

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
08. August 2019 (08.08.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/149806 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B41M 5/333 (2006.01) *B41M 5/327* (2006.01)
B41M 5/323 (2006.01) *B41M 5/44* (2006.01)
B41M 5/42 (2006.01)

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/052349

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Januar 2019 (31.01.2019)

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 102 180.1
31. Januar 2018 (31.01.2018) DE

(71) Anmelder: **MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH** [DE/DE]; Niedernholz 23, 33699 Bielefeld (DE).

(72) Erfinder: **EL-KARZAZI, Nadia**; Rappoldstr. 46c, 33611 Bielefeld (DE). **BOXHAMMER, Claas**; Pattweg 18, 32051 Herford (DE).

(74) Anwalt: **EISENFÜHR SPEISER PATENTANWÄLTE RECHTSANWÄLTE PARTGMBB**; Postfach 10 60 78, 28060 Bremen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

(54) Title: HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(54) Bezeichnung: WÄRMEEMPFLINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a heat-sensitive recording material comprising a substrate, a heat-sensitive recording layer which comprises *N*-(4-methylphenylