

(19)



(11)

**EP 3 885 152 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**29.09.2021 Patentblatt 2021/39**

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

(21) Anmeldenummer: **20164949.8**

(22) Anmeldetag: **23.03.2020**

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

- **STALLING, Timo**  
77767 Appenweier (DE)
- **STEPAT, Maren**  
77704 Oberkirch (DE)

(74) Vertreter: **Held, Stephan**  
**Meissner Bolte Patentanwälte**  
**Rechtsanwälte Partnerschaft mbB**  
**Postfach 86 06 24**  
**81633 München (DE)**

(71) Anmelder: **Papierfabrik August Koehler SE**  
**77704 Oberkirch (DE)**

(72) Erfinder:  
 • **HORN, Michael**  
**77654 Offenburg (DE)**

Bemerkungen:  
 Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

(54) **VERWENDUNG VON N-(P-TOLUOLSULFONYL)-N'-(3-P-TOLUOLSULFONYLFONYLOXYPHENYL) HARNSTOFF ALS FARBENTWICKLER IN EINEM WÄRMEEMPFINDLICHEN AUFZEICHNUNGSMATERIAL**

(57) Verwendung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff mit einem Röntgenbeugungsmuster mit Bragg-Winkeln ( $2\theta/CuK_{\alpha}$ ) von 10.3, 11.0, 12.9, 13.2, 15.4, 17.1, 18.0, 18.2, 19.4, 20.0, 20.7, 21.2, 23.0, 24.9, 25.3, 26.5, 26.8, 27.5, 30.7, 32.7 als Farbtwickler in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Trägersubstrat, eine auf einer Seite des Trägersubstrats aufgebrachte wärmeempfindliche farbbildende Schicht, die mindestens einen nicht-phenolischen Farbtwickler und mindestens einen Farbbildner enthält, sowie eine Klebeschicht und/oder eine Beschichtung, um die rückseitige Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckverfahren zu ermöglichen auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht abgewandten Seite des Trägersubstrats, zur Begrenzung des Verlustes der Bildichte und/oder des

relativen Druckkontrastes und/oder der Abnahme der flächenbezogenen Farbtwicklermenge, wobei die Bildichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem in der Beschreibung definierten Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bildichte vor der Lagerung beträgt und/oder der relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt und/oder die flächenbezogene Farbtwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 30% der flächenbezogenen Farbtwicklermenge vor der Lagerung beträgt.

**EP 3 885 152 A1**

## Beschreibung

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff als Farbtwickler in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, wobei das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ein Trägersubstrat, eine auf einer Seite des Trägersubstrats aufgebraute wärmeempfindliche farbbildende Schicht, die als mindestens einen nicht-phenolischen Farbtwickler N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff und mindestens einen Farbbildner umfasst, sowie eine auf der die wärmeempfindliche Schicht tragenden Seite des Trägersubstrats gegenüber liegenden Seite aufgebraute sog. Rückseitenpräparation umfasst, mit dem Ziel der Begrenzung des Verlusts der wärmeinduzierten Schreibleistung nach Langzeitlagerung des thermisch nicht bedruckten Aufzeichnungsmaterials.
- 10 **[0002]** Rückseitenpräparationen werden in Verbindung mit wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet, um Haftetiketten (Thermoetiketten) zu erhalten oder um diverse anwendungstechnische Eigenschaften zu verbessern. Bei der Rückseitenpräparation kann es sich im Einzelnen um eine Selbstklebeschicht oder um eine im Wesentlichen aus polymeren Bindemittel und Pigmenten bestehende Beschichtung ("back-coat") handeln.
- 15 **[0003]** Aus dem Stande der Technik sind rückseitig mit einer Selbstklebeschicht ausgerüstete wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien (sog. Thermoetiketten) für den Thermodirektdruck bekannt.
- [0004]** In der JPS59162087A, der US4370370A und der US4388362A werden Thermoetiketten mit einem Releasepapier beschrieben.
- 20 **[0005]** Die DE19757589B4 beschreibt ein Releasepapier-freies ("linerless") Thermoetikett mit einer Schutzschicht über der wärmeempfindlichen Schicht.
- [0006]** Die DE19806433B4 offenbart ein linerless-Thermoetikett mit einer von Silikonverbindungen freien Schutzschicht, welche mittels aktinischer Strahlung gehärtet wurde.
- [0007]** Die EP0600622A1 und die DE19724647C1 beschreiben ein linerless-Thermoetikett mit einer Schutzschicht, welches rückseitig mit Hotmelts beschichtet wurde.
- 25 **[0008]** Die EP1085069B1 und die EP2474963B1 offenbaren Thermoetikett-Materialien in linerless-Ausführung mit einem wärmeaktivierbaren Kleber, wobei Thermoetiketten sowohl mit als auch ohne Schutzschicht beschrieben werden.
- [0009]** Die EP 3219507A1 beansprucht ein linerless-Thermoetikett ohne eigentliche Schutzschicht, bei der die Oberfläche der wärmeempfindlichen Schicht dehäisiv gegenüber Klebstoffen gestaltet wurde.
- 30 **[0010]** Mit sog. "back-coat" Beschichtungen ausgerüstete wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien zur Verbesserung der rückseitigen Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckverfahren oder zur Minimierung der Rollneigung ("curling") eines Trägersubstrates bei ungünstigen Feuchtebedingungen sind aus dem Stand d. Technik ebenfalls bekannt.
- [0011]** So kann das unterschiedliche Schrumpfungsverhalten der beiden Seiten des Trägersubstrats von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bei unterschiedlicher Umgebungfeuchte (unterschiedliche Wasserdampfabsorption der beiden Seiten/Striche) durch Rückseitenbeschichtungen effektiv verbessert werden. US6667275B2 offenbart z.B. eine mehrschichtige Rückseitenbeschichtung für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien zur vorteilhaften Beeinflussung der Rollneigung der Bahn des Trägermaterials.
- 35 **[0012]** JP2018167483 offenbart Möglichkeiten die Beständigkeit des thermisch erzeugten Schriftbildes bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zu verbessern, welche auf der Rückseite mit Öl-basierten Druckfarben oder Tinten beaufschlagt worden sind, indem u.a. Beschichtungen auf der Rückseite aufgebracht werden. Häufig enthalten die Formulierungen dieser Rückseitenbeschichtungen als wesentliche Komponente wässrige Emulsionspolymerisate, wie SB- oder Acrylat-Latices.
- 40 **[0013]** JP2003175671 beispielsweise beansprucht mit wässrigen Latices hergestellte Rückseitenbeschichtungen für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien die weiche Polymerfilme ( $T_g \geq -30^\circ$ ) ausbilden. JPH0720735B2 und JP2000204123 offenbaren back-coat Formulierungen mit Acrylat-Emulsionspolymerisate für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien.
- 45 **[0014]** In der farbbildenden Schicht von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien liegen üblicherweise ein Farbbildner und ein Farbtwickler vor, die unter Wärmeeinwirkung miteinander reagieren und so zu einer Farbentwicklung führen. Weit verbreitet sind preisgünstige phenolische Farbtwickler (Bisphenol A, Bisphenol S, etc.). Mit diesen können Thermoetiketten erhalten werden, die für bestimmte Anwendungen ein akzeptables Leistungsprofil aufweisen.
- 50 **[0015]** Thermoetiketten, die in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht einen nicht-phenolischen Farbtwickler enthalten, sind aus Stand der Technik ebenfalls bekannt. Diese wurden entwickelt, um die Beständigkeit des Schriftbildes zu verbessern, insbesondere auch dann, wenn das bedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit hydrophoben Stoffen, wie weichmacherhaltigen Stoffen bzw. Materialien oder Ölen, in Kontakt kommt. Neben den technischen Vorteilen hat insbesondere die öffentlichen Diskussionen über das toxische Potential (bis)phenolischer Chemikalien das Interesse an nicht-phenolischen Farbtwicklern stark belebt.
- 55 **[0016]** Durch Lagerung über längere Zeiträume, insbesondere bei erhöhter Umgebungstemperatur und/oder Luftfeuchtigkeit, von thermisch nicht bedruckten ("weißen") selbstklebenden Thermoetiketten oder mit back-coat Beschichtungen versehenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien können Beeinträchtigungen anwendungstechni-

scher Eigenschaften auftreten. Insbesondere können mit derartigen Rückseitenpräparationen versehene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien nach Lagerung die spezifizierten Werte des Schwärzungsgrades des Ausdrucks (z.B. des Barcodes oder des Schriftbildes) oder der Oberflächenweiße nicht mehr erreicht werden. Ein niedriger Schwärzungsgrad des Ausdrucks führt aber generell zur Verringerung des Lesekontrasts und wird durch den Abfall der Hintergrundweiße zusätzlich verschlechtert. Da insbesondere bei Etikettenanwendung die Lesbarkeit z. B. des Barcodes wichtig ist, wirken sich niedrige Kontrastwerte nachteilig auf diese essentielle anwendungstechnische Eigenschaft aus. Als Ursache dieses Phänomens wird die rückseitige Klebstoffschicht und/oder die back-coat-Beschichtung angesehen, aus welchen im Laufe der Lagerzeit Stoffe durch das Trägersubstrat in die chemisch reaktive wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht migrieren und in einer für den späteren Thermodruckprozess schädlichen Weise mit den für die farbbildende Reaktion wesentlichen Komponenten, insbesondere mit dem Farbwentwickler, wechselwirken. Den größten Beitrag zur Migrationsproblematik leisten Stoffe mit relativ geringer Molmasse (< 10 kDa). Die Beeinträchtigung der Leistung nach Lagerung kann auch dann auftreten, wenn ein wärmeaktivierbarer, d. h. ein bei Raumtemperatur fester Klebstoff, verwendet wird.

**[0017]** In besonderem Maße können Farbwentwickler mit im Vergleich zu strukturell relativ einfachen (Bis)phenolen komplexeren chemischen Strukturen, welche eine Vielzahl von reaktionsfähigen Stellen im Molekül besitzen, wie dies generell bei nicht-phenolischen Farbwentwicklern, insbesondere aber bei Sulfonylurea-Farbwentwicklerstoffen (SU-Entwickler), wie N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff, der Fall ist, von der Problematik der unerwünschten Wechselwirkung mit Stoffen, die aus den mit einer Rückseitenpräparation ausgerüsteten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien freigesetzt werden können, betroffen sein.

**[0018]** Zur Sicherstellung der Kohäsionsfestigkeit innerhalb der Kleberschicht von Haftklebern und der Adhäsionsfestigkeit (Haftung) gegenüber dem Substrat werden in typischen Haftklebstoff-Formulierungen neben einem Basispolymer nicht-polymere klebrige Harze (z.B. Natur- oder Kohlenstoffharze) und/oder Weichmacher, Klebrigmacher (tackifier) sowie ggf. weitere kleinmolekulare Zusätze wie Vernetzer, Stabilisatoren u.a.m. verwendet.

**[0019]** Berücksichtigt man, dass die Basispolymere Restmonomere oder Oligomere aus dem Syntheseprozess erhalten und durch den bei hohen Umgebungsfeuchten und Temperaturen begünstigten hydrolytischen Abbau weitere Monomere bilden können, lässt sich leicht das einer Kleberschicht innewohnende Migrationspotential kleinmolekularer Stoffe erkennen.

**[0020]** Ähnliches gilt für die in Rückseitenbeschichtungen häufig als Binde- oder Barriermittel verwendeten und durch Emulsionspolymerisation hergestellten SB- und Acrylat-Latices.

**[0021]** Neben den oben geschilderten Möglichkeiten der Anwesenheit von Restmonomeren im Latex muss der Präsenz von typischen prozessbedingten Stoffen wie Tensiden, Seifen, Initiatoren während der Emulsionspolymerisation bei der Bewertung des Migrationspotentials der polymeren Komponenten der back-coat-Beschichtungen Rechnung getragen werden.

**[0022]** Der Stand der Technik bietet für Haft-Thermoetiketten unterschiedliche Lösungen dieses Problems an: Die Aufbringung einer zusätzlichen Schicht zwischen der Rückseite des Trägersubstrats und der Klebstoffschicht (sog. genannter back coat), wie in der US4370370A und der EP2474963B1, oder die Einarbeitung spezieller Stoffe, z.B. carbonylierte Polyvinylalkohole, in die Klebstoffschicht, wie in der JPS59162087A beschrieben.

**[0023]** Diese Lösungen sind aber wirtschaftlich nachteilig, da sie zusätzliche produktionstechnische Schritte voraussetzen und das Etikettenmaterial insgesamt komplexer machen, und nur dann in der Lage, das Migrationsproblem von Rückseitenbeschichtungen zu minimieren, wenn sie auf teurere, migrationsarme Bindemittel setzen.

**[0024]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die vorstehend geschilderten Nachteile durch die Verwendung einer spezifischen polymorphen Form des nicht-phenolischen Farbwentwicklers N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff behoben werden können. Insbesondere führt die Verwendung zu einer Begrenzung des Verlustes der Schreibleistung nach Lagerung unter anspruchsvollen Umweltbedingungen von mit Rückseitenpräparationen versehenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

**[0025]** Die Schreibleistung ist unter anderem durch den relativen Druckkontrast und die Bildichte gekennzeichnet.

**[0026]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, das Eigenschaftsprofil eines thermisch nicht-bedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, welches rückseitig eine Kleberschicht und/oder eine funktionelle Beschichtung trägt, zu optimieren, insbesondere eine möglichst weitgehende Begrenzung des Verlustes der Schreibleistung nach Lagerung zu erzielen, insbesondere auch dann, wenn das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial einer längeren Lagerzeit ausgesetzt wird. D.h. die Mindesthaltbarkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials soll verbessert werden.

**[0027]** Die vorstehend genannte Aufgabe wird durch die Verwendung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff mit einem Röntgenbeugungsmuster mit Bragg-Winkeln ( $2\theta/\text{CuK}_\alpha$ ) von 10.3, 11.0, 12.9, 13.2, 15.4, 17.1, 18.0, 18.2, 19.4, 20.0, 20.7, 21.2, 23.0, 24.9, 25.3, 26.5, 26.8, 27.5, 30.7, 32.7 ( $\beta$ -PF201) als Farbwentwickler in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Trägersubstrat, eine auf einer Seite des Trägersubstrats aufgebrauchte wärmeempfindliche farbbildende Schicht, umfassend mindestens N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff als nicht-phenolischen Farbwentwickler und mindestens einen Farbbildner, sowie eine Kle-

beschicht und/ oder eine Beschichtung, um die anwendungstechnischen Eigenschaften (z. B. rückseitige Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckverfahren und/oder Rollneigung) zu verbessern, auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht abgewandten Seite des Trägersubstrats, zur Begrenzung des Verlustes des relativen Druckkontrastes und/oder der Bilddichte und/oder der Abnahme der flächenbezogenen Farbentwicklermenge gelöst, wobei der relative Druckkontrast der gemäß dem Migrationstest (wie nachfolgend definiert) gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70% beträgt und/oder die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten der gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt und/oder die flächenbezogene Farbentwicklermenge ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) der gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mindestens 30% der Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.

**[0028]** Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft insbesondere den sehr praxisrelevanten Fall eines selbstklebenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, also ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das eine Klebeschicht auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht abgewandten Seite des Trägersubstrats aufweist

**[0029]** Vorzugsweise beträgt der relative Druckkontrast der entsprechend dem Migrationstest (wie nachfolgend definiert) gelagerten Papiere mindestens 80%.

**[0030]** Vorzugsweise beträgt die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten der gemäß dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 40%, besonders bevorzugt mindestens 50%.

**[0031]** Vorzugsweise beträgt die flächenbezogene Farbentwicklermenge in gemäß dem Migrationstest gelagerten Papieren mindestens 30% der Farbentwicklermenge vor der Lagerung.

**[0032]** Im Kontext der vorliegenden Offenbarung bedeutet Lagerung, dass das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial über vier Wochen zwischen zwei Glasplatten bei  $60^\circ\text{C}$ , einem Druck von  $1350 \text{ N}/\text{m}^2$ , einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% und unter Lichtausschluss gelagert wird (Migrationstest).

**[0033]** Der Migrationstest (Kleber-Migrationstest), die Bestimmung der Bilddichte, des relativen Druckkontrastes sowie die quantitative Bestimmung der Flächenkonzentration von Farbbildner und Farbentwickler ist nachfolgend beschrieben:

(1) Bestimmung des Weißgrades

**[0034]** Der Weißgrad der die wärmeempfindliche Beschichtung tragende Seite (= Oberseite) der Thermoetikettenpapiere wurden nach ISO 2470 mit einem Elrepho 3000 Spektralphotometer bestimmt.

**[0035]** Der % Abfall des Weißgrades nach Lagerung wird anhand der Gl.1 ermittelt

$$\% \text{ verbleibender Weißgrad} = \left( \frac{\text{Weißgrad nach Lagerung}}{\text{Weißgrad vor Lagerung}} \right) * 100 \quad (\text{Gl. 1})$$

(2) Bestimmung der Bilddichte:

**[0036]** Die Bilddichte (optische Dichte, o.D.) wurde mit einem SpectroEye-Densitometer von X-Rite gemessen, wobei die Messunsicherheit der o.D.-Werte mit  $\leq 2\%$  veranschlagt wird. Die Streuung der nach (Gl. 3) berechneten %-Werte beträgt  $\leq \pm 2$  Prozentpunkte.

(3) Bestimmung des relativen Druckkontrastes:

**[0037]** Der relative Kontrast wird anhand des Wertes der optischen Dichte eines thermisch bedruckten Bereiches ( $oD_s$ ) und der optischen Dichte eines nicht-bedruckten Bereiches ( $oD_w$ ) nach Gl. (2) errechnet (s = Schwarzbereich, w = Weißbereich):

$$\% \text{ rel. Kontrast} = \left( \frac{oD_s - oD_w}{oD_s} \right) * 100 \quad (\text{Gl. 2})$$

(4) Migrationstest (Kleber-Migrationstest):

**[0038]** Ein A4 wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer Klebeschicht, auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht abgewandten Seite des Trägersubstrats wird der Länge nach in drei 6 cm breite Streifen geteilt. Zwei Streifen werden der Lagerung über vier Wochen zwischen zwei Glasplatten bei  $60^\circ\text{C}$ , einem Druck von  $1350 \text{ N}/\text{m}^2$ , einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% und unter Lichtausschluss unterworfen, während ein Streifen nach (2) bedruckt und vermessen wird (o.D., Bilddichte vor Lagerung).

**[0039]** Nach der Lagerung und Klimatisierung auf Raumtemperatur werden die beiden Streifen entsprechend (2) bedruckt, die optische Dichte bestimmt, gemittelt und entsprechend der Formel (Gl. 2) in Bezug zu den analog bestimmten Bilddichtewerten des nicht gelagerten Musters gesetzt.

$$\% \text{ verbleibende Bilddichte} = \left( \frac{\text{Bilddichte nach Lagerung}}{\text{Bilddichte vor Lagerung}} \right) * 100 \quad (\text{Gl. 3})$$

(5) Quantitative Bestimmung der Flächenkonzentration des Farbbildners und Farbentwicklers, insbesondere des Farbentwicklers:

**[0040]** Die Quantifizierung der Strichkomponenten (Farbbildner und Farbentwickler) erfolgt nach HPLC-Trennung mit einem HPLC Gerät der Serie 1200 von Agilent mit DAD Detektor.

**[0041]** Probenvorbereitung: Aus dem Papiermuster wurden mit einem Stanzeisen zwei Kreisflächen ausgestanzt (Fläche 0,000402 m<sup>2</sup>). Die Papierproben wurden mit 3 ml Acetonitril (HPLC-Qualität) im Ultraschallbad 30 Minuten extrahiert. Falls das Extrakt trüb war, wird es über einen 0,45 µm Filter filtriert. Standardmäßig werden 10 µl injiziert.

**[0042]** HPLC Trennung der Inhaltsstoffe: Mittels Autosampler wurde das obige Extrakt auf die Trennsäule (Synergi 4µm Fusion RP80A, 250 x 3 mm, davor Vorsäule SecurityGuard mit Kartusche 4 x 2 mm) aufgebracht und mit dem Fließmittel Acetonitril:H<sub>2</sub>O mit 0,1% Ameisensäure (60:40 Volumen-Teile) mit einem Acetonitril (mit 0,1% Ameisensäure)-Gradient eluiert.

**[0043]** Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt über den Flächenvergleich der über t-Zeiten zugeordneten Probenpeaks mit einer über die Referenzmuster ermittelten Eichgerade. Der Messfehler bei der HPLC-Quantifizierung beträgt ±2%.

**[0044]** Die Herstellung der polymorphen Verbindungen (α- und β-PF201) erfolgt nach bekannten Verfahren.

**[0045]** Tabelle 1 fasst die wichtigsten messtechnischen Eigenschaften der untersuchten polymorphen Formen von PF201, einschließlich der intensivsten Reflexe aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (XRPD), charakteristischen FTIR-Banden und dem Schmelzverhalten (DSC) zusammen.

Tabelle 1

Farbentwickler	Polymorph	2 θ-Werte der intensivsten XRD-Peaks <sup>#</sup>	Schmelzpunkt (°C), Onset (DSC) <sup>≠</sup>	Charakteristische IR-Banden (cm <sup>-1</sup> ) <sup>*</sup>
PF201	α	8.5, 9.5, 11.8, 12.1, 12.2, 13.7, 14.1, 16.6, 17.1, 18.3, 18.6, 19.1, 19.3, 20.1, 20.4, 20.9, 21.3, 23.1, 24.2, 24.6, 25.0, 27.9, 28.6	161-162	1370 i; 1662 i; 3328 m
	β	10.3, 11.0, 12.9, 13.2, 15.4, 17.1, 18.0, 18.2, 19.4, 20.0, 20.7, 21.2, 23.0, 24.9, 25.3, 26.5, 26.8, 27.5, 30.7, 32.7	166-167	1383 i; 1682 i; 3345 m

<sup>#</sup> XRD, Bruker D2 Phaser, Cu-Elektrode, 30 kV, Lynxeye-Detektor.  
<sup>≠</sup> Netsch DSC 200 F3 Maia® Gerät, Al-Tiegel mit kaltverschweißtem, gelochtem Deckel, Heizrate 10 K/min, 25 °C bis 200 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.  
<sup>\*</sup> FTIR, KBr-Presslinge; i = intensiv, m = mittel.

**[0046]** Die Auswahl des Trägersubstrates für das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist nicht kritisch. Allerdings ist es unter wirtschaftlichen und umweltrelevanten Gesichtspunkten bevorzugt, dass das Trägersubstrat Papier, synthetisches Papier und/oder eine Kunststoff-Folie, insbesondere Papier, umfasst.

**[0047]** Gegebenenfalls liegt zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Schicht mindestens eine weitere Zwischenschicht ("Vorstrich") vor, wobei dieser die Aufgabe zukommt, die Oberflächenglätte des Trägers für die wärmeempfindliche Schicht zu verbessern und eine Wärmebarriere zwischen Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Schicht zu gewährleisten.

**[0048]** Vorzugsweise kommen in dieser Zwischenschicht als Pigmente organische Hohlkugelpigmente und/oder kalzinierter Kaoline zum Einsatz.

**[0049]** Auch kann mindestens eine Schutzschicht und/oder mindestens eine die Bedruckbarkeit begünstigende Schicht im erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial vorliegen, wobei diese Schichten über der wärme-

empfindlichen Schicht aufgebracht sind.

**[0050]** Hinsichtlich der Wahl des Farbbildners unterliegt das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ebenfalls keinen wesentlichen Einschränkungen. Bevorzugt ist der Farbbildner jedoch ein Farbstoff des Triphenylmethan-, Fluoran-, Azaphthalid- und/oder Fluoren-Typs. Ein ganz besonders bevorzugter Farbbildner ist ein Farbstoff des Fluoran-Typs, da er dank der Verfügbarkeit und der ausgewogenen anwendungsbezogenen Eigenschaften die Bereitstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit einem attraktiven Preis-Leistungsverhältnis ermöglicht.

**[0051]** Besonders bevorzugte Farbstoffe vom Fluoran-Typ sind:

3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-(N-Ethyl-N-4-toluidinamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-(N-Ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-Diethylamino-6-methyl-7-(2,4-dimethylanilino)fluoran,  
 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-(Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-Diethylamino-7-(3-trifluoromethylanilino)fluoran,  
 3-N-n-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3-methylanilino)fluoran,  
 3-N-n-Dibutylamino-7-(2-chloranilino)fluoran,  
 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfurylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-(N-Methyl-N-propylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-(N-Ethyl-N-ethoxypropylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran,  
 3-(N-Ethyl-N-isobutylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran und/oder  
 3-Dipentylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran.

**[0052]** Die Farbbildner können als Einzelstoffe als auch als beliebige Gemische zweier oder mehrerer Farbbildner zur Anwendung kommen, vorausgesetzt, die wünschenswerten anwendungstechnischen Eigenschaften der Aufzeichnungsmaterialien leiden darunter nicht.

**[0053]** Der Farbbildner liegt vorzugsweise in einer Menge von etwa 5 bis etwa 30, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 8 bis etwa 20, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vor.

**[0054]** Als Farbentwickler kommt der nicht-phenolische Farbentwickler Pergafast 201® in der polymorphen Modifikation mit dem höchsten Schmelzpunkt (Polymorph  $\beta$  aus Tabelle 1 =  $\beta$ -PF201), einzeln oder als Gemisch mit anderen polymorphen Formen des gleichen Farbentwicklers oder mit chemisch verschiedenen Farbentwicklern zum Einsatz.

**[0055]** Die Farbentwicklermenge beträgt vorzugsweise etwa 3 bis etwa 35 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 10 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht.

**[0056]** Neben der mindestens einen polymorphen Modifikation des Farbentwicklers ( $\beta$ -PF201) können in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht ein oder mehrere Sensibilisierungsmittel, auch thermische Lösungsmittel genannt, vorliegen, was den Vorteil hat, dass die Steuerung der thermischen Druckempfindlichkeit leichter zu realisieren ist.

**[0057]** Generell kommen als Sensibilisierungsmittel vorteilhafterweise kristalline Stoffe in Betracht, deren Schmelzpunkt zwischen etwa 90 und etwa 150 °C liegt und die im geschmolzenen Zustand die farbbildenden Komponenten (Farbbildner und Farbentwickler) lösen, ohne die Bildung des Farbkomplexes zu stören.

**[0058]** Vorzugsweise ist das Sensibilisierungsmittel ein Fettsäureamid, wie Stearamid, Behenamid oder Palmitamid, ein Ethylen-bis-fettsäureamid, wie *N,N*-Ethylen-bis-stearinsäureamid oder *N,N*-Ethylen-bis-ölsäureamid, ein Fettsäurealkanolamid, wie *N*-(Hydroxymethyl)stearamid, *N*-Hydroxymethylpalmitamid oder Hydroxyethylstearamid, ein Wachs, wie Polyethylenwachs oder Montanwachs, ein Carbonsäureester, wie Dimethylterephthalat, Dibenzylterephthalat, Benzyl-4-benzyloxybenzoat, Di-(4-methylbenzyl)oxalat, Di-(4-chlorbenzyl)oxalat oder Di-(4-benzyl)oxalat, ein aromatischer Ether, wie 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Di-(3-methylphenoxy)ethan, 2-Benzyloxynaphthalin oder 1,4-Diethoxynaphthalin, ein aromatisches Sulfon, wie Diphenylsulfon, und/oder ein aromatisches Sulfonamid, wie Benzolsulfonamid oder *N*-Benzyl-4-toluolsulfonamid oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie 4-Benzylbiphenyl.

**[0059]** Das Sensibilisierungsmittel liegt vorzugsweise in einer Menge von etwa 10 bis etwa 40, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 15 bis etwa 25, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vor.

**[0060]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt neben dem Farbbildner, dem phenolfreien Farbentwickler und dem Sensibilisierungsmittel optional mindestens ein Stabilisator (Alterungsschutzmittel) für den Farbkomplex in der wärmeempfindlichen, farbbildenden Schicht vor.

**[0061]** Bei dem Stabilisator handelt es sich vorzugsweise um sterisch gehinderte Phenole, besonders bevorzugt um 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexyl-phenyl)butan, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-*tert*-butylphenyl)butan, 1,1-Bis-(2-methyl-4-hydroxy-5-*tert*-butyl-phenyl)butan.

**[0062]** Auch Harnstoff-Urethan-Verbindungen (Handelsprodukt UU) oder vom 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon abgeleitete Ether, wie 4-Benzyloxy-4'-(2-methylglycidyl)oxy-diphenylsulfon (Handelsname NTZ-95®, Nippon Soda Co. Ltd.),

oder oligomere Ether (Handelsname D90®, Nippon Soda Co. Ltd.) sind als Stabilisatoren im erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial einsetzbar.

**[0063]** Der Stabilisator liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 0,5 Gew.-Teilen, bezogen auf den mindestens einen phenolfreien Farbentwickler, vor.

**[0064]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht mindestens ein Bindemittel vor. Bei diesem handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche Stärken, Stärkederivate, stärkebasierte Biolatices vom EcoSphere®-Typ, Methylcellulosen, Hydroxyethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, partiell oder vollständig verseifte Polyvinylalkohole, chemisch modifizierte Polyvinylalkohole oder Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrolbutadien-Copolymere, Acrylamid-(Meth)acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Polyacrylate, Poly(meth)-acrylsäureester, Acrylat-Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-Butadien-Copolymere.

**[0065]** Zur Erreichung spezifischer anwendungstechnischer Leistungsmerkmale von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, vorzugsweise von selbstklebenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere von selbstklebenden Etiketten, liegt das Bindemittel vorzugsweise in vernetzter Form in der wärmeempfindlichen Schicht vor, wobei sich der optimale Vernetzungsgrad des Bindemittels im Trocknungsschritt des Beschichtungsprozesses in Gegenwart eines Vernetzungsmittels (Vernetzer) einstellt.

**[0066]** Bei den Vernetzern kann es sich um mehrwertige Aldehyde wie Glyoxal, Dialdehydstärke, Glutaraldehyd etc., ggf. in Abmischung mit Borsalzen (Borax), um Salze oder Ester der Glyoxylsäure, um Vernetzer auf Basis von Ammonium-Zirkonium Karbonat, um, Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harze (PAE-Harze), um Adipinsäuredihydrazid (AHD), Borsäure oder deren Salze u.a.m. handeln.

**[0067]** Selbstvernetzende Bindemittel, wie speziell modifizierte Polyvinylalkohole oder Acrylate, ermöglichen eine Vernetzung ganz ohne Vernetzer, dank der reaktiven, vernetzbaren Gruppen, welche bereits im Bindemittel-Polymer eingebaut sind.

**[0068]** Der Vernetzer liegt vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,5, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,2, bezogen auf den vernetzbaren Binderanteil aus der wärmeempfindlichen Schicht, vor.

**[0069]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt mindestens ein Trennmittel (Antihafmittel) oder Gleitmittel in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht vor. Bei diesen Mitteln handelt es sich vorzugsweise um Fettsäuremetallsalze, wie z. B. Zinkstearat oder Calciumstearat, oder auch Behenatsalze, synthetische Wachse, z. B. in Form von Fettsäureamiden, wie z. B. Stearinsäureamid und Behensäureamid, Fettsäurealkanolamide, wie z. B. Stearinsäuremethylolamid, Paraffinwachse verschiedener Schmelzpunkte, Esterwachse unterschiedlicher Molekulargewichte, Ethylenwachse, Propylenwachse unterschiedlicher Härten und/oder natürliche Wachse, wie z. B. Carnaubawachs oder Montanwachs.

**[0070]** Das Trennmittel liegt vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 10, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 3 bis etwa 6, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vor.

**[0071]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die wärmeempfindliche farbbildende Schicht Pigmente. Der Einsatz dieser hat unter anderem den Vorteil, dass diese auf ihrer Oberfläche die im thermischen Druckprozess entstehende Chemikalien-Schmelze fixieren können. Auch kann über Pigmente die Oberflächenweiße und Opazität der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht und deren Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckfarben gesteuert werden. Schließlich besitzen Pigmente eine "Extenderfunktion", beispielsweise für die relativ teuren farbgebenden Funktionschemikalien.

**[0072]** Besonders geeignete Pigmente sind anorganische Pigmente, sowohl synthetischer als auch natürlicher Herkunft, vorzugsweise Clays, gefällte oder natürliche Calciumcarbonate, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Kieselsäuren, gefällte und pyrogene Kieselsäuren (z. B. Aerodisp®-Typen), Diathomeenerden, Magnesiumcarbonate, Talk, aber auch organische Pigmente, wie Hohlpigmente mit einer Styrol/Acrylat-Copolymer-Wand oder Harnstoff/Formaldehyd-Kondensationspolymere. Diese können alleine oder in beliebigen Mischungen verwendet werden.

**[0073]** Die Pigmente liegen vorzugsweise in einer Menge von etwa 20 bis etwa 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 30 bis etwa 40 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vor.

**[0074]** Zum Steuern der Oberflächenweiße des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials können optische Aufheller (Weißtöner) in die wärmeempfindliche farbbildende Schicht eingebaut werden. Bei diesen handelt es sich vorzugsweise um Stilben-Derivate.

**[0075]** Um bestimmte streichtechnische Eigenschaften zu verbessern, ist es im Einzelfall bevorzugt, zu den zwingenden Bestandteilen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials weitere Bestandteile, insbesondere Rheologie-Hilfsmittel, wie z. B. Verdicker und/oder Tenside, hinzuzufügen.

**[0076]** Das Flächenauftragsgewicht der (trockenen) wärmeempfindlichen Schicht beträgt vorzugsweise etwa 1 bis etwa 10 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt etwa 3 bis etwa 5 g/m<sup>2</sup>.

**[0077]** Das vorstehend beschriebene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial lässt sich mit bekannten Herstellungsverfahren gewinnen.

**[0078]** Es ist vorteilhaft, wenn die getrocknete wärmeempfindliche farbbildende Schicht einer Glätt-Maßnahme unterzogen wird. Hierbei ist es vorteilhaft, die Bekk-Glätte, gemessen nach ISO 5627: 1995-03, auf etwa 100 bis etwa 1000 sec., vorzugsweise auf etwa 250 bis etwa 600 sec., einzustellen.

**[0079]** Die Oberflächenrauigkeit (PPS) nach ISO 8791-4: 2008-05 liegt im Bereich von etwa 0,50 bis etwa 2,50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise im Bereich von 1,00 und 2,00  $\mu\text{m}$ .

**[0080]** Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist vorzugsweise phenolfrei und für Anwendungen gut geeignet, in welchen ein Thermopapier rückseitig mit einer Klebstoffschicht ausgerüstet wird, welches im Thermodirektverfahren bedruckt wird und eine hohe Lagerfähigkeit auch unter harschen Umweltbedingungen, in Bezug auf die spezifizierte Schreibleistung, Hintergrundweiße und von Kontrastwerten gewährleisten muss.

**[0081]** Hinsichtlich der Wahl des rückseitig aufgetragenen Klebers unterliegt die vorliegende Erfindung keinen wesentlichen Einschränkungen. Sowohl bei Raumtemperatur klebrige Klebstoffe, wie auch solche, bei denen sich die Klebrigkeit erst nach einer Aktivierung (z.B. durch Wärme) einstellt, kommen in Frage. Es können sowohl permanent haftende als auch ablösbare Klebstoffe verwendet werden. Auch die Auftragstechnologie der Klebmasse auf die Rückseite des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials schränkt den Umfang der Erfindung in keiner Weise ein. Es können wässrige Dispersionen des Klebstoffes oder in organischen Medien gelöst oder suspendierte Klebstoffe wie auch im geschmolzenen Zustand aufgetragene Kleber (Hotmelt-Klebstoffe) verwendet werden.

**[0082]** Das Flächenauftragsgewicht der getrockneten Klebstoffschicht beträgt vorzugsweise etwa 10 bis etwa 150  $\text{g}/\text{m}^2$ , bevorzugt etwa 15 bis etwa 30  $\text{g}/\text{m}^2$ .

**[0083]** Die erfindungsgemäße Verwendung ist ferner vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass der relative Druckkontrast der entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 70% beträgt und/oder die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  o.D.-Einheiten der entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt.

**[0084]** Die erfindungsgemäße Verwendung ist außerdem vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass der relative Druckkontrast der entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 70% beträgt und/oder die flächenbezogene Farbentwicklermenge ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) in entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 30% der Entwicklermenge vor der Lagerung beträgt.

**[0085]** Die erfindungsgemäße Verwendung ist ferner vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  o.D.-Einheiten der entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt und/oder die flächenbezogene Farbentwicklermenge ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) in entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 30% der Entwicklermenge vor der Lagerung beträgt.

**[0086]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Verwendung dadurch gekennzeichnet, dass der relative Druckkontrast der entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 70%, vorzugsweise mindestens 80%, beträgt.

**[0087]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Verwendung dadurch gekennzeichnet, dass die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  o.D.-Einheiten der entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 40%, vorzugsweise mindestens 50%, des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt.

**[0088]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Verwendung dadurch gekennzeichnet, dass die flächenbezogene Farbentwicklermenge ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) in entsprechend dem Migrationstest gelagerten Papiere mindestens 25%, vorzugsweise mindestens 30%, der Entwicklermenge vor der Lagerung beträgt.

**[0089]** Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es sich überraschenderweise gezeigt hat, dass es möglich ist, durch die Verwendung einer spezifischen polymorphen Modifikation des phenol-freien Farbentwicklers Pergafast 201® SKwärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere Thermoetiketten, zu erhalten, welche sich nach Langzeitlagerung unter harschen Umweltbedingungen durch herausragende Beständigkeit der Oberflächenweiße, einer hohen Schreibleistung und guten Kontrastwerten des Druckbildes beim thermischen Bedrucken auszeichnen.

Beispiele:

**[0090]** Als Vergleichsentwickler wurde die niedrig schmelzende polymorphe Modifikation von Pergafast 201® ( $\alpha$ -Polymorph aus Tabelle 1) herangezogen.

Ausrüsten der Thermopapiere als Selbstklebeetikett

**[0091]** Rückseitiges Aufbringen einer Klebstoffschicht auf ein A4-Blatt

a) Die Klebstoffdispersion wird mit einer Rakel auf die Rückseite eines auf der Vorderseite die wärmeempfindliche Schicht tragenden A4-Papiers (Thermopapier) aufgebracht und bei max. 70°C mit einem Heißluftfön getrocknet. Zum Schutz der Klebeschicht im weiteren Verarbeitungsprozess wird ein silikonisiertes Releasepapier, unter Vermeidung von Lufteinschlüssen und Falten, auf die Klebeschicht kaschiert.

b) Bei Vorliegen eines "Klebstoff-Liner-Sandwiches", bestehend aus einer zwischen zwei Releasepapieren befindlichen dünnen Klebstoffschicht, wird, nach Entfernen eines der beiden Linerpapieren, die Klebstoffschicht (klebrige Seite) auf die Rückseite des A4-Thermopapieres, unter Vermeidung von Luft einschlüssen und Falten, kaschiert. Es ist unerheblich, ob bei der Herstellung des Thermoetiketts zuerst die Klebeschicht aufgebracht wird und anschließend die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf der die Kleberschicht tragenden gegenüberliegenden Seite aufgetragen wird.

[0092] Der Auftrag einer wässrigen Auftragssuspension zur Ausbildung der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers erfolgte im Labormaßstab mittels einer Stabrakel strichseitig auf ein mit einer Pigmentbeschichtung vorgestrichenes Papier von 72 g/m<sup>2</sup>.

[0093] Die Zusammensetzung des pigmentierten Vorstichs ist nicht kritisch. Üblicherweise besteht diese Beschichtung aus kalziniertem Kaolin und einem Bindemittel auf Styrol-Butadien- und/oder Stärke-Basis. Üblich sind auch Vorstiche mit organischen (Hohlkugel)-Pigmenten ggf. in Abmischung mit anorganischen Pigmenten. Die Auftragsmenge dieser pigmentierten Schicht liegt zwischen etwa 3 bis 10 g/m<sup>2</sup>.

[0094] Nach Trocknung der wässrigen Auftragssuspension der wärmeempfindlichen Beschichtungsmasse wurde ein thermisches Aufzeichnungsblatt erhalten. Die Auftragsmenge der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht lag zwischen 3,8 und 4,3 g/m<sup>2</sup>. Durch Aufbringen nach einem der oben geschilderten Verfahren a) oder b) auf die, der die wärmeempfindliche Schicht tragende, gegenüberliegenden Substratseite (Rückseite) einer Klebstoffschicht, wird ein für die Verwendung als Thermoetikett geeignetes Verbundmaterial erhalten. Die Auftragsmenge des Klebstoffes lag bei etwa 20 g/m<sup>2</sup>.

[0095] Anhand der vorstehend gemachten Angaben wurde ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bzw. Thermopapier hergestellt, wobei die folgenden Rezepturen wässriger Auftragssuspensionen zur Ausbildung eines Verbundgebildes auf einem, wie oben dargelegtem, Trägersubstrat herangezogen worden sind.

[0096] Herstellen der Dispersionen (jeweils für 1 Gew.-Teil) für die Auftragssuspensionen:

Die wässrige **Dispersion A** (Farbbildnerdispersion) wurde durch Mahlen von 20 Gew.-Teilen 3-N-n-Dibutylamin-6-methyl-7-anilino-fluoran (ODB-2) mit 33 Gew.-Teilen einer 15%igen wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 (sulfonierter Polyvinylalkohol, Nippon Ghosei) in einer Perlen-Mühle hergestellt.

Die wässrige **Dispersion B** (Farbentwicklerdispersion) wurde durch Mahlen von 40 Gew.-Teilen des Farbentwicklers zusammen mit 66 Gew.-Teilen einer 15%igen wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in der Perlen-Mühle hergestellt.

Die wässrige **Dispersion C** (Sensitizerdispersion) wurde durch Mahlen von 40 Gew.-Teilen Sensibilisierungsmittel mit 33 Gew.-Teilen einer 15%igen wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle hergestellt. Alle durch Mahlen erzeugten Dispersionen haben eine mittlere Körngröße  $D_{(4,3)}$  von 0,80 bis 1,20 µm. Die Messung der Korngrößenverteilung der Dispersionen erfolgte durch Laserbeugung mit einem Coulter LS230-Gerät der Fa. Beckman Coulter.

Die **Dispersion D** (Gleitmitteldispersion) war eine 20%ige Zinkstearat-Dispersion, bestehend aus 9 Gew. Teilen Zn-Stearat, 1 Gew. Teil Ghosenex™ L-3266 und 40 Teilen Wasser.

[0097] Pigment **P** war eine 56%ige PCC-Suspension.

[0098] Der **Binder** bestand aus einer 10%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung (Mowiol 28 bis 99, Kuraray Europe).

[0099] Der Vernetzer **V** war eine 42%ige wässrige Lösung eines Gyoxal.

[0100] Vernetzer **V** war eine 42%ige wässrige Lösung eines Glyoxal-Borax basierten Vernetzers (Cartabond TSI®, Fa. Clariant)

[0101] Als **optische Aufheller** wurde eine 31% wässrige Lösung einer Tetrasulfo-Stilben Verbindung, Blankophor® PT (Fa. Blankophor), verwendet.

[0102] Die wärmeempfindliche Auftragssuspension wurde durch Mischen unter Rühren von 1,6 Teilen **A**, 1,5 Teilen **B**, 1,5 Teilen **C**, 70 Teilen **D**, 188 Teilen Pigment **P**, 400 Teilen **Binder**-Lösung, 4 Teile **optischer Aufheller** und 14 Teilen Vernetzer-Lösung **V** (alles Gew.-Teile) unter Berücksichtigung der Eintragsreihenfolge **B, D, C, P, A, Binder, optischer Aufheller** und **V** hergestellt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von etwa 25% gebracht.

[0103] Folgende handelsübliche Klebstoffe wurden verwendet um Selbstklebe-Thermoetiketten zu konfektionieren:

R5000N (Fa. Avery Fasson) ist ein ablösbarer Klebstoff auf Acrylat-Basis.

S2200 (Fa. Avery Fasson) ist ein permanent haftender Hotmelt-Klebstoff für Tiefkühlanwendungen auf Basis von

Styrol-Isopren- und PVC-Copolymeren.

**[0104]** Technomelt PS 8746 (Fa. Henkel) ist ein permanent haftender Hotmelt-Klebstoff auf Basis von Synthekautschuk.

5 **[0105]** Die so zu Selbstklebe-Thermoetiketten ausgerüsteten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurden wie nachstehend geprüft/ausgewertet (Tabelle 2).

(1) Oberflächenweiße (Weißegrad)

10 **[0106]** Der Weißegrad der die wärmeempfindliche Beschichtung tragende Seite (= Oberseite) der Thermoetikettenpapiere wurden nach ISO 2470 mit einem Elrepho 3000 Spektralphotometer bestimmt.

**[0107]** Der % Abfall des Weißegrades nach Lagerung wird anhand der Gl.1 ermittelt

15 
$$\% \text{ verbleibender Weißegrad} = \left( \frac{\text{Weißegrad nach Lagerung}}{\text{Weißegrad vor Lagerung}} \right) * 100 \quad (\text{Gl. 1})$$

(2) Dynamische Farbdichte:

20 **[0108]** Die Thermopapiere (6 cm breite Streifen) wurden thermisch unter Verwendung des Atlantek 200 Testdruckers (Fa. Atlantek, USA) mit einer Kyocera-Druckleiste von 200 dpi und 560 Ohm bei einer angelegten Spannung von 20,6 V und einer durch Vorversuche bestimmten Pulsbreite mit einem Schachbrett-Muster ohne Energieabstufungen bedruckt, wobei die Pulsbreite so gewählt wird, dass eine optische Dichte von  $1,20 \pm 0,05$  erreicht wird. Die Fläche eines Karos des Druckmusters entspricht 80 x 80 Dots. Die Bilddichte (optische Dichte, o.D.) wurde mit einem SpectroEye-Densitometer von X-Rite gemessen, wobei die Messunsicherheit der o.D.-Werte mit  $\leq 2\%$  veranschlagt wird. Die Streuung der nach (Gl. 2) berechneten %-Werte beträgt  $\leq \pm 2$  Prozentpunkte.

(3) Relativer Druckkontrast

30 **[0109]** Der relative Kontrast wurde anhand des Wertes der optischen Dichte eines thermisch bedruckten Bereiches ( $oD_s$ ) und der optischen Dichte eines nicht-bedruckten Bereiches ( $oD_w$ ) nach Gl. (2) errechnet (s= Schwarzbereich, w= Weißbereich):

35 
$$\% \text{ rel. Kontrast} = \left( \frac{oD_s - oD_w}{oD_s} \right) * 100 \quad (\text{Gl. 2})$$

(4) Kleber-Migrationstest von Thermoetikettenpapieren

40 **[0110]** Ein A4 Selbstklebe-Thermoetikettenpapier wurde der Länge nach in drei 6 cm breite Streifen geteilt. Zwei Streifen wurden der Lagerung über vier Wochen zwischen zwei Glasplatten bei 60°C, einem Druck von 1350 N/m<sup>2</sup>, einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% und unter Lichtausschluss unterworfen, während ein Streifen nach (2) bedruckt und vermessen wurde (o.D., Bilddichte vor Lagerung).

45 **[0111]** Nach der Lagerung und Klimatisierung auf Raumtemperatur wurden die beiden Streifen entsprechend (2) bedruckt, die optische Dichte bestimmt, gemittelt und entsprechend der Formel (Gl. 2) in Bezug zu den analog bestimmten Bilddichtewerten des nicht gelagerten Musters gesetzt.

50 
$$\% \text{ verbleibende Bilddichte} = \left( \frac{\text{Bilddichte nach Lagerung}}{\text{Bilddichte vor Lagerung}} \right) * 100 \quad (\text{Gl. 3})$$

**[0112]** Tabelle 2 fasst die Auswertung der gefertigten Aufzeichnungsmaterialien zusammen.

(5) Quantitative Bestimmung der Flächenkonzentration des Farbbildners und Farbentwicklers (Tabelle 3):

55 **[0113]** Die Quantifizierung der Strichkomponenten (Farbbildner und Farbentwickler) erfolgte nach HPLC-Trennung mit einem HPLC Gerät der Serie 1200 von Agilent mit DAD Detektor.

**[0114]** Probenvorbereitung: Aus dem Papiermuster wurden mit einem Stanzeisen 2 Kreisflächen ausgestanzt (Fläche

## EP 3 885 152 A1

0,000402 m<sup>2</sup>). Die Papierproben wurden mit 3 ml Acetonitril (HPLC-Qualität) im Ultraschallbad 30 min extrahiert. Falls das Extrakt trüb war, wurde es über einen 0,45 µm Filter filtriert. Standardmäßig wurden 10 µl injiziert.

**[0115]** HPLC Trennung der Inhaltsstoffe: Mittels Autosampler wurde das obige Extrakt auf die Trennsäule (Synergi 4µm Fusion RP80A, 250 x 3 mm, davor Vorsäule SecurityGuard mit Kartusche 4 x 2 mm) aufgebracht und mit dem Fließmittel Acetonitril:H<sub>2</sub>O mit 0,1% Ameisensäure (60:40 Volumen-Teile) mit einem Acetonitril (mit 0,1% Ameisensäure)-Gradient eluiert.

**[0116]** Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte über den Flächenvergleich der über t-Zeiten zugeordneten Probenpeaks mit einer über die Referenzmuster ermittelten Eichgerade. Der Messfehler bei der HPLC-Quantifizierung beträgt ±2%.

**[0117]** Aus vorstehenden Beispielen lässt sich entnehmen, dass das wärmeempfindliche SK-Etikett der vorliegenden Erfindung insbesondere die folgenden vorteilhaften Eigenschaften zeigt (Tabelle 2 und 3):

(1) Der Weißegrad der nicht bedruckten und gelagerten SK-Thermoetikettenpapieren mit β PF 201 als Farbentwickler ist höher als der der Vergleichsmuster mit alternativen polymorphen Modifikationen (α PF 201).

(2) Der Einsatz von β PF 201 als Farbentwickler führt zu SK-Thermoetiketten, die nach Langzeitlagerung unter harschen Bedingungen signifikant höhere Druckdichten zeigen, als diejenigen, bei denen α PF 201 als Farbentwickler zum Einsatz kommt.

(3) Aus (1) und (2) ergibt sich hinsichtlich des Kontrastes ein deutliches Plus hinsichtlich der Leistungseigenschaften nach Lagerung für die Thermoetikettenpapiere mit β PF 201 als Farbentwickler.

(4) Die chemische Beständigkeit gegenüber migrationsfähigen Bestandteilen aus der Klebstoffschicht ist signifikant größer als bei den Vergleichsbeispielen (Tabelle 3).

(5) Mit dem Einsatz von β PF 201 lässt sich ein in wichtigen anwendungstechnischen Belangen hochwertiges SK-Thermoetikett erhalten.

Tabelle 2

Klebstoff	Entwickler <sup>‡</sup>	Weißegrad (%) <sup>*</sup>			Bildichte <sup>*</sup>			Relativer Kontrast (%) <sup>*</sup>	
		vor	nach	% verbl. Weiße	vor	nach	% o.D.	vor	nach
R5000	α PF201	93	74	80	1,23	0,37	30	95	63
	β PF201	94	77	82	1,25	0,74	59	96	89
S2200	α PF201	89	67	75	1,23	0,40	33	94	68
	β PF201	90	74	82	1,23	0,71	58	95	88
Technomelt	α PF201	93	67	72	1,23	0,39	32	95	68
	β PF201	94	74	79	1,22	0,65	53	95	85

≠entspr. Tabelle 1  
\*entspr. Gl. 1, Gl. 2 und Gl.3

Tabelle 3

Klebstoff	Entwickler <sup>‡</sup>	Pergafast 201 (mg/m <sup>2</sup> )			ODB-2 (mg/m <sup>2</sup> )		
		vor	nach	% verbl.	vor	nach	% verbl.
R5000	α PF201	590	34	6	356	343	96
	β PF201	620	190	31	387	376	97
S2200	α PF201	512	96	19	363	358	99
	β PF201	589	250	42	371	357	96

(fortgesetzt)

Klebstoff	Entwickler <sup>‡</sup>	Pergafast 201 (mg/m <sup>2</sup> )			ODB-2 (mg/m <sup>2</sup> )		
		vor	nach	% verbl.	vor	nach	% verbl.
Technomelt	$\alpha$ PF201	510	105	21	368	349	95
	$\beta$ PF201	559	218	39	393	385	98
‡entspr. Tabelle 1							

### Patentansprüche

- Verwendung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff mit einem Röntgenbeugungsmuster mit Bragg-Winkeln ( $2\theta/\text{CuK}_{\alpha}$ ) von 10.3, 11.0, 12.9, 13.2, 15.4, 17.1, 18.0, 18.2, 19.4, 20.0, 20.7, 21.2, 23.0, 24.9, 25.3, 26.5, 26.8, 27.5, 30.7, 32.7 als Farbentwickler in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Trägersubstrat, eine auf einer Seite des Trägersubstrats aufgebrachte wärmeempfindliche farbbildende Schicht, die mindestens einen nicht-phenolischen Farbentwickler und mindestens einen Farbbildner enthält, sowie eine Klebeschicht und/oder eine Beschichtung, um die rückseitige Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckverfahren zu ermöglichen auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht abgewandten Seite des Trägersubstrats, zur Begrenzung des Verlustes der Bilddichte und/oder des relativen Druckkontrastes und/oder der Abnahme der flächenbezogenen Farbentwicklermenge, wobei die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem in der Beschreibung definierten Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt und/oder der relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt und/oder die flächenbezogene Farbentwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 30% der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.
- Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägersubstrat Papier, synthetisches Papier und/oder eine Kunststoff-Folie umfasst.
- Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Farbbildner ein Farbstoff vom Triphenylmethan-Typ, vom Fluoran-Typ, vom Azaphthalid-Typ und/oder vom Fluoren-Typ, bevorzugt vom Fluoran-Typ, ist.
- Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Schicht mindestens eine weitere Zwischenschicht, vorzugsweise umfassend organische Hohlkugelpigmente und/oder kalzinierte Kaoline, vorliegt.
- Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbbildner in einer Menge von etwa 5 bis etwa 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 8 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vorliegt.
- Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbentwickler in einer Menge von etwa 3 bis etwa 35 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 10 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vorliegt.
- Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Klebeschicht mindestens einen Haftklebstoff, vorzugsweise auf Kautschuk- und/oder Acrylat-Basis, und/oder einen wärmeaktivierbaren Klebstoff, umfasst.
- Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt und der relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt und die flächenbezogene Farbentwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindes-

tens 30% der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.

