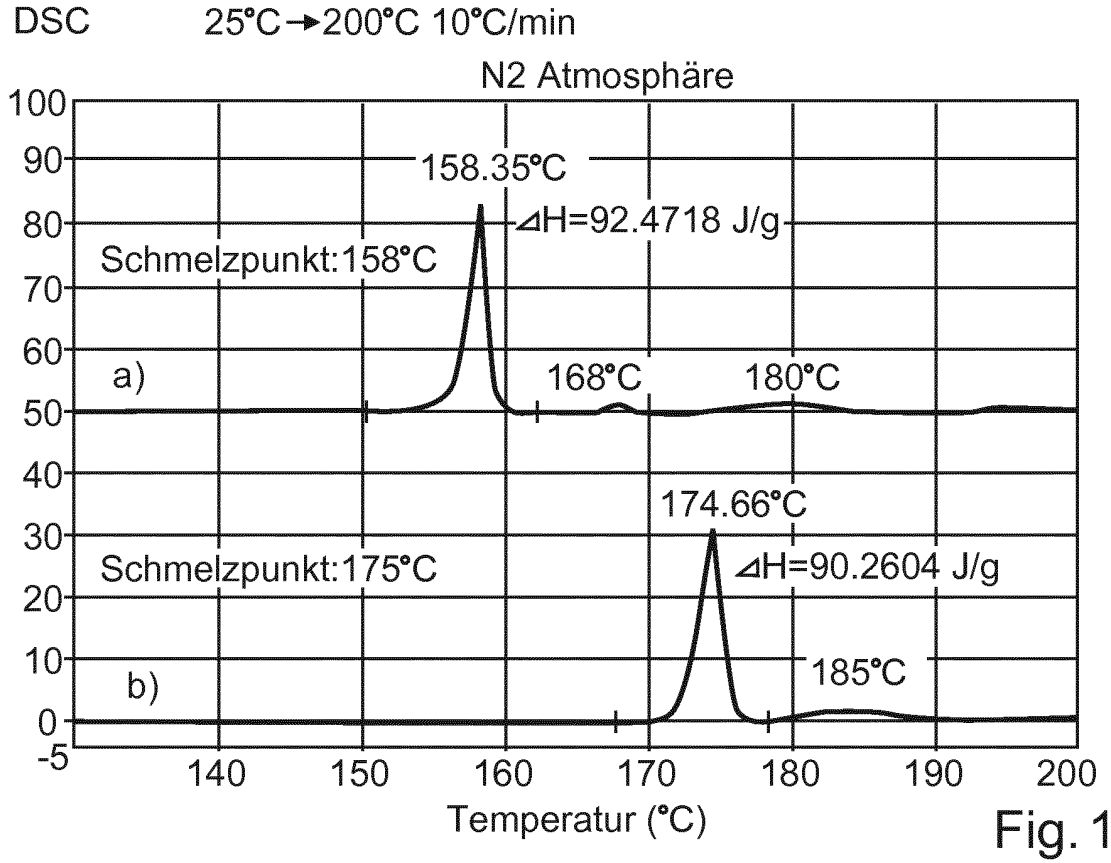
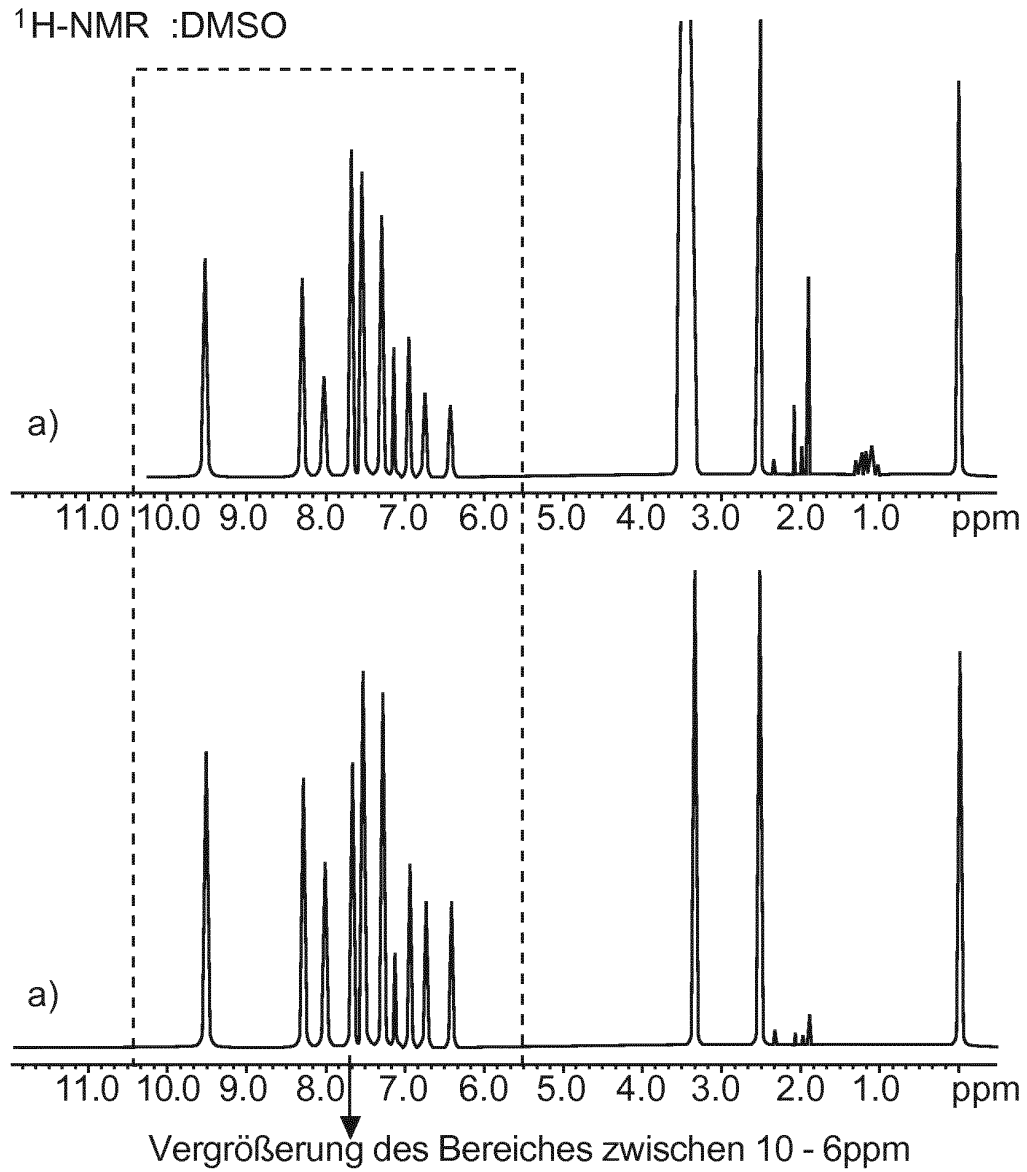

