(11) **EP 3 957 488 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 23.02.2022 Patentblatt 2022/08

(21) Anmeldenummer: 20191807.5

(22) Anmeldetag: 19.08.2020

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC): **B41M** 5/327 (2006.01) **B41M** 5/333 (2006.01) **B41M** 5/323 (2006.01)

B41M 5/323 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): B41M 5/3275; B41M 5/3336; B41M 5/337; B41M 5/3372; B41M 5/3375; B41M 5/3377; B41M 5/323; B41M 5/327; B41M 2205/04

(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

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

(72) Erfinder:

- Boxhammer, Claas 32051 Herford (DE)
- Hahn, Christoph Jörg 42119 Wuppertal (DE)
- (74) Vertreter: Eisenführ Speiser Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbB Postfach 10 60 78 28060 Bremen (DE)
- (54) WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL SOWIE WÄRMEEMPFINDLICHE AUFZEICHNUNGSSCHICHT UND BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG ZU SEINER HERSTELLUNG, ENTSPRECHENDE VERWENDUNGEN UND VERFAHREN

(57) Beschrieben wird eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, umfassend Phenolgruppen-freie organische Farbentwickler, eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sowie ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, insbesondere Thermopapier, umfassend die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht. Weiter wird beschrieben die Verwendung derwärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zur Herstel-

lung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, ein Verfahren zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und die Verwendung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in Thermopapier-Anwendungen. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist aufgrund seiner Zusammensetzung eine besonders gute Recyclingfähigkeit und eine hohe Umweltverträglichkeit auf.

Beschreibung

10

20

30

35

50

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, umfassend Phenolgruppenfreie organische Farbentwickler, eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sowie ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, insbesondere Thermopapier, umfassend die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, ein Verfahren zur Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und die Verwendung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in Thermopapier-Anwendungen. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung weist aufgrund seiner Zusammensetzung eine besonders gute Recyclingfähigkeit und eine hohe Umweltverträglichkeit auf.

[0002] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien (häufig auch bezeichnet als "Thermopapiere") sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich großer Beliebtheit. Diese Beliebtheit beruht unter anderem darauf, dass die farbbildenden Komponenten in dem Aufzeichnungsmaterial selbst enthalten sind und somit toner- und farbkartuschenfreie Drucker verwendet werden können. Es ist daher nicht mehr nötig, Toner- oder Farbkartuschen einzusetzen, zu bevorraten, zu wechseln bzw. aufzufüllen. So hat sich diese innovative Technologie im Geschäftsleben, insbesondere im öffentlichen Personenverkehr und im Einzelhandel, weitgehend flächendeckend durchgesetzt, wo deren flexible Einsetzbarkeit bei geschäftlichen Transaktionen (am "Point-of-Sale") geschätzt wird.

[0003] In der jüngeren Vergangenheit kamen jedoch vermehrt Diskussionen auf betreffend die Umweltverträglichkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bzw. deren Inhaltsstoffen, beispielsweise von bestimmten organischen Farbentwicklern (gelegentlich auch als "Farbakzeptoren" bezeichnet), teilweise aber auch von Farbstoffvorläufern, mit denen die Farbentwickler bei Wärmezufuhr unter Ausbildung einer visuell erkennbaren Farbe reagieren. Diese Diskussionen werden von der Industrie und insbesondere vom Handel aufmerksam verfolgt. So stehen in letzter Zeit bei den Farbentwicklern beispielsweise die gut bekannten und umfassend untersuchten Bestandteile "Bisphenol-A" (entspricht 2,2 Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan) und "Bisphenol-S" (entspricht 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon) verstärkt im Fokus. Häufig werden diese bereits heute ersetzt durch die Ersatzstoffe Pergafast® 201 (entspricht *N*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N*'-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff), "D8" (entspricht 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon), *N*-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzolsulfonamid oder *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 zugrundeliegende Chemie und die Herstellungstechnik zur Erzeugung solcher Aufzeichnungsmaterialien stetig weiterentwickelt. Auch auf die Verbesserung der Umwelteigenschaften wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien wurde in der Vergangenheit bereits hingearbeitet.

[0005] So wird etwa zur Steigerung der Beständigkeit eines auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhältlichen Thermoausdrucks (d.h. einer wärmeinduzierten Aufzeichnung) gegenüber Wasser, wässerigen Alkohollösungen und Weichmachern im Dokument DE 10 2004 004 204 A1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht übliche Farbstoffvorläufer sowie die Kombination eines phenolischen Farbentwicklers und eines Farbentwicklers auf Harnstoff-Urethan-Basis aufweist.

[0006] Im Dokument 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] Im Dokument 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]-benzolulfonamid verwendet.

[0008] Im Dokument WO 2016/136203 A1 wird eine kristalline Form von N-(2-(3-Phenylureido)-phenyl)benzolsulfonamid und die Verwendung dieser kristallinen Form in einem Aufzeichnungsmaterial beschrieben.

[0009] Gegenstand des Dokuments 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] Die Dokumente WO 2018/065328 A1 sowie WO 2018/065330 A1 offenbaren jeweils ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend ein Trägersubstrat und eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Farbbildner und ein Farbentwicklergemisch umfasst.

[0011] Das Dokument WO 2019/166608 A1 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial sowie Farbentwickler.

[0012] Das Dokument WO 2012/145456 A1 beschäftigt sich mit einem Aufzeichnungsmaterial.

[0013] Es besteht jedoch ein ständiger Bedarf an weiteren und verbesserten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für die verschiedensten Anwendungen, wobei diese aufgrund hoher Absatzmengen in einem dynamischen Markt zu geringen Produktionskosten herstellbar sein und deshalb über einen einfachen Aufbau verfügen sollten. Angesichts dieser hohen Absatz- und Produktionsmengen werden daher in jüngerer Zeit auch steigende Anforderungen gestellt an die Recyclingfähigkeit und ganz allgemein an die Umweltverträglichkeit wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien.

[0014] Eine weitere ständige Herausforderung besteht darin, dass ein bedrucktes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial angesichts seiner typischer Einsatzgebiete als Ticket, Eintrittskarte, Fahrschein, Parkschein und ähnlichen, einer Vielzahl an unterschiedlichen Umgebungseinflüssen ausgesetzt wird, wie Feuchtigkeit, Temperaturextremen und/oder Chemikalien.

[0015] Neben der Beständigkeit gegenüber Chemikalien sollten wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien daher auch eine möglichst 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 das bedruckte Bild möglichst wenig ausbleichen, und es sollte sich der ungedruckte Hintergrund nicht verfärben: dies würde dazu führen, dass der Druck nicht mehr leserlich wäre. Insbesondere bei Parktickets, die nach dem Drucken hinter der Windschutzscheibe aufbewahrt werden und hierdurch im Sommer hohen Temperaturen und direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt sind, ist die thermische Beständigkeit besonders wichtig.

[0016] Es war nun eine primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das eine besonders gute Recyclingfähigkeit und eine hohe Umweltverträglichkeit bei gleichzeitig ausgezeichneter Bedruckbarkeit aufweist.

[0017] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das im bedruckten Zustand eine hohe Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen, wie Feuchtigkeit, Wärme, Fett bzw. Fetten und/oder Chemikalien aufweist.

[0018] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die primäre Aufgabe sowie weitere Aufgaben und/oder Teilaufgaben der vorliegenden Erfindung gelöst werden durch eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, vorzugsweise zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, umfassend:

K1) ein oder mehrere organische Farbstoffvorläufer, welche jeweils eine Fluoran-Struktur umfassen,

K2) ein oder mehrere Phenolgruppen-freie organische Farbentwickler,

K3) ein oder mehrere, vernetzte oder unvernetzte, polymere organische Bindemittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stärke, unmodifizierten Polyvinylalkoholen, mit Carboxylgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, mit Silanolgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, Diaceton-modifizierten Polyvinylalkoholen, Acetoacetyl-modifizierten Polyvinylalkoholen, teil- und vollverseiften Polyvinylalkoholen, filmbildenden Acrylcopolymeren (vorzugsweise Alkylen/(Meth)Acrylsäure-Copolymeren und deren Gemischen;

K4) ein oder mehrere, vorzugsweise synthetische, Amidwachse, welche jeweils einen Schmelzpunkt im Bereich von 80 °C bis 120 °C aufweisen,

K5) ein oder mehrere partikuläre anorganische Pigmente (und/oder partikuläre anorganische Füllstoffe) und

K6) ein oder mehrere Gleitmittel,

10

15

30

35

40

45

50

55

wobei die Summe der Komponenten K1) bis K6) \geq 95 Massenprozent der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmacht.

[0019] Die Erfindung sowie erfindungsgemäß bevorzugte Kombinationen bevorzugter Parameter, Eigenschaften und/oder Bestandteile der vorliegenden Erfindung werden in den beigefügten Ansprüchen definiert. Bevorzugte Aspekte der vorliegenden Erfindung werden auch in der nachfolgenden Beschreibung sowie in den Beispielen angegeben bzw. definiert.

[0020] Die Zusammensetzung der vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erlaubt es, damit ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, insbesondere ein Thermopapier, herzustellen, das eine besonders gute Recyclingfähigkeit und eine hohe Umweltverträglichkeit aufweist.

[0021] So enthält die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht beispielsweise keine Phenolgrup-

pen-haltigen Entwickler, wodurch sie sich besonders zur Herstellung von wärmeempfindlichem Aufzeichnungsmaterial mit guter Recyclingfähigkeit eignet, da ein derartiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial beispielsweise in Deinking-Anlagen kaum oder gar keine irreversiblen Verfärbungen verursacht. Auch kommt die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial (dazu siehe unten) ohne klassische organische Sensibilisator-Verbindungen (nachfolgend bezeichnet als "Sensibilisatoren") wie Benzyl-2-naphthylether, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Bis(3-methylphenoxy)-ethan oder 1-Phenoxy-2-(4-methylphenoxy)ethan aus, welche unter Umweltverträglichkeitsgesichtspunkten zunehmend als unattraktiv angesehen werden. Ebenfalls sind in der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorzugsweise keine organischen Hohlkörperpigmente enthalten, welche als unerwünschtes "Mikroplastik" in die Umwelt gelangen könnten. Auch auf potentiell umwelt- bzw. gesundheitsschädliche Farbstoffe wie Industrieruß ("carbon black") kann in der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial vorzugsweise vollständig verzichtet werden.

10

15

20

25

30

35

40

50

55

[0022] Vorzugsweise umfasst die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ausschließlich Komponenten (bzw. Bestandteile), welche gemäß den "Vergabekriterien für Druck- und Pressepapier überwiegend aus Altpapier", DE-UZ 72, Ausgabe Januar 2020, Version 1, für das Umweltzeichen des "Blauen Engel" des deutschen Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (nachfolgend kurz bezeichnet als "Vergabekriterien Blauer Engel DE-UZ 72") bzw. den "Vergabekriterien für grafische Papiere und Kartons aus 100 % Altpapier (Recyclingpapier und - karton)", DE-UZ 14a, Ausgabe Januar 2020, Version 2, für das vorgenannte Umweltzeichen des "Blauen Engel" (nachfolgend kurz bezeichnet als "Vergabekriterien Blauer Engel DE-UZ 14a") zugelassen sind.

[0023] Die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfasst als Komponente K1) ein oder mehrere organische Farbstoffvorläufer, welche jeweils eine Fluoran-Struktur umfassen. Die Verbindung Fluoran an sich ist bekannt als Triarylmethanfarbstoff. Jedoch ist die chemische Struktur des Fluorans der nachfolgend angegebenen Formel I

auch bekannt als struktureller Kern einer Anzahl organischer Farbstoffvorläufer, welche substituierte Derivate des Fluorans umfassen (auch bezeichnet als "Fluoran-Leukofarbstoffe" bzw. "Fluoran-Leukofarbstoffvorläufer"). Die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfasst als Komponente K1) vorzugsweise ein oder mehrere organische Farbstoffvorläufer, welche als strukturellen Kern eine vorstehend angegebene, substituierte, Fluoran-Struktur der Formel I umfassen.

[0024] Die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfasst als Komponente K4) ein oder mehrere, vorzugsweise synthetische, Amidwachse, welche jeweils einen Schmelzpunkt im Bereich von 80 °C bis 120 °C aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Amidwachsen um synthetisch hergestellte Wachse, welche vorzugsweise durch Reaktion von einerseits technischen Fettsäuren, Fettsäureestern und/oder Triacylglycerolen mit anderseits Ammoniak, einwertigen Aminen, mehrwertigen Aminen und/oder mit Aminoalkoholen hergestellt werden.

[0025] Diese erfindungsgemäß als Komponente K4) einzusetzenden ein oder mehreren, vorzugsweise synthetischen, Amidwachse, wirken als bzw. übernehmen die Funktion eines an sich bekannten Sensibilisators. Ein in einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingesetzter Sensibilisator wird durch die Zuführung von Wärme während des Druckvorgangs mindestens teilweise geschmolzen. Der mindestens teilweise geschmolzene Sensibilisator löst die in einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht nebeneinander vorliegenden Farbbildner und Farbentwickler und/oder senkt deren Schmelzpunkt (bzw. Schmelzbereich) ab, wodurch eine Farbentwicklungsreaktion erleichtert oder herbeigeführt wird. Der Sensibilisator nimmt üblicher Weise an der Farbenwicklungsreaktion selbst nicht teil.

[0026] In eigenen Versuchen wurde gefunden, dass eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) bzw. eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) einer in diesem Text angegebenen Zusammensetzung, neben den als Komponente K4) angegebenen ein oder mehreren, vorzugsweise synthetischen, Amidwachsen, welche jeweils einen Schmelzpunkt im Bereich von 80 °C bis 120 °C aufweisen (bzw. neben den nachfolgend als bevorzugt angegebenen ein oder mehreren, vorzugsweise synthetischen, Amidwach-

sen, als Komponente K4)) keine weiteren Sensibilisatoren enthalten müssen, insbesondere keine "klassischen" Sensibilisatoren, um die vorstehend oder nachfolgend angegebenen vorteilhaften Eigenschaften aufzuweisen.

[0027] Vorzugsweise enthält die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) daher solche Sensibilisatoren höchstens in einer Gesamtmenge von ≤ 1 Massenprozent, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, welche ausgewählt sind aus der Gruppe "klassischer" Sensibilisatoren bestehend aus 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxyethan, 1-Phenoxy-2-(4-methylphenoxy)ethan, Benzyl-2-naphthylether, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-cresol, 2,2'-Bis(4-methoxyphenoxy)diethylether, 4,4'-Diallyloxydiphenylsulfon, 4-Acetylacetophenon, 4-Benzylbiphenyl, Acetoessigsäureanilid, Benzyl-4-(benzyloxy)benzoat, Benzylparaben, Bis(4-chlorbenzyl)oxalatester, Bis(4-methoxyphenyl)ether, Dibenzyloxalat, Dibenzylterephthtalat, Dimethylterephthalat, Dimethylsulfon, Diphenyladipat, Diphenylsulfon, p-Benzylbiphenyl, Phenylbenzolsulfonatester, α, α' -Diphenoxyxyten und deren Gemischen. Besonders bevorzugt enthält die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) keine Sensibilisatoren, welche ausgewählt sind aus der vorstehend angegebenen Gruppe "klassischer" Sensibilisatoren. Solche bevorzugten erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten bieten den Vorteil, dass sie (bei geeigneter Auswahl der anderen Komponenten) unbedenklich z.B. auch im Lebensmittelbereich eingesetzt werden können, auch dann, wenn z.B. direkter oder indirekter Kontakt der Aufzeichungsschicht mit dem Lebensmittel nicht ausgeschlossen ist.

10

20

30

35

50

55

[0028] Die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfasst als Komponente K5) ein oder mehrere partikuläre anorganische Pigmente. Die erfindungsgemäß einzusetzenden partikulären anorganischen Pigmente erfüllen dabei, wie auf dem Gebiet der Papiertechnologie nicht ungewöhnlich, vorzugsweise nicht nur bzw. nicht in erster Linie die Funktion von Farbstoffen, sondern erfüllen zumindest auch oder sogar vorwiegend die Funktion von partikulären Füllstoffen. Sofern die erfindungsgemäß einzusetzenden partikulären anorganischen Pigmente zumindest auch die Funktion von Farbstoffen haben, handelt es sich vorzugsweise um Weißpigmente. Näheres zu den erfindungsgemäß einzusetzenden partikulären anorganischen Pigmenten siehe auch untenstehend.

[0029] Vorzugsweise umfasst die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht organische Hohlkörperpigmente (insbesondere solche wie angegeben bzw. definiert im Dokument WO 2012/145456 A1) höchstens in einer Gesamtmenge von ≤ 1 Massenprozent, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Besonders bevorzugt enthält die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) keine solchen organischen Hohlkörperpigmente.

[0030] Die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfasst als Komponente K6) ein oder mehrere Gleitmittel. Unter dem Begriff "Gleitmittel" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung - wie in der Papierindustrie üblich - Zusatzstoffe für Füllstoffe enthaltende plastische Massen (wie Streichfarben bzw. Streichmassen) verstanden, welche vorzugsweise dazu dienen, die Füllstoffe leichter gleitend und die plastischen Massen damit leichter verformbar oder verarbeitbar zu machen. Vorzugsweise sind die ein oder mehreren Gleitmittel der Komponente K6) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallseifen (vorzugsweise Salze von Fettsäuren mit einer Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von ≥ 12 bis ≤ 22 mit ein- oder zweifach positiv geladenen Metallionen), Wachsdispersionen, Paraffindispersionen, sulfatierten Ölen und deren Gemischen. Zu weiteren bevorzugten Ausgestaltungen der Komponente K6) siehe unten.

[0031] In der vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht macht die Summe der Komponenten K1) bis K6)≥ 95 Massenprozent der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht aus. Unter "Trockenmasse" im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise die (unter Laborbedingungen bei 23 °C und 50 % r.F.) gemessene, wasser- und feuchtigkeitsfreie, Masse einer Probe (hier: der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht) verstanden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise die Trockenmasse -wie auf dem Fachgebiet üblich - an der zu untersuchenden Probe (hier: der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht) bestimmt, die vor der Bestimmung bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war. Dem Fachmann sind Methoden zur Bestimmung der Trockenmasse einer Probe bekannt:

Beispielsweise kann die Trockenmasse einer Probe (insbesondere einer Probe der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht) für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bestimmt werden, indem man eine Probe definierter Masse vor Trocknung (z.B. 1,5 g der Probe vor Trocknung) fünf Stunden lang bei 105 °C im Trockenofen trocknet und anschließend auf an sich bekannte Weise nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (im Zweifel auf 23 °C) auf Gewichtskonstanz prüft (Probe z.B. durch nochmaliges Erhitzen und erneute Massebestimmung), wobei natürlich eine Wiederaufnahme von Wasser beim Abkühlvorgang vermieden werden muss (Exsikkator).

[0032] Ebenso kann die Trockenmasse einer Probe (insbesondere einer Probe der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht) für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auf an sich bekannte Weise mit Hilfe eines Feuchtebestimmungsgerätes, beispielsweise eines an sich bekannten Halogen-Feuchtebestimmungsgerätes, unter den vorstehend angegebenen Bedingungen (105 °C, Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz) bestimmt werden.

[0033] Bevorzugt ist eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), zusätzlich umfassend

K7) ein oder mehrere Prozess-Hilfsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Entschäumer, Biozide, Dispergiermittel, und Benetzungsmittel,

vorzugsweise in einer Gesamtmenge von \leq 5 Massenprozent, besonders bevorzugt in einer Gesamtmenge im Bereich von \geq 0,1 bis \leq 3 Massenprozent und mehr bevorzugt im Bereich von \geq 0,1 bis \leq 2 Massenprozent, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0034] Die ein oder mehreren Prozess-Hilfsmittel K7) dienen vorzugsweise dazu, die Verarbeitung einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (bzw. einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht) im industriellen Fertigungsprozess, insbesondere im industriellen Prozess der Papierherstellung zu erleichtern bzw. zu ermöglichen.

[0035] In einigen Fällen kann eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) bevorzugt sein, welche zusätzlich einen oder mehrere optische Aufheller umfasst. Sofern eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zusätzlich einen oder mehrere optische Aufheller umfasst ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht diesen einen oder diese mehreren optischen Aufheller höchstens in einer Gesamtmenge von ≤ 1 Massenprozent enthält, weiter bevorzugt in einer Gesamtmenge von ≤ 0,75 Massenprozent, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Besonders bevorzugt enthält die vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) keine optischen Aufheller.

[0036] Weiter ist bevorzugt eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei die Summe der Komponenten K1) bis K6) \geq 97 Massenprozent, vorzugsweise \geq 98 Massenprozent, weiter bevorzugt \geq 98,5 Massenprozent, der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmacht, **[0037]** wobei vorzugsweise (in Fällen, in denen die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine Komponente K7 umfasst) die Summe der Komponenten K1) bis K7) \geq 99 Massenprozent, besonders bevorzugt 100 Massenprozent, der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmacht.

[0038] Ebenfalls bevorzugt ist eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei

30

35

40

45

50

55

- der eine oder mindestens einer der mehreren organischen Farbstoffvorläufer K1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3'-methylphenylamino)fluoran, 3-Diethylamino)-6-methyl-7-(3-methylphenylamino)fluoran (ODB-7), 3-Di-n-pentyl-amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-7-(2-carbomethoxyphenylamino)fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Din-butylamino-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-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran
 - wobei vorzugsweise der eine oder mindestens einer der mehreren organischen Farbstoffvorläufer K1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-N-Di-n-butylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2), 3-(N-Ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran und deren Gemischen,
- wobei ganz besonders bevorzugt der eine oder mindestens einer der mehreren organischen Farbstoffvorläufer K1) 3-N-Di-n-butylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2) ist; und/oder
- die ein oder mehreren organischen Farbstoffvorläufer K1) in einer Gesamtmenge im Bereich von ≥ 7 bis ≤ 18 Massenprozent, vorzugsweise von ≥ 8 bis ≤ 15 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0039] Sodann ist auch bevorzugt eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt

bezeichnet ist), wobei

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

 die ein oder mehrere Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) jeweils kein Phenol-Strukturelement der Formel II.

HO

umfassen,

und/oder

der eine oder mindestens einer der mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus *N*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N*'-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff, 5-(N-3-Methylphenyl-sulfonylamido)-(N',N"-bis-(3-methylphenyl)-isophthalsäurediamid, *N*-[2-(3-Phenylureido) phenyl]benzolsulfonamid und deren Gemischen, und/oder

- die ein oder mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) in einer Gesamtmenge im Bereich von ≥ 12 bis ≤ 35 Massenprozent, vorzugsweise von ≥ 15 bis ≤ 30 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0040] Zu den Farbentwicklern, welche Phenolgruppen enthalten und welche daher vorzugsweise nicht als Phenolgruppen-freie organische Farbentwickler K2) in einer vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingesetzt werden, zählen insbesondere die an sich bekannten Verbindungen Bisphenol A (4,4'-Propan-2,2-diyldiphenol), Bisphenol S (4,4'-Sulfonyldiphenol), Bisphenol AP (1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan CAS RN 1571-75-1), 4-[(4-Isopropoxyphenyl)sulfonyl]phenol (auch bekannt als "D8", CAS RN 95235-30-6), 4,4'-Methylendiphenol, 2,2'-Methylendiphenol, 4-[4'-[(1'-Methylethyloxy) phenyl]sulfonyl]phenol (auch bekannt als "D90", CAS RN 191680-83-8), 2,2'-Diallyl-4,4'-sulfonyldiphenol (auch bekannt als "TGSA", CAS RN 41481-66-7) 4-4'-Methylenbis(oxyethylenthio)diphenol (auch bekannt als "DD70", CAS RN 93589-69-6) und deren Gemische.

[0041] In der vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kann der eine oder mindestens einer der mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) die Verbindung *N*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N*'-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy) phenyl)harnstoff der Formel III

sein oder umfassen (s.o.), welche auch unter der Bezeichnung "Pergafast 201" (CAS-Nr. 232938-43-1) bekannt ist. **[0042]** In der vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kann der eine oder mindestens einer der mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) auch die Verbindung 5-(N-3-Methylphenyl-sulfonylamido)-(N',N"-bis-(3-methylphenyl)-isophthalsäurediamid der Formel IV

$$H_3C$$
 N
 H
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

sein.

5

10

15

20

35

40

[0043] Die Verbindung 5-(N-3-Methylphenyl-sulfonylamido)-(N',N"-bis-(3-methylphenyl)-isophthalsäurediamid der Formel IV ist an sich bekannt, z.B. aus dem Dokument WO 2019/ 166608 A1, und kann nach den dort angegebenen Methoden hergestellt werden. Die Verbindung der Formel IV kann in mehreren unterschiedlichen kristallinen Formen vorliegen. Diese unterschiedlichen kristallinen Formen können unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen, die Einflüsse auf eine solche kristalline Formen als Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht haben können. Derzeit sind mindestens drei unterschiedliche kristalline Formen der Verbindung der Formel IV bekannt, welche als kristalline Modifikation " α ", als kristalline Modifikation " β " bzw. als kristalline Modifikation " γ " bezeichnet werden (vgl. WO 2019/166608 A1, S. 8, Z. 1 bis 18 sowie S. 42, Z. 24 bis 44). Die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht kann jede einzelne dieser drei unterschiedlichen kristallinen Formen der Verbindung der Formel IV (als Komponente K2)) enthalten sowie deren Gemische.

[0044] Ferner ist bevorzugt eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wie vorstehend beschrieben (vorzugsweise eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei die Verbindung der Formel I eine kristalline Form umfasst oder wobei die Verbindung der Formel IV in einer kristallinen Form vorliegt,

30 wobei vorzugsweise

die oder mindestens eine kristalline Form der Verbindung der Formel IV einen Schmelzpunkt im Bereich von 195 °C bis 217 °C, vorzugsweise von 200 °C bis 215 °C, besonders bevorzugt von 205 °C bis 213 °C, aufweist, bestimmt durch Differentialthermoanalyse (DSC).

[0045] Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wie vorstehend beschrieben (vorzugsweise eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei die Verbindung der Formel IV eine kristalline Form umfasst oder wobei die Verbindung der Formel IV in einer kristallinen Form vorliegt, wobei es sich bei der kristallinen Form der Verbindung der Formel I um die kristalline Modifikation "a" wie beschrieben in der WO 2019/166608 A1, S. 8, Z. 9-13, handelt.

[0046] Bevorzugt ist weiterhin eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wie vorstehend beschrieben (vorzugsweise eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei die Verbindung der Formel IV eine kristalline Form umfasst oder wobei die Verbindung der Formel IV in einer kristallinen Form vorliegt, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel IV ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit Beugungsreflexen bei °20-Werten (+/- 0,2°) von 5.5, 6.1, 6.4, 12.1, 16.1, 16.8, 17.1, 18.3, 19.1, 19.9, 20.2, 21.4, 22.1, 22.7, 23.3, 24.3, 24.7, 25.0, 26.4, 27.7 und 29.3 aufweist.

45 [0047] Bevorzugt ist weiter auch eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wie vorstehend beschrieben (vorzugsweise eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei die Verbindung der Formel IV zu ≥ 95 Massen-%, vorzugsweise vollständig (zu 100 Massen-%), als kristalline Modifikation "α" (wie vorstehend beschrieben) vorliegt, bezogen auf die Gesamtmasse der in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorliegenden Verbindung der Formel IV.

[0048] In der vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kann der eine oder mindestens einer der mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) auch die Verbindung N-[2-(3-Phenylureido) phenyl]benzolsulfonamid der Formel V

sein.

5

10

20

30

35

40

50

55

[0049] Die Verbindung N-[2-(3-Phenylureido) phenyl]benzolsulfonamid der Formel V (Synonym: N-{2-[(Phenylcar-bamoyl)amino]phenyl}benzolsulfonamid) ist eine, beispielsweise aus der EP 2 923 851 A1, an sich bekannte Verbindung, beispielsweise auch unter der Bezeichnung "NKK-1304". Die Verbindung der Formel V kann in mehreren unterschiedlichen kristallinen Formen vorliegen. Diese unterschiedlichen kristallinen Formen können unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen, die Einflüsse auf eine solche kristalline Formen als Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht haben können. Der nicht nach polymorphen Formen differenzierten Verbindung der Formel V wird in der Literatur die CAS RN 215917-77-4 zugeschrieben.

[0050] Derzeit sind mindestens drei unterschiedliche kristalline Formen der Verbindung der Formel V bekannt, wie nachstehend näher ausgeführt. Die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht kann jede einzelne dieser drei unterschiedlichen kristallinen Formen der Verbindung der Formel V (als Komponente K2)) enthalten sowie deren Gemische.

[0051] Die erste dieser kristallinen Formen der Verbindung mit der Formel V weist einen Schmelzpunkt von ca. 158 °C auf. Diese kristalline Form wurde im Zusammenhang mit wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien z.B., in der EP 2 923 851 A1, beschrieben.

[0052] Die zweite kristalline Form der Verbindung der Formel V weist einen Schmelzpunkt von ca. 175 °C auf. Die Verbindung der Formel V, bei der es sich um die kristalline Form mit einem Schmelzpunkt von 175 °C handelt, wurde z.B. beschrieben im Dokument WO 2018/065328 A1.

[0053] Die dritte kristalline Form der Verbindung der Formel V weist einen Schmelzpunkt von ca. 160 °C bis 162 °C auf und wurde z.B. im Dokument EP 3 263 553 A1 beschrieben.

[0054] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel V einen (vorzugsweise endothermen) Übergang bei einer Temperatur zwischen 170 °C und 178 °C aufweist ("zweite kristalline Form der Verbindung der Formel VII"), vorzugsweise zwischen 173 °C und 177 °C, besonders bevorzugt zwischen 174 °C und 176 °C aufweist, bestimmt unter Zuhilfenahme der Differentialthermoanalyse (DSC), auch bekannt als "dynamische Differenzkalorimetrie" (DKK), bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

[0055] Mindestens die erste und die zweite der vorgenannten kristallinen Formen der Verbindungen mit der Formel V lassen sich auch im IR-Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden. Besonders charakteristisch ist bei der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel V eine Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 3401±20 cm⁻¹. Bei der kristallinen Form der Verbindung der Formel V, die einen Schmelzpunkt von ca. 158 °C aufweist, liegt diese Bande nicht vor, sondern jeweils eine Bande bei 3322 und 3229 cm⁻¹.

[0056] Erfindungsgemäß bevorzugt ist auch eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel V 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 ("zweite kristalline Form der Verbindung der Formel V").

[0057] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei das IR-Absorptionsspektrum der kristallinen Form der Verbindung der Formel V im Wesentlichen mit dem in Fig. 1a), 2a) und/oder 3a) der WO 2018/065328 A1 abgebildeten IR-Absorptionsspektrum übereinstimmt ("zweite kristalline Form der Verbindung der Formel V").

[0058] Mindestens die erste und die zweite der vorgenannten kristallinen Formen der Verbindung der Formel V lassen sich ebenfalls im Röntgenpulverdiffraktogramm bzw. Beugungsdiagramm voneinander unterscheiden. Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel V ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit Beugungsreflexen bei $^{\circ}2\theta$ -Werten von $10,00\pm0,20,11,00\pm0,20,12,40\pm0,20,13,80\pm0,20$ und $15,00\pm0,20$ aufweist ("zweite kristalline Form der Verbindung der Formel V").

[0059] Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei die kristalline Form der Verbindung der Formel V ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufweist, das im Wesentlichen mit dem in Fig. 4b) der WO 2018/065328 A1 abgebildeten Röntgenpulverdiffraktogramm übereinstimmt ("zweite kristalline Form der Verbindung der Formel V").

[0060] Unter einer Verbindung der Formel V wird im Sinne diese Textes vorzugsweise die kristalline Form beschrieben,

die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei $3401\pm20~\text{cm}^{-1}$ aufweist bzw. einen Schmelzpunkt von 175 °C aufweist bzw. einen Übergang bei einer Temperatur zwischen 170 °C und 178 °C aufweist (bestimmt durch Differentialthermoanalyse, bei einer Aufheizrate von 10 K/min) bzw. im Röntgenpulverdiffraktogramm Beugungsreflexe bei °2 θ -Werten von zumindest $10,00\pm0,20,11,00\pm0,20,12,40\pm0,20,13,80\pm0,20$ und $15,00\pm0,20$ aufweist, sofern das Vorliegen der anderen Kristallstruktur nicht explizit angegeben wird ("zweite kristalline Form der Verbindung der Formel V").

[0061] 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 einer in diesem Text angegebenen 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 für eine Unterscheidung der verschiedenen kristallinen Formen ausreichend. Besonders bevorzugt ist dabei für eine Verbindung der Formel V 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.

[0062] Ferner ist bevorzugt eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wie vorstehend beschrieben (vorzugsweise eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei die Verbindung der Formel V eine kristalline Form umfasst oder wobei die Verbindung der Formel V in einer kristallinen Form vorliegt (sofern die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht z.B. ein Farbentwicklergemisch umfasst, wobei das Farbentwicklergemisch neben einer Verbindung der Formel IV mindestens einen weiteren organischen Farbentwickler umfasst, welcher eine Verbindung der Formel V umfasst oder ist),

wobei vorzugsweise die oder mindestens eine kristalline Form der Verbindung der Formel II im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401±20 cm⁻¹ aufweist.

[0063] Bevorzugt ist insbesondere eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei der eine oder mindestens einer der mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

 einem Farbentwicklergemisch enthaltend eine vorstehend definierte Verbindung der Formel V (NKK-1304), wobei vorzugsweise die Verbindung der Formel V in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401±20 cm-1 aufweist, und eine vorstehend definierte Verbindung der Formel III (Pergafast 201), wobei vorzugsweise

das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel V und der Verbindung der Formel III im Bereich von 0,5:99,5 bis 35:65 liegt, vorzugsweise im Bereich von 5:95 bis 30:70, besonders bevorzugt im Bereich von 15:85 bis 25:75 liegt;

oder

10

15

25

30

35

40

45

50

das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel V und der Verbindung der Formel III im Bereich von 99,5:0,5 bis 65:35 liegt, vorzugsweise im Bereich von 97:3 bis 85:15, besonders bevorzugt im Bereich von 95:5 bis 90:10 liegt;

oder

das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel V und der Verbindung der Formel III im Bereich von 0.5:99.5 bis 99.5:0.5 liegt, vorzugsweise im Bereich von 35:65 bis 65:35, weiter bevorzugt im Bereich von 40:60 bis 60:40 und besonders bevorzugt im Bereich von 45:55 bis 55:45 liegt; und

einem Farbentwicklergemisch enthaltend eine vorstehend definierte Verbindung der der Formel IV, wobei vorzugsweise die Verbindung der Formel IV in der kristallinen Modifikation "α" (wie vorstehend definiert) vorliegt, und eine vorstehend definierte Verbindung der Formel V (NKK-1304), wobei vorzugsweise die Verbindung der Formel V in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401±20 cm-1 aufweist, wobei vorzugsweise

das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel IV und der Verbindung der Formel V im Bereich von 5:95 bis 99.9:0.1 liegt, vorzugsweise von 10:90 bis 99:1, weiter bevorzugt von 30:70 bis 99:1 und besonders bevorzugt von 50:50 bis 98:2 liegt.

[0064] Ein Farbentwicklergemisch enthaltend eine vorstehend definierte Verbindung der Formel V (NKK-1304), wobei vorzugsweise die Verbindung der Formel V in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei 3401±20 cm-1 aufweist, und eine vorstehend definierte Verbindung der Formel III (Pergafast 201), in den vorstehend definierten Mengenverhältnissen, sowie die mit diesem Farbentwicklergemisch in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bzw. in einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erzielbaren Vorteile sind beschrieben in den Dokumenten WO 2018/065328 A1 und WO 2018/065330 A1, auf deren Inhalte im Zusammenhang mit der vorliegenden

Erfindung hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0065] Es ist ferner auch bevorzugt eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei

5

die ein oder mehreren polymeren organischen Bindemittel K3) in einer Gesamtmenge im Bereich von ≥ 7 bis ≤ 25 Massenprozent, vorzugsweise von ≥ 8 bis ≤ 20 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. und/oder

10

das eine oder mindestens eines der mehreren polymeren organischen Bindemittel K3) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol und Stärke, wobei vorzugsweise das eine oder mindestens eines der mehreren polymeren organischen Bindemittel K3) Polyvinylalkohol ist.

15

[0066] Weiter ist bevorzugt eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei

20

30

35

40

- die ein oder mehreren, vorzugsweise synthetischen, Amidwachse K4) ein oder mehrere Fettsäuremonoamide umfassen oder sind, welche jeweils einen Schmelzpunkt im Bereich von 80 °C bis 120 °C aufweisen, wobei vorzugsweise das eine oder mindestens eines der mehreren Amidwachse K4) ein Monoamid einer gesättigten
- Fettsäure ist, dessen Fettsäurerest eine Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von ≥ 12 bis ≤ 20, vorzugsweise im Bereich von \geq 14 bis \leq 18, besonders bevorzugt im Bereich von \geq 16 bis \leq 18 aufweist;
- 25 wobei besonders bevorzugt das eine oder mindestens eines der mehreren Amidwachse ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Laurinsäureamid, Myristinsäureamid, Palmitinsäureamid, Octadecanamid (Synonym: Stearinsäureamid, CAS RN 124-26-5), N-Methylolstearinsäureamid (Synonym: (N-(Hydroxymethyl)octadecanamid, CAS RN 3370-35-2) und deren Gemischen;
 - wobei ganz besonders bevorzugt das eine oder mindestens eines der mehreren Amidwachse ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend Octadecanamid, N-Methylolstearinsäureamid und deren Gemischen; und/oder

die ein oder mehreren, vorzugsweise synthetischen, Amidwachse K4) in einer Gesamtmenge im Bereich von ≥ 10 bis \leq 30 Massenprozent, vorzugsweise von \geq 12,5 bis \leq 25 Massenprozent, besonders bevorzugt von \geq 15 bis \leq 25 Massenprozent, ganz besonders bevorzugt von ≥ 16 bis ≤ 24 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht; und/oder

das Verhältnis der in der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorliegenden Gesamtmenge an ein oder mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwicklern K2) zur in der Trockenmasse derwärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorliegenden Gesamtmenge an ein oder mehreren, vorzugsweise synthetischen, Amidwachsen K4) im Bereich von 1:0,5, vorzugsweise im Bereich von 1:2, liegt.

[0067] In eigenen Versuchen wurde festgestellt, dass mit einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeich-45 nungsschicht bzw. mit einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (dazu siehe unten) hergestellte Thermoausdrucke besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, wenn die hierfür eingesetzte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht die ein oder mehreren Amidwachse K4) (vorzugsweise die vorstehend als bevorzugt bezeichneten ein oder mehreren Amidwachse K4) in der vorstehend angegebenen Gesamtmenge (vorzugsweise in den vorstehend als bevorzugt bezeichneten Gesamtmengen) enthalten. Zu den besonders vorteilhaften Eigenschaften 50 der auf diese Weise hergestellten Thermoausdrucke zählen insbesondere eine hohe Beständigkeit gegenüber Weichmachern, eine hohe Beständigkeit gegenüber Lanolin, eine hohe Beständigkeit gegenüber Wasser bzw. wässriger Ethanollösung, aber auch eine hohe Klimabeständigkeit und eine hohe Hitzebeständigkeit. Dabei weisen mit erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten hergestellte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eine zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial in der Regel mindestens vergleichbare und in einigen Fällen sogar eine verbesserte dynamische Druckdichte auf. Die dynamische Druckdichte eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (insbesondere eines Thermopapieres) zeigt an, wie schnell ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bedruckt werden kann. Je höher die dynamische Druckdichte ist, desto schneller kann ein Ther-

modrucker bei sonst unveränderten Einstellungen das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial bedrucken.

[0068] Es ist ebenfalls bevorzugt eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei

- das eine oder mindestens eines der mehreren anorganischen Pigmente K5) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus kalziniertem Kaolin, Kaolinit, Magnesiumsilikathydrat, Siliziumdioxid (umfassend Kieselsäure), Bentonit, Calciumcarbonat, Calciumsilkathydrat, Calciumaluminatsulfat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Böhmit und deren Gemische,
 - wobei vorzugsweise das eine oder mindestens eines der mehreren anorganischen Pigmente K5) Calciumcarbonat ist:

und/oder

- die ein oder mehreren anorganischen Pigmente K5) in einer Gesamtmenge im Bereich von ≥ 9 bis ≤ 50 Massenprozent, vorzugsweise von ≥ 10 bis ≤ 40 Massenprozent, besonders bevorzugt von ≥ 10 bis ≤ 35 Massenprozent, vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

[0069] Weiter ist auch bevorzugt eine vorstehend angegebene erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei

20

10

15

- das eine oder mindestens eines der mehreren Gleitmittel K6) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
 - Salzen von Fettsäuren, welche eine Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 14 bis 20 aufweisen, mit ein- oder zweiwertigen Metallkationen;

25

50

- Paraffinwachsen, vorzugsweise mit einem Schmelz- oder Erweichungspunkt im Bereich von 45 °C bis 80 °C und
- deren Gemischen;

30 und/oder

- die ein oder mehreren Gleitmittel K6) in einer Gesamtmenge im Bereich von ≥ 1,5 bis ≤ 10 Massenprozent, vorzugsweise von ≥ 2 bis ≤ 8 Massenprozent, besonders bevorzugt von ≥ 2 bis ≤ 6 Massenprozent, vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.
- [0070] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, umfassend die vorstehend definierten Komponenten K1) bis K6) und vorzugsweise die Komponente K7), wie vorstehend für die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (oder für eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), definiert.
- wobei vorzugsweise die Beschichtungszusammensetzung zusätzlich umfasst:
 - K8) ein oder mehrere Trägerflüssigkeiten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasser, (ii) einwertigen Alkoholen mit einer Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 4 und (iii) Gemischen von Wasser mit einem oder mehreren einwertigen Alkoholen mit einer Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 4.
- 45 [0071] Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen der vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung und diesbezüglich möglicher Kombinationen von einem oder mehreren hier vorstehend angegebenen Aspekten der Erfindung miteinander, gelten die vorstehend für die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht jeweils angegebenen Erklärungen entsprechend, und umgekehrt.
 - **[0072]** Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, vorzugsweise Thermopapier, umfassend oder bestehend aus
 - einem Substrat, vorzugsweise einem Papiersubstrat, vorzugsweise aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite und
- einer vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (oder einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), welche auf zumindest einer der Seiten des Substrats angeordnet ist.

[0073] Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen des vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und diesbezüglich möglicher Kombinationen von einem oder mehreren hier vorstehend angegebenen Aspekten der Erfindung miteinander, gelten die vorstehend für die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und/oder für die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung jeweils angegebenen Erklärungen entsprechend, und umgekehrt.

[0074] In eigenen Versuchen wurde festgestellt, dass ein vorstehend angegebenes erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (oder ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), Thermoausdrucke mit besonders vorteilhaften Eigenschaften ermöglicht. Zu diesen besonders vorteilhaften Eigenschaften solcher Thermoausdrucke zählen insbesondere eine hohe Beständigkeit gegenüber Wasser bzw. wässriger Ethanollösung, aber auch eine hohe Klimabeständigkeit und eine hohe Hitzebeständigkeit. Dabei weisen mit erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten hergestellte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eine zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial in der Regel mindestens vergleichbare und in einigen Fällen sogar eine verbesserte dynamische Druckdichte auf. Weiterhin wurde in eigenen Versuchen festgestellt, dass ein vorstehend angegebenes erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (oder ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) - auch ohne eine entsprechende Deckschicht - bereits eine ausgezeichnete Kratzfestigkeit aufweist.

10

20

25

30

35

40

50

[0075] Bevorzugt ist ein vorstehend angegebenes erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (oder ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), wobei

- das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine oder mehrere (vorzugsweise eine), zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnete, Zwischenschichten aufweist; und/oder
- die flächenbezogene Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von \geq 1,8 g/m² bis \leq 2,5 g/m², vorzugsweise im Bereich von \geq 2,0 g/m² bis \leq 2,4 g/m², weiter bevorzugt im Bereich von \geq 2,0 g/m² bis \leq 2,3 g/m² und besonders bevorzugt im Bereich von \geq 2,0 g/m² bis \leq 2,20 g/m²liegt; oder die flächenbezogene Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von \geq 1,8 g/m² bis \leq 2,3 g/m², vorzugsweise im Bereich von \geq 1,9 g/m² bis \leq 2,2 g/m², besonders bevorzugt im Bereich von \geq 1,9 g/m² bis \leq 2,15 g/m², liegt; und/oder
- das Substrat ein Papiersubstrat ist und das Papiersubstrat einen Anteil von ≥ 80 Massenprozent an Recyclingfasern enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des lufttrockenen Papiersubstrats; und/oder
- das Substrat ein Papiersubstrat ist und das Papiersubstrat einen Anteil von ≤ 25 Massenprozent an Frischfasern enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des lufttrockenen Papiersubstrats.

[0076] Sofern das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ein oder mehrere, zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnete, Zwischenschichten aufweist, umfasst eine solche Zwischenschicht vorzugsweise Pigmente und/oder Füllstoffe. Bei den Pigmenten (bzw. Füllstoffen) einer solchen Zwischenschicht handelt es sich vorzugsweise um anorganische Pigmente (bzw. Füllstoffe), besonders bevorzugt ausgewählt aus der Liste bestehend aus kalziniertem Kaolin, Siliziumdioxid, Bentonit, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid und Böhmit.

[0077] Werden in die zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat gelegene Zwischenschicht anorganische Pigmente (bzw. Füllstoffe) eingebunden, können diese 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.

[0078] Besonders vorteilhaft ist es, wenn die anorganischen Pigmente (bzw. Füllstoffe) der Zwischenschicht eine Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g und noch besser von 100 cm³/100 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.

[0079] Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Zwischenschicht ggf. neben den anorganischen Pigmenten (bzw. Füllstoffen), 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 den Massenanteil in % in der Zwischenschicht, eine besonders geeignete Ausführungsform darstellt.

[0080] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die flächenbezogene Trockenmasse einer vorstehend beschriebenen Zwischenschicht im Bereich von 5 bis 20 g/m², bevorzugt im Bereich von 7 bis 12 g/m² liegt.

[0081] In eigenen Versuchen wurde weiterhin auch gefunden, dass ein vorstehend angegebenes erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (vorzugsweise ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) auch dann noch sehr gute Thermodrucke ermöglicht, wenn dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht in nur verhältnismäßig geringer Stärke (Dicke) vorliegt und vorzugsweise die flächenbezogene Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von ≥ 1,8 g/m² bis ≤ 2,3 g/m², vorzugsweise im Bereich von ≥ 1,9 g/m² bis ≤ 2,2 g/m², besonders bevorzugt im Bereich von ≥ 1,9 g/m² bis ≤ 2,15 g/m², liegt. Eine solche Variante der vorliegenden Erfindung ermöglicht eine besonders wirtschaftliche Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit nur geringem Materialverbrauch. Ein weiterer Vorteil besteht im Fall einer solchen Variante darin, dass auch nur verhältnismäßig geringe Abfallmengen bei der Entsorgung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials anfallen. Da ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zudem weitestgehend oder vorzugsweise ausschließlich Bestandteile enthält, welche den Vergabekriterien des "Blauen Engel" entsprechen (dazu siehe vorstehend), weist ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach dieser Variante eine besonders gute Ökobilanz auf.

[0082] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird die Masse eines vorstehend angegebenen "lufttrockenen" Papiersubstrats unter üblichen Umgebungsbedingungen (23 °C, 50 % r.F., 1013 hPa) bestimmt. Dabei wird für ein lufttrockenes Papiersubstrat - wie auf dem Fachgebiet üblich - ein Wassergehalt des Papiersubstrats von 10 Massenprozent angenommen.

[0083] Ebenfalls betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (oder einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, vorzugsweise zur Herstellung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (oder eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist).

[0084] Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen des vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen Verwendung einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (oder einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) und diesbezüglich möglicher Kombinationen von einem oder mehreren hier vorstehend angegebenen Aspekten der Erfindung miteinander, gelten die vorstehend fürdie erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und/oder für die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung und/oder für das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial jeweils angegebenen Erklärungen entsprechend, und umgekehrt.

[0085] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, vorzugsweise zur Herstellung eines vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (oder eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist), mindestens umfassend die Schritte:

V1) Herstellen oder Bereitstellen einer vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung (oder einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung, die in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist),

wobei vorzugsweise

10

30

35

40

45

50

- keine Phenolgruppen-haltigen organischen Farbentwickler eingesetzt werden, vorzugsweise keine Phenolgruppen-haltigen organischen Farbentwickler, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A, Bisphenol S, Bisphenol AP, (4-[(4-Isopropoxyphenyl)sulfonyl]phenol, 4,4'-Methylendiphenol, 2,2'-Methylendiphenol, 4-[4'-[(1'-methylethyloxy)phenyl]sulfonyl]phenol, 2,2'-Diallyl-4,4'-sulfonyldiphenol, 4-4'-Methylenebis-(oxyethylenethio)diphenol und deren Gemischen; und/oder
- keine organischen Sensibilisatoren eingesetzt werden, vorzugsweise keine organischen Sensibilisatoren eingesetzt werden, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxyethan, 1-Phenoxy-2-(4-methylphenoxy) ethan, Benzyl-2-naphthylether, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-pcresol, 2,2'-Bis(4-methoxyphenoxy)diethylether, 4,4'-Diallyloxydiphenylsulfon, 4-Acetylacetophenon, 4-Benzyl-biphenyl, Acetoessigsäureanilid, Benzyl-4-(benzyloxy)benzoat, Benzylparaben, Bis(4-chlorbenzyl)oxalatester, Bis(4-methoxyphenyl)ether, Dibenzyloxalat, Dibenzylterephthtalat, Dimethylterephthalat, Dimethylsulfon, Di-

phenyladipat, Diphenylsulfon, p-Benzylbiphenyl, Phenylbenzolsulfonatester, α,α '-Diphenoxyxylen und deren Gemischen; und/oder

- keine organischen Hohlkörperpigmente (vorzugsweise keine organischen Hohlkörperpigmente wie beschrieben im Dokument WO 2012/145456 A1) eingesetzt werden.
- V2) Herstellen oder Bereitstellen eines Substrats, vorzugsweise eines Papiersubstrats, vorzugsweise aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- V3) Aufbringen auf mindestens einer Seite des Substrats, oder auf mindestens einer Seite einer auf dem Substrat angeordneten Zwischenschicht, der Beschichtungszusammensetzung aus Schritt V1), vorzugsweise unter Verwendung einer Beschichtungsvorrichtung, wobei vorzugsweise die Beschichtungsvorrichtung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Rollrakelstrichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter und Luftbürste;
- V4) Vorzugsweise Trocknen der in Schritt V3) aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht,
- 20 vorzugsweise so dass ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial resultiert.
 - [0086] Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen des vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und diesbezüglich möglicher Kombinationen von einem oder mehreren hier vorstehend angegebenen Aspekten der Erfindung miteinander, gelten die vorstehend für die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und/oder für die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung und/oder für das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial und/oder für die erfindungsgemäße Verwendung einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht jeweils angegebenen Erklärungen entsprechend, und umgekehrt.
 - [0087] Sodann betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (oder eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das in diesem Text als bevorzugt bezeichnet ist) als Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Selbstklebeetikett, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier und/oder Barcode-Ftikett
 - [0088] Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen der vorstehend angegebenen, erfindungsgemäßen Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und diesbezüglich möglicher Kombinationen von einem oder mehreren hier vorstehend angegebenen Aspekten der Erfindung miteinander, gelten die vorstehend für die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und/oder für die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung und/oder für das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial und/oder für die erfindungsgemäße Verwendung einer erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und/oder für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials jeweils angegebenen Erklärungen entsprechend, und umgekehrt.

Beispiele:

5

10

15

30

35

40

50

[0089] Die nachfolgend angegebenen Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben und erklären, ohne ihren Umfang zu beschränken.

Beispiel 1: Herstellung eines Papiersubstrats mit Zwischenschicht

- **[0090]** Es wurde ein Roh-Papier mit einer flächenbezogenen Masse von 42 g/m² als Papiersubstrat bereitgestellt. Unter Verwendung einer Streichmaschine wurde auf der Vorderseite dieses Papiersubstrats mit einem Rollrakel-Streichwerk eine Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse (Trockenmasse) von 9 g/m² aufgebracht und konventionell getrocknet. Als Trägerflüssigkeit für die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Zwischenschicht wurde Wasser verwendet.
- [0091] Die Bestandteile der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Zwischenschicht nach der Trocknung auf dem Papiersubstrat (Trockenmasse, s.o.) und deren Mengen (in Massenprozent bezogen auf die Trockenmasse der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht) sind nachstehend in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1: Bestandteile einer Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Zwischenschicht

Bestandteil	Gesamtmenge [Massen-%]
Dispergiermittel auf Basis von Polysiloxan	0,2 - 0,8
Stärke	1 - 5
Kalziniertes Kaolin	65 - 85
Na-Carboxymethylcellulose	0,3 - 1
Calciumcarbonat gemahlen	2 - 10
Styrol-Butadien Copolymer Dispersion	7 - 15

[0092] Alle Bestandteile der oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Zwischenschicht erfüllten somit die "Vergabekriterien für Druck- und Pressepapier überwiegend aus Altpapier", DE-UZ 72, Ausgabe Januar 2020, Version 1, für das Umweltzeichen des "Blauen Engel" des deutschen Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (nachfolgend kurz bezeichnet als "Vergabekriterien Blauer Engel DE-UZ 72") bzw. die "Vergabekriterien für grafische Papiere und Kartons aus 100 % Altpapier (Recyclingpapier und -karton)", DE-UZ 14a, Ausgabe Januar 2020, Version 2, für das o.g. Umweltzeichen des "Blauen Engel" (nachfolgend kurz bezeichnet als "Vergabekriterien Blauer Engel DE-UZ 14a").

Beispiel 2: Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungszusammensetzungen

[0093] Es wurde eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung (zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht) hergestellt durch Vermischen der nachfolgend in Tabelle 2 angegebenen Bestandteile miteinander, wobei Wasser als Trägerflüssigkeit eingesetzt wurde. Die Bestandteile der Beschichtungszusammensetzung und deren Mengen (in Massenprozent bezogen auf die Trockenmasse der Beschichtungszusammensetzung) sind nachstehend in Tabelle 2 angegeben:

<u>Tabelle</u> 2: Bestandteile einer erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht

Komponente	Bestandteil	Gesamtmenge [Massen-%]
K1)	3-Di-N-butylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2)	8 - 12
K2)	N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N'-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff (Pergafast 201)	19 - 26
K3)	Polyvinylalkohol, Hydrolysegrad > 80 %	10 - 18
K4)	Octadecanamid	17
K5)	Calciumcarbonat, feinverteilt, gefällt	21 - 32
K6)	Paraffinwachs, Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 65 °C / Zinkstearat	5 - 10
K7)	Prozesshilfsmittel (Entschäumer, Biozide, Dispergiermittel, Benetzungsmittel)	≤ 0,7
K8)	Wasser	./.

50

5

10

15

20

25

30

35

40

45

[0094] Nach eigener Einschätzung erfüllen sämtliche Bestandteile der oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht die "Vergabekriterien für Druck- und Pressepapier überwiegend aus Altpapier", DE-UZ 72, Ausgabe Januar 2020, Version 1, für das Umweltzeichen des "Blauen Engel" des deutschen Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (nachfolgend kurz bezeichnet als "Vergabekriterien Blauer Engel DE-UZ 72") bzw. die "Vergabekriterien für grafische Papiere und Kartons aus 100 % Altpapier (Recyclingpapier und - karton)", DE-UZ 14a, Ausgabe Januar 2020, Version 2, für das o.g. Umweltzeichen des "Blauen Engel" (nachfolgend kurz bezeichnet als "Vergabekriterien Blauer Engel DE-UZ 14a").

[0095] Es wurden weitere erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen hergestellt, entsprechend dem hier

vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren, wobei jeweils die Menge an Octadecanamid variiert wurde, während der Anteil der übrigen Komponenten nicht verändert wurde. Die auf diese Weise hergestellten Beschichtungszusammensetzungen, deren Kurzbezeichnungen sowie die jeweils eingesetzten Gesamtmengen an Octadecanamid (in Massenprozent bezogen auf die Trockenmasse der Beschichtungszusammensetzung) in diesen Beschichtungszusammensetzungen sind nachfolgend in Tabelle 3 angegeben.

<u>Tabelle</u> 3: Erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschichten

Beschichtungszusammensetzung	Gesamtmenge an Octadecanamid [Massen-%]				
BSZE-1	14,0				
BSZE-2	16,9				
BSZE-3	19,7				
BSZE-4	22,2				
BSZE-5	24,6				
BSZE-6	26,9				

Beispiel 3: Herstellung erfindungsgemäßer wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschichten sowie erfindungsgemäßer wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien

[0096] Es wurden eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bereitgestellt (Herstellung s.o. Beispiel 2) sowie ein Papiersubstrat, welches auf seiner Vorderseite mit einer Zwischenschicht beschichtet war (Herstellung s.o. Beispiel 1).

[0097] Unter Verwendung einer Streichmaschine wurde dann auf die Zwischenschicht des Papiersubstrats mittels Rollrakel-Streichwerk die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit einerflächenbezogenen Masse von 2,1 g/m² (Trockenmasse) aufgebracht und konventionell getrocknet, so dass eine erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (angeordnet auf der Zwischenschicht des Papiersubstrats) wie auch ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial resultierte.

[0098] Es wurden weitere wärmeempfindliche Aufzeichnungsschichten bzw. wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien hergestellt, entsprechend dem hier vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren, wobei jeweils die vorstehend in Beispiel 2, Tabelle 3, angegebenen erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen BSZE-1 bis BSZE-6 eingesetzt wurden. Die auf diese Weise hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, deren Kurzbezeichnungen sowie die jeweils eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen sind nachfolgend in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien

Eingesetzte Beschichtungszusammensetzung
BSZE-1
BSZE-2
BSZE-3
BSZE-4
BSZE-5
BSZE-6

Beispiel 4: Herstellung eines nicht-erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (Vergleich)

[0099] Es wurden ein Papiersubstrat, welches auf seiner Vorderseite mit einer Zwischenschicht beschichtet war (Herstellung s.o. Beispiel 1) sowie eine konventionelle, nicht-erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bereitgestellt. Die konventionelle, nicht-erfindungsgemäße

17

10

5

20

15

30

25

35

40

45

50

Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wurde dabei hergestellt durch Vermischen der nachfolgend in Tabelle 5 angegebenen Bestandteile miteinander, wobei Wasser als Trägerflüssigkeit eingesetzt wurde. Die Bestandteile der nicht-erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung und deren Mengen (in Massenprozent bezogen auf die Trockenmasse der Beschichtungszusammensetzung) sind nachstehend in Tabelle 5 angegeben:

5

35

40

50

55

Tabelle 5: Bestandteile einer nicht-erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht

Bestandteil	Gesamtmenge [Massen-%]
3-Di-N-butylamino-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2)	8 - 12
N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N'-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl) harnstoff (Pergafast® 201)	19 - 26
1,2-Diphenoxyethan	9 - 15
Methylol-Stearamid	2 - 5
Polyvinylalkohol, Hydrolysegrad > 80 %	14 - 20
Calciumcarbonat, feinverteilt, gefällt	21 - 32
Paraffinwachs, Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 65 °C / Zinkstearat	5 - 10
Prozesshilfsmittel (Entschäumer, Biozide, Dispergiermittel, Benetzungsmittel)	1,5 - 4
Optischer Aufheller	1 - 2,5
Wasser	./.

[0100] Analog zu dem oben in Beispiel 3 angegebenen Verfahren wurde anschließend auf die Zwischenschicht des Papiersubstrats mittels Rollrakel-Streichwerk die nicht-erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 2,3 g/m² (Trockenmasse) aufgebracht und konventionell getrocknet, so dass eine nicht-erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (angeordnet auf der Zwischenschicht des Papiersubstrats) wie auch ein nicht-erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (Vergleich) resultierte. Das nicht-erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial wird nachfolgend kurz bezeichnet als "WAMV-1".

Beispiel 5: Bestimmung der Hitzebeständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bei 60 °C / 24 Std.

[0101] Zur messtechnischen Erfassung der Hitzebeständigkeit von Thermoausdrucken auf den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien WAME-1 bis WAME-6 (Herstellung siehe Beispiel 3) und dem nichterfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel WAMV-1 wurden unter Laborbedingungen (23 °C) jeweils auf den zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien schwarz/weiß-kariert gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät des Typs GeBE Printerlab erstellt.

[0102] Nach der Erstellung der schwarz/weiß-karierten Thermoprobeausdrucke wurde nach einer Ruhezeit von mehr als 5 Minuten an jeweils drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen ("Bild") und der ungefärbten Flächen ("Hintergrund") der Thermoprobeausdrucke eine Bestimmung der Druckdichte mit einem Spektral-Densitometer des Typs TECHKON SpectroDens Advanced durchgeführt. Aus den Messwerten für die schwarz gefärbten Flächen ("Bild") und für die ungefärbten Flächen ("Hintergrund") wurde jeweils der Mittelwert gebildet ("vor Erhitzen").

[0103] Die Thermoprobeausdrucke wurden dann bei 60 °C in einen Trockenschrank gehängt. Nach 24 Std. wurden die Thermopapierausdrucke wieder entnommen, auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt und es wurde erneut an je drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen der Thermoprobeausdrucke eine Bestimmung der Druckdichte durchgeführt (Mittelwertbildung und Densitometer wie vorstehend beschrieben; "nach Erhitzen").

[0104] Die unter den Testbedingungen ermittelte Beständigkeit des Druckbildes in "%" entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte der gefärbten Flächen "vor Erhitzen" und nach der Lagerung im Trockenschrank ("nach Erhitzen"), multipliziert mit 100. Der unter den Testbedingungen ermittelte Kontrast des Druckbildes in "%" entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte der ungefärbten Flächen ("Hintergrund") "vor Erhitzen" und nach der Lagerung im Trockenschrank ("nach Erhitzen"), multipliziert mit 100.

[0105] Die so erhaltenen Messergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 6 aufgelistet:

Tabelle 6: Beständigkeit des Druckbildes von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vor und nach Erhitzen auf 60 °C / 24 Std.

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial	Beständigkeit des Druckbildes [%]	Kontrast [%]
WAME-1	97,0	96,2
WAME-2	95,8	95,3
WAME-3	95,0	94,5
WAME-4	95,3	95,1
WAME-5	96,5	95,7
WAME-6	94,8	93,9
WAMV-1	92,4	91,7

[0106] Aus den vorstehend in Tabelle 6 angegebenen Daten ist ersichtlich, dass ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (WAME-1 bis WAME-6) - auch im Vergleich zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (WAMV-1) eine ausgezeichnete Hitzebeständigkeit des Druckbildes bzw. Hintergrundes aufweist und somit dauerhafte, sehr kontrastreiche Ausdrucke ermöglicht.

Beispiel 6: Bestimmung der Klimabeständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bei 40 $^{\circ}$ C / 24 Std und 90 $^{\circ}$ r.F.

[0107] Zur messtechnischen Erfassung der Klimabeständigkeit von Thermoausdrucken auf den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien WAME-1 bis WAME-6 (Herstellung siehe Beispiel 3) und dem nichterfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel WAMV-1 wurden analog zu der vorstehend in Beispiel 5 angegebenen Vorschrift jeweils die Druckdichten auf den schwarz gefärbten Flächen ("Bild") und für die ungefärbten Flächen ("Hintergrund") vor und nach einer Lagerung im Klimaschrank (bei 40 °C und 90 % r.F. für 24 Std.; anstelle einer Lagerung im Trockenschrank bei 60 °C für 24 Std. wie in Beispiel 5) bestimmt.

[0108] Die so erhaltenen Messergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 7 aufgeführt:

<u>Tabelle</u> 7: Beständigkeit des Druckbildes von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vor und nach Lagerung im Klimaschrank bei 40 °C und 90 % r.F. für 24 Std.

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial	Beständigkeit des Druckbildes [%]	Kontrast [%]
WAME-1	76,5	74,0
WAME-2	78,5	76,5
WAME-3	79,9	78,6
WAME-4	80,1	78,2
WAME-5	79,5	77,5
WAME-6	77,4	75,6
WAMV-1	74,5	73,1

[0109] Aus den vorstehend in Tabelle 7 angegebenen Daten ist ersichtlich, dass ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (WAME-1 bis WAME-6) - auch im Vergleich zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (WAMV-1) eine ausgezeichnete Klimabeständigkeit des Druckbildes bzw. Hintergrundes aufweist und somit auch unter den Bedingungen eines feuchten Klimas dauerhaft kontrastreiche Ausdrucke ermöglicht.

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Beispiel 7: Bestimmung der Beständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Lanolin (Einwirkzeit 10 Minuten)

[0110] Zur messtechnischen Erfassung der Beständigkeit von Thermoausdrucken auf den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien WAME-1 bis WAME-6 (Herstellung siehe Beispiel 3) und dem nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel WAMV-1 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/mm² zum Einsatz kam.

[0111] Nach der Erstellung der schwarz/weiß-karierten Thermoprobeausdrucke wurden nach einer Ruhezeit von mehr als 5 Minuten an jeweils drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen der Thermoprobeausdrucke eine Bestimmung der Druckdichte mittels eines Densitometers TECHKON SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer durchgeführt. Aus den jeweiligen Messwerten der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen wurde jeweils der Mittelwert gebildet.

[0112] Anschließend wurde der erstellte Thermoprobeausdruck des zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials satt von Hand mit Lanolin bestrichen. Nach einer Einwirkzeit von 10 Minuten (23 °C, 50 % r.F.) wurde das Lanolin vorsichtig abgewischt und es wurde erneut an je drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen der Thermoprobeausdrucke die Druckdichte mittels eines Densitometers TECHKON SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer bestimmt. Aus den jeweiligen Messwerten der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen wurde jeweils der Mittelwert gebildet. Die ermittelte Beständigkeit der Thermoausdrucke gegenüber Lanolin in "%" entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte vor der Lanolinbehandlung und nach der Lanolinbehandlung, multipliziert mit 100.

[0113] Die so erhaltenen Messergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 8 aufgeführt:

10

15

20

25

30

35

50

<u>Tabelle</u> 8: Beständigkeit des Druckbildes von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Lanolin (Einwirkzeit 10 min.)