- 5
9. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bild-  
dichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeemp-  
findlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bildichte vor der Lagerung beträgt und der  
relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials min-  
destens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt.
- 10
10. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der re-  
lative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials min-  
destens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt und die flächenbezogene Farb-  
entwicklermenge ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials  
mindestens 30% der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.
- 15
11. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bild-  
dichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeemp-  
findlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bildichte vor der Lagerung beträgt und die  
flächenbezogene Farbentwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeich-  
nungsmaterials mindestens 30% der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.
- 20
12. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bild-  
dichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeemp-  
findlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 40%, vorzugsweise mindestens 50%, des Wertes der Bildichte vor  
der Lagerung beträgt.
- 25
13. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der re-  
lative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials min-  
destens 70%, vorzugsweise mindestens 80%, des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt.
- 30
14. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flä-  
chenbezogene Farbentwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeich-  
nungsmaterials mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 35%, der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor  
der Lagerung beträgt.
- 35
15. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wär-  
meempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Klebeschicht auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht  
abgewandten Seite des Trägersubstrats aufweist und vorzugsweise als selbstklebendes Etikett konfektioniert ist.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 137(2) EPÜ.

- 40
1. Verwendung von N-(p-Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyloxyphenyl)harnstoff mit einem Röntgenbeugungsmus-  
ter mit Bragg-Winkeln ( $2\theta/\text{CuK}\alpha$ ) von 10.3, 11.0, 12.9, 13.2, 15.4, 17.1, 18.0, 18.2, 19.4, 20.0, 20.7, 21.2, 23.0, 24.9,  
25.3, 26.5, 26.8, 27.5, 30.7, 32.7 als Farbentwickler in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, umfas-  
send ein Trägersubstrat, eine auf einer Seite des Trägersubstrats aufgebrachte wärmeempfindliche farbbildende  
Schicht, die mindestens einen nicht-phenolischen Farbentwickler und mindestens einen Farbbildner enthält, sowie  
eine Klebeschicht und/oder eine Beschichtung, um die rückseitige Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckver-  
fahren zu ermöglichen auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht abgewandten Seite des Trägersub-  
strats, zur Begrenzung des Verlustes der Bildichte und/oder des relativen Druckkontrastes und/oder der Abnahme  
der flächenbezogenen Farbentwicklermenge, wobei die Bildichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-  
Einheiten des gemäß dem in der Beschreibung definierten Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeich-  
nungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bildichte vor der Lagerung beträgt und/oder der relative Druck-  
kontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70%  
des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt und/oder die flächenbezogene Farbentwickler-  
menge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 30%  
der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.
- 45
- 50
- 55
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägersubstrat Papier, synthetisches Papier  
und/oder eine Kunststoff-Folie umfasst.

## EP 3 885 152 A1

3. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Farbbildner ein Farbstoff vom Triphenylmethan-Typ, vom Fluoran-Typ, vom Azaphthalid-Typ und/oder vom Fluoren-Typ, bevorzugt vom Fluoran-Typ, ist.
- 5 4. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Schicht mindestens eine weitere Zwischenschicht, vorzugsweise umfassend organische Hohlkugelpigmente und/oder kalzinierte Kaoline, vorliegt.
- 10 5. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbbildner in einer Menge von etwa 5 bis etwa 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 8 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vorliegt.
- 15 6. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbentwickler in einer Menge von etwa 3 bis etwa 35 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 10 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vorliegt.
- 20 7. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Klebeschicht mindestens einen Haftklebstoff, vorzugsweise auf Kautschuk- und/oder Acrylat-Basis, und/oder einen wärmeaktivierbaren Klebstoff, umfasst.
- 25 8. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt und der relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt und die flächenbezogene Farbentwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 30% der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.
- 30 9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt und der relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt.
- 35 10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70% des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt und die flächenbezogene Farbentwicklermenge ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 30% der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.
- 40 11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 35% des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt und die flächenbezogene Farbentwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 30% der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung beträgt.
- 45 12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bilddichte bei einem Wert von  $\geq 1,20$  optische Dichte-Einheiten des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 40%, vorzugsweise mindestens 50%, des Wertes der Bilddichte vor der Lagerung beträgt.
- 50 13. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der relative Druckkontrast des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 70%, vorzugsweise mindestens 80%, des Wertes des relativen Druckkontrastes vor der Lagerung beträgt.
- 55 14. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flächenbezogene Farbentwicklermenge des gemäß dem Migrationstest gelagerten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 35%, der flächenbezogenen Farbentwicklermenge vor der Lagerung be-

trägt.

- 5 15. Verwendung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Klebeschicht auf der der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht abgewandten Seite des Trägersubstrats aufweist und vorzugsweise als selbstklebendes Etikett konfektioniert ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 20 16 4949

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2005/221982 A1 (TAYLOR JAMES P [GB] ET AL) 6. Oktober 2005 (2005-10-06)	1-3,5,6,8-15	INV. B41M5/323 B41M5/333
Y	* Ansprüche 1,6,7 * * Absätze [0018] - [0022], [0044], [0067], [0069], [0071] *	4,7	
X	EP 3 109 059 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH [DE]) 28. Dezember 2016 (2016-12-28)	1-15	
Y	* Absätze [0031] - [0034], [0036], [0039], [0042] - [0046], [0052] - [0055] *	4,7	
A	EP 3 395 583 A1 (NIPPON KAYAKU KK [JP]) 31. Oktober 2018 (2018-10-31) * das ganze Dokument *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>29. September 2020</b>	Prüfer <b>Pulver, Michael</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 20 16 4949

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

29-09-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 2005221982 A1	06-10-2005	AU 2003238409 A1	19-12-2003
			BR 0311554 A	12-04-2005
			CA 2486770 A1	11-12-2003
15			CN 1656063 A	17-08-2005
			EP 1519916 A1	06-04-2005
			JP 2005528440 A	22-09-2005
			MX PA04012087 A	19-04-2005
			MY 141478 A	30-04-2010
20			US 2005221982 A1	06-10-2005
			WO 03101943 A1	11-12-2003
			ZA 200409020 B	23-06-2005
	-----			
	EP 3109059 A1	28-12-2016	CN 107107642 A	29-08-2017
25			DE 202015009476 U1	26-10-2017
			EP 3109059 A1	28-12-2016
			EP 3221153 A1	27-09-2017
			ES 2684629 T3	03-10-2018
			ES 2693023 T3	07-12-2018
30			JP 2018509316 A	05-04-2018
			JP 2019206188 A	05-12-2019
			KR 20170109032 A	27-09-2017
			PL 3109059 T3	31-10-2018
			PL 3221153 T3	31-12-2018
			RU 2670521 C1	23-10-2018
35			US 2017368859 A1	28-12-2017
			WO 2016207356 A1	29-12-2016
	-----			
	EP 3395583 A1	31-10-2018	BR 112018011156 A2	21-11-2018
40			CN 108430789 A	21-08-2018
			EP 3395583 A1	31-10-2018
			JP 6529197 B2	12-06-2019
			JP WO2017111032 A1	18-10-2018
			KR 20180097579 A	31-08-2018
			US 2018345710 A1	06-12-2018
45			WO 2017111032 A1	29-06-2017
	-----			

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- JP S59162087 A [0004]
- US 4370370 A [0004] [0022]
- US 4388362 A [0004]
- DE 19757589 B4 [0005]
- DE 19806433 B4 [0006]
- EP 0600622 A1 [0007]
- DE 19724647 C1 [0007]
- EP 1085069 B1 [0008]
- EP 2474963 B1 [0008] [0022]
- EP 3219507 A1 [0009]
- US 6667275 B2 [0011]
- JP 2018167483 B [0012]
- JP 2003175671 B [0013]
- JP 2000204123 B [0013]