DSC 25°C→200°C 10°C/min
N2 Atmosphäre
158.35°C
⊿H=92.4718 J/g
Schmelzpunkt:158°C
a)
168°C
180°C
174.66°C
Schmelzpunkt:175°C
⊿H=90.2604 J/g
185°C
b)
Temperatur (°C)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-5
140
150
160
170
180
190
200

Fig. 10


1H-NMR :DMSO
a)
11.0 10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 ppm
a)
11.0 10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 ppm
Vergrößerung des Bereiches zwischen 10 - 6ppm

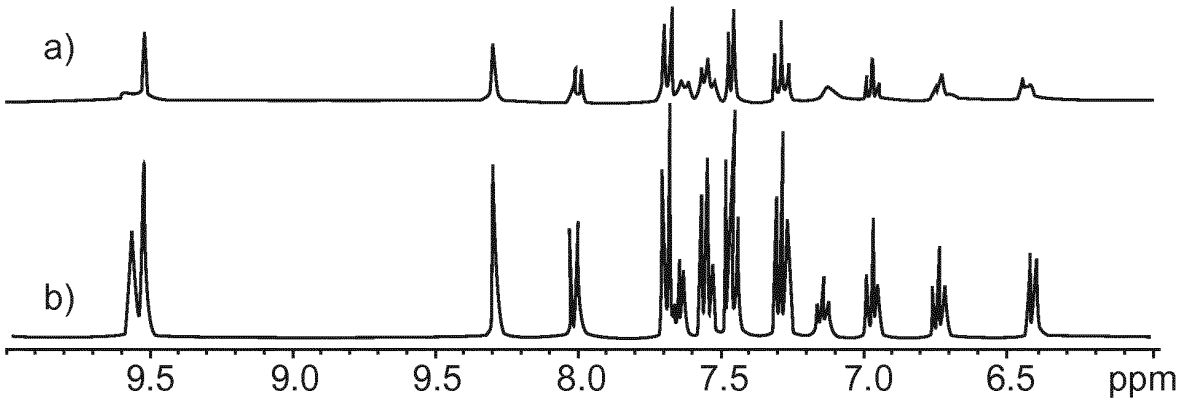

a)
b)
9.5 9.0 9.5 8.0 7.5 7.0 6.5 ppm

Fig. 11

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

- DE 102004004204 A1 **[0005]**
- DE 102015104306 A1 **[0006]**
- JP 2014218062 A **[0007]**
- WO 2016136203 A1 **[0008]**
- US 20050148467 A1 **[0009]**
- EP 1140515 B1 **[0017]**
- EP 2923851 A1 **[0018] [0019] [0054] [0061]**
- WO 2014143174 A1 **[0064]**
- WO 2014080615 A1 **[0133] [0138]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 65104-06-5 **[0066] [0067] [0076] [0078]**