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial	Beständigkeit des Druckbildes [%]
WAME-1	55,7
WAME-2	49,5
WAME-3	55,7
WAME-4	51,7
WAME-5	57,4
WAME-6	53,8
WAMV-1	52,6

40 [0114] Aus den vorstehend in Tabelle 8 angegebenen Daten ist ersichtlich, dass ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (WAME-1 bis WAME-6) eine zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (WAMV-1) mindestens vergleichbare - und in vielen Fällen sogar eine verbesserte - Beständigkeit des Druckbildes gegenüber Lanolin aufweist.

Beispiel 8: Bestimmung der Beständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Wasser und wässriger Ethanollösung (23 °C, 50 % r.F., 24 Std.)

[0115] Mit Hilfe dieser Tests wird die Beständigkeit eines auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien erzeugten Bildes gegenüber Wasser bzw. gegenüber 25-%iger (v/v) wässriger Ethanol-Lösung ("Prüfflüssigkeiten") beurteilt. Auf die mit dem Drucker ATLANTEK Model 400 -Thermal Response Test System mit dem Energielevel Medium Stufe 10 erzeugten bedruckten Flächen wurde ein Tropfen destillierten Wassers bzw. 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 wurde mit dem Densitometer TECHKON SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer die optische Dichte der bedruckten Flächen sowie deren Differenz bestimmt (Mittelwert aus Messungen an jeweils drei bedruckten Flächen).

[0116] Die Beständigkeit des Thermodruckbildes auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial in "%" ge-

genüber Wasser bzw. wässriger Ethanollösung entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte vor der und nach der Behandlung mit der jeweiligen Prüfflüssigkeit, multipliziert mit 100.

[0117] Die wie vorstehend angegeben erhaltenen Messergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 9 aufgeführt:

<u>Tabelle</u> 9: Beständigkeit des Druckbildes von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Wasser oder wässriger Ethanollösung

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial	Beständigkeit des Druckbildes gegen Wasser [%]	Beständigkeit des Druckbildes gegen wässrige Ethanollösung [%]
WAME-1	92,1	84,7
WAME-2	90,9	86,2
WAME-3	92,7	87,5
WAME-4	92,5	87,5
WAME-5	92,2	85,9
WAME-6	92,4	85,7
WAMV-1	75,4	73,0

[0118] Aus den vorstehend in Tabelle 9 angegebenen Daten ist ersichtlich, dass ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (WAME-1 bis WAME-6) - auch im Vergleich zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (WAMV-1) eine ausgezeichnete Beständigkeit des Druckbildes gegenüber Wasser und wässriger Ethanollösung aufweist und somit auch gegenüber den genannten Einflüssen dauerhaft stabile und kontrastreiche Ausdrucke ermöglicht.

Beispiel 9: Bestimmung der Beständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Weichmachern eines Klebefilms (23 °C, 50 % r.F.)

[0119] Mit Hilfe dieser Tests wird die Beständigkeit eines auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien erzeugten Bildes gegenüber in einem Klebefilmen enthaltenen Weichmachern beurteilt. Auf die mit dem Drucker ATLANTEK Model 400 -Thermal Response Test System mit dem Energielevel Medium Stufe 10 erzeugten bedruckten Flächen wurde ein Tesa-Grafik-Klebefilm des Typs "57331-0000 MPF" aufgebracht und es wurde mit dem Densitometer TECHKON SpectroDens Advanced - Spektral-Densitometer vor Aufbringen des Grafik-Klebefilms sowie unmittelbar nach dessen Aufbringen jeweils die optische Dichte der bedruckten Flächen sowie deren Differenz bestimmt (Mittelwert aus Messungen an jeweils drei bedruckten Flächen).

[0120] Die Beständigkeit des Thermodruckbildes auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial in "%" gegenüber in einem Grafik-Klebefilm enthaltenen Weichmachern entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte vor dem Aufbringen und nach dem Aufbringen des Grafik-Klebefilms, multipliziert mit 100.

[0121] Die wie vorstehend angegeben erhaltenen Messergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 10 aufgeführt:

<u>Tabelle</u> 10: Beständigkeit des Druckbildes von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber in einem Grafik-Klebefilm enthaltenen Weichmachern

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial	Beständigkeit des Druckbildes gegen Weichmacher [%]
WAME-1	54,2
WAME-2	57,1
WAME-3	62,0
WAME-4	65,1
WAME-5	66,1
WAME-6	66,0
WAMV-1	56,9

[0122] Aus den vorstehend in Tabelle 10 angegebenen Daten ist ersichtlich, dass ein erfindungsgemäßes wärme-

empfindliches Aufzeichnungsmaterial (WAME-1 bis WAME-6) eine zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (WAMV-1) mindestens vergleichbare - und in vielen Fällen sogar eine verbesserte - Beständigkeit des Druckbildes gegenüber in einem Grafik-Klebefilm enthaltenen Weichmachern aufweist.

Beispiel 10: Bestimmung der dynamischen Druckdichte (bzw. der dynamischen Sensitivität) wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien

[0123] Die Sensitivität eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (insbesondere eines Thermopapieres) definiert den Grad der Reaktion bei einer bestimmten Energiezufuhr. Sie wird meist in Graphiken dargestellt, welche die erzeugte Bilddichte bzw. optische Dichte (OD) in Abhängigkeit von der zugeführten Energie oder Hitze zeigen. Die optische Dichte ist ein Maß für das Verhältnis zwischen einfallendem und reflektiertem Licht. Eine optische Dichte, angegeben in "Optical Density Units" (ODU), von ca. 1,1 ist für das menschliche Auge in aller Regel vollschwarz. Niedrigere optische Dichten ergeben daher verschiedene Graustufen. Es wird zwischen statischer und dynamischer Sensitivität (bzw. statischer und dynamischer Druckdichte) unterschieden.

[0124] Die dynamische Sensitivität (bzw. dynamische Druckdichte) eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (insbesondere eines Thermopapieres) zeigt an, wie schnell ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bedruckt werden kann. Je höher die dynamische Sensitivität ist, desto schneller kann ein Thermodrucker bei sonst unveränderten Einstellungen das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial bedrucken.

[0125] Zur Ermittlung der maximalen dynamischen Druckdichte der in untenstehender Tabelle 11 angegebenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurden jeweils schwarz/ weiß-kariert gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem GeBE-Drucker erstellt, wobei die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien (vgl. Tabelle 11) mit einer Energie im Bereich von 3 bis 16 mJ/mm² ausgedruckt wurden. Jeder Thermoprobeausdruck wurde anschließend mit einem Spektral-Densitometer des Typs TECHKON® SpectroDens Advanced untersucht. Die mit Hilfe eines Densitometers erhaltenen Messergebnisse (als Druckdichteangaben in ODU) sind in der untenstehenden Tabelle 11 gegenüber den entsprechenden Energieeinträgen angegeben.

Wärmeempfindliches	Energieeintrag [mJ/mm²]									
Aufzeichnungsmaterial	3,22	4,62	6,07	7,49	8,88	10,32	11,74	13,17	14,57	16,00
WAME-1 (ODU)	0,06	0,14	0,34	0,64	0,80	0,95	1,03	1,09	1,11	1,11
WAME-2 (ODU)	0,06	0,15	0,39	0,66	0,88	1,02	1,07	1,11	1,13	1,12
WAME-3 (ODU)	0,06	0,16	0,39	0,67	0,88	1,02	1,09	1,13	1,14	1,12
WAME-4 (ODU)	0,05	0,15	0,41	0,71	0,91	1,04	1,09	1,13	1,15	1,11
WAME-5 (ODU)	0,06	0,16	0,41	0,73	0,91	1,04	1,10	1,13	1,14	1,12
WAME-6 (ODU)	0,06	0,17	0,43	0,70	0,90	1,00	1,08	1,10	1,11	1,08
WAMV-1 (ODU)	0,07	0,17	0,42	0,71	0,90	1,04	1,08	1,10	1,14	1,13

Tabelle 11: Dynamische Sensitivität (Druckdichte) von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien

[0126] Aus den vorstehend in Tabelle 11 angegebenen Daten ist ersichtlich, dass ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (WAME-1 bis WAME-6) eine zu einem konventionellen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial (WAMV-1) mindestens vergleichbare - und in einigen Fällen sogar eine verbesserte - dynamische Druckdichte aufweist.

Patentansprüche

10

15

20

25

30

35

40

50

55

- 1. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, umfassend:
 - K1) ein oder mehrere organische Farbstoffvorläufer, welche jeweils eine Fluoran-Struktur umfassen,
 - K2) ein oder mehrere Phenolgruppen-freie organische Farbentwickler,
 - K3) ein oder mehrere, vernetzte oder unvernetzte, polymere organische Bindemittel,
 - K4) ein oder mehrere Amidwachse, welche jeweils einen Schmelzpunkt im Bereich von 80 °C bis 120 °C aufweisen,
 - K5) ein oder mehrere partikuläre anorganische Pigmente

und

10

25

30

35

40

K6) ein oder mehrere Gleitmittel,

wobei die Summe der Komponenten K1) bis K6) ≥ 95 Massenprozent der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmacht.

- Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach Anspruch 1, zusätzlich umfassend
 K7) ein oder mehrere Prozess-Hilfsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Entschäumer, Biozide, Dispergiermittel, und Benetzungsmittel,
- vorzugsweise in einer Gesamtmenge von ≤ 5 Massenprozent, besonders bevorzugt in einer Gesamtmenge im Bereich von $\geq 0,1$ bis ≤ 3 Massenprozent und mehr bevorzugt im Bereich von $\geq 0,1$ bis ≤ 2 Massenprozent, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.
- 3. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Summe der Komponenten K1) bis K6) ≥ 97 Massenprozent, vorzugsweise ≥ 98 Massenprozent, weiter bevorzugt ≥ 98,5 Massenprozent, der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmacht, wobei vorzugsweise die Summe der Komponenten K1) bis K7) ≥ 99 Massenprozent, besonders bevorzugt 100 Massen-%, der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmacht.
- Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
 - der eine oder mindestens einer der mehreren organischen Farbstoffvorläufer K1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3'-methylphenyl-amino)fluoran, 3-Diethylamino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-(2-carbomethoxyphenylamino)fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-N-Di-n-butylamino-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-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-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran
 - wobei vorzugsweise der eine oder mindestens einer der mehreren organischen Farbstoffvorläufer K1) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus der Gruppe bestehend aus 3-N-Di-n-butylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2) 3-(N-Ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran und deren Gemische; und/oder
 - die ein oder mehreren organischen Farbstoffvorläufer K1) in einer Gesamtmenge im Bereich von \geq 7 bis \leq 18 Massenprozent, vorzugsweise von \geq 8 bis \leq 15 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.
 - 5. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
- die ein oder mehrere Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) jeweils kein Phenol-Strukturele-45 ment der Formel II.

50

55

umfassen,

und/oder

der eine oder mindestens einer der mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff, 5-(N-3-Methylphenyl-sulfonylamido)-(N',N"-bis-(3-methylphenyl)-isophthalsäurediamid, N-[2-(3-Phenylureido) phenyl]benzolsulfonamid und deren Gemischen,

und/oder

-die ein oder mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwickler K2) in einer Gesamtmenge im Bereich von \geq 12 bis \leq 35 Massenprozent, vorzugsweise von \geq 15 bis \leq 30 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

5

10

15

20

25

30

35

- 6. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
 - die ein oder mehreren polymeren organischen Bindemittel K3) in einer Gesamtmenge im Bereich von \geq 7 bis \leq 25 Massenprozent, vorzugsweise von \geq 8 bis \leq 20 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht;

und/oder

- das eine oder mindestens eines der mehreren polymeren organischen Bindemittel K3) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol und Stärke,
- wobei vorzugsweise das eine oder mindestens eines der mehreren polymeren organischen Bindemittel K3) Polyvinylalkohol ist.
- 7. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
 - die ein oder mehreren Amidwachse K4) ein oder mehrere Fettsäuremonoamide umfassen oder sind, welche jeweils einen Schmelzpunkt im Bereich von 80 °C bis 120 °C aufweisen, wobei vorzugsweise das eine oder mindestens eines der mehreren Amidwachse K4) ein Monoamid einer gesättigten Fettsäure ist, dessen Fettsäurerest eine Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von \geq 12 bis \leq 20, vorzugsweise im Bereich von \geq 14 bis \leq 18, besonders bevorzugt im Bereich von \geq 16 bis \leq 18 aufweist; wobei besonders bevorzugt das eine oder mindestens eines der mehreren Amidwachse ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Laurinsäureamid, Myristinsäureamid, Palmitinsäureamid, Octadecanamid, N-Methylolstearinsäureamid und deren Gemischen;

und/oder

- die ein oder mehreren Amidwachse K4) in einer Gesamtmenge im Bereich von \geq 10 bis \leq 30 Massenprozent, vorzugsweise von \geq 12,5 bis \leq 25 Massenprozent, besonders bevorzugt von \geq 15 bis \leq 25 Massenprozent, ganz besonders bevorzugt von \geq 16 bis \leq 24 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht;

und/oder

- das Verhältnis der in der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorliegenden Gesamtmenge an ein oder mehreren Phenolgruppen-freien organischen Farbentwicklern K2) zur in der Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vorliegenden Gesamtmenge an ein oder mehreren Amidwachsen K4) im Bereich von 1:0,5, vorzugsweise im Bereich von 1:2, liegt.
- 8. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
- das eine oder mindestens eines der mehreren anorganischen Pigmente K5) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus kalziniertem Kaolin, Kaolin, Kaolinit, Magnesiumsilikathydrat, Siliziumdioxid, Bentonit, Calciumcarbonat, Calciumsilkathydrat, Calciumaluminatsulfat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Böhmit und deren Gemische,

wobei vorzugsweise das eine oder mindestens eines der mehreren anorganischen Pigmente K5) Calciumcarbonat ist;

und/oder

- die ein oder mehreren anorganischen Pigmente K5) in einer Gesamtmenge im Bereich von ≥ 9 bis ≤ 50 Massenprozent, vorzugsweise von ≥ 10 bis ≤ 40 Massenprozent vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

50

45

- 9. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei
 - das eine oder mindestens eines der mehreren Gleitmittel K6) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- Salzen von Fettsäuren, welche eine Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 14 bis 20 aufweisen, mit ein- oder zweiwertigen Metallkationen;
- Paraffinwachsen, vorzugsweise mit einem Schmelz- oder Erweichungspunkt im Bereich von 45 °C bis 80 °C und

- deren Gemischen:

und/oder

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- die ein oder mehreren Gleitmittel K6) in einer Gesamtmenge im Bereich von \geq 1,5 bis \leq 10 Massenprozent, vorzugsweise von \geq 2 bis \leq 8 Massenprozent, besonders bevorzugt von \geq 2 bis \leq 6 Massenprozent, vorliegen, bezogen auf die Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.
- 10. Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, umfassend die Komponenten K1) bis K6) und vorzugsweise die Komponente K7), wie definiert in einem der Ansprüche 1 bis 9 und vorzugsweise zusätzlich umfassend
 - K8) ein oder mehrere Trägerflüssigkeiten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Wasser, (ii) einwertigen Alkoholen mit einer Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 4 und (iii) Gemischen von Wasser mit einem oder mehreren einwertigen Alkoholen mit einer Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen im Bereich von 1 bis 4.

11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, vorzugsweise Thermopapier, umfassend oder bestehend aus

- einem Substrat, vorzugsweise einem Papiersubstrat, vorzugsweise aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite und
- einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 9, welche auf zumindest einerder Seiten des Substrats angeordnet ist.
- 12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 11, wobei
 - das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine oder mehrere, zwischen dem Substrat und derwärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnete, Zwischenschichten aufweist; und/oder
 - die flächenbezogene Trockenmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von \geq 1,8 g/m² bis \leq 2,5 g/m², vorzugsweise im Bereich von \geq 2,0 g/m² bis \leq 2,4 g/m², weiter bevorzugt im Bereich von \geq 2,0 g/m² bis \leq 2,3 g/m² und besonders bevorzugt im Bereich von \geq 2,0 g/m² bis \leq 2,2 g/m² liegt; und/oder
 - das Substrat ein Papiersubstrat ist und das Papiersubstrat einen Anteil von ≥ 80 Massenprozent an Recyclingfasern enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des lufttrockenen Papiersubstrats; und/oder
 - das Substrat ein Papiersubstrat ist und das Papiersubstrat einen Anteil von ≤ 25 Massenprozent an Frischfasern enthält, bezogen auf die Gesamtmasse des lufttrockenen Papiersubstrats.
- 13. Verwendung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, vorzugsweise zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 10 bis 12.
 - **14.** Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, vorzugsweise zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 10 bis 12, mindestens umfassend die Schritte:
 - V1) Herstellen oder Bereitstellen einer Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 10, wobei vorzugsweise
 - keine Phenolgruppen-haltigen organischen Farbentwickler eingesetzt werden, vorzugsweise keine Phenolgruppen-haltigen organischen Farbentwickler, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bisphenol A, Bisphenol S, Bisphenol AP, 4-[(4-Isopropoxyphenyl)sulfonyl]phenol, 4,4'-Methylendiphenol, 2,2'-Methylendiphenol, 4-[4'-[(1'-methylethyloxy)phenyl]sulfonyl]phenol, 2,2'-Diallyl-4,4'-sulfonyldiphenol, 4-4'-Methylenebis(oxyethylenthio)diphenol und deren Gemischen; und/oder
 - keine organischen Sensibilisatoren eingesetzt werden, vorzugsweise keine organischen Sensibilisatoren eingesetzt werden, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxyethan, 1-Phenoxy-2-(4-methylphenoxy) ethan, Benzyl-2-naphthylether, 2-(2H-Benzotriazol-

2-yl)-p-cresol, 2,2'-Bis(4-methoxyphenoxy)diethylether, 4,4'-Diallyloxydiphenylsulfon, 4-Acetylacetophenon, 4-Benzylbiphenyl, Acetoessigsäureanilid, Benzyl-4-(benzyloxy)benzoat, Benzylparaben, Bis(4-chlor-benzyl)o-xalatester, Bis(4-methoxyphenyl)ether, Dibenzyloxalat, Dibenzylterephthalat, Dimethylsulfon, Diphenyladipat, Diphenylsulfon, p-Benzylbiphenyl, Phenylbenzolsulfonatester, α,α' -Diphenoxyxylen und deren Gemischen; und/oder

- keine organischen Hohlkörperpigmente eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- V2) Herstellen oder Bereitstellen eines Substrats, vorzugsweise eines Papiersubstrats, vorzugsweise aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- V3) Aufbringen auf mindestens einer Seite des Substrats, oder auf mindestens einer Seite einer auf dem Substrat angeordneten Zwischenschicht, der Beschichtungszusammensetzung aus Schritt V1),
- vorzugsweise unter Verwendung einer Beschichtungsvorrichtung, wobei vorzugsweise die Beschichtungsvorrichtung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Rollrakelstrichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter und Luftbürste:
- V4) Vorzugsweise Trocknen der in Schritt V3) aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einerwärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.
- **15.** Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 10 bis 12 als Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Selbstklebeetikett, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier und/oder Barcode-Etikett.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 20 19 1807

5					
		EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
	Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblicher	ents mit Angabe, soweit erforderlich, n Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10	X	EP 3 219 507 A1 (KO PAPIERFABRIK [DE]) 20. September 2017 * Tabelle 5 * * Absätze [0067],	(2017-09-20)	1-15	INV. B41M5/327 B41M5/333 B41M5/337
15	А	EP 1 400 368 A1 (FU [JP]) 24. März 2004 * das ganze Dokumen		1-15	ADD. B41M5/323
20	A	DE 10 2016 219091 A MILLS LTD [JP]) 6. A * das ganze Dokumen	April 2017 (2017-04-06)	1-15	
25					RECHERCHIERTE
30					SACHGEBIETE (IPC) B41M
35					
40					
45	Danie	ulia assada Dasharuhanka sishku su	de fin elle Dekenken sonielle sonkelle		
1	Der vo	<u> </u>	de für alle Patentansprüche erstellt		
50		Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	,	Prüfer
204CC		München	29. Januar 2021	Pul	ver, Michael
55 (FO4COS) 03 82 (FO4COS)	X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betrachte besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Katego inologischer Hintergrund itschriftliche Offenbarung schenliteratur	E : âlteres Patentdok et nach dem Anmelc mit einer D : in der Anmeldung orie L : aus anderen Grü	ument, das jedoc ledatum veröffen I angeführtes Dol iden angeführtes	tlicht worden ist kument
EPO	24918		Bonument		

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 20 19 1807

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.

29-01-2021

٤	Im Recherchenbericht ungeführtes Patentdokument	t	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	EP 3219507	A1	20-09-2017	BR 112018068648 A2 CN 108778767 A EP 3219507 A1 KR 20180121996 A US 2019077178 A1 WO 2017157876 A1	05-02-2019 09-11-2018 20-09-2017 09-11-2018 14-03-2019 21-09-2017
	EP 1400368	A1	24-03-2004	CN 1464844 A DE 60216456 T2 EP 1400368 A1 ES 2275864 T3 KR 20030026328 A US 2004176247 A1 WO 02098673 A1	31-12-2003 13-09-2007 24-03-2004 16-06-2007 31-03-2003 09-09-2004 12-12-2002
	DE 102016219091	A1	06-04-2017	KEINE	
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

- DE 102004004204 A1 [0005]
- DE 102015104306 A1 **[0006]**
- JP 2014218062 A [0007]
- WO 2016136203 A1 [0008]
- US 20050148467 A1 [0009]
- WO 2018065328 A1 [0010] [0052] [0057] [0059] [0064]
- WO 2018065330 A1 [0010] [0064]
- WO 2019166608 A1 [0011] [0043] [0045]
- WO 2012145456 A1 [0012] [0029] [0085]
- EP 2923851 A1 [0049] [0051]
- EP 3263553 A1 [0053]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Vergabekriterien für Druck- und Pressepapier überwiegend aus Altpapier. 2020 [0022]
- Vergabekriterien für grafische Papiere und Kartons aus 100 % Altpapier (Recyclingpapier und - karton), Januar 2020 [0022]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 1571-75-1 [0040]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 95235-30-6 [0040]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 191680-83-8 [0040]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 41481-66-7 [0040]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 93589-69-6 [0040]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 232938-43-1 [0041]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 215917-77-4 [0049]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 124-26-5 [0066]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 3370-35-2 [0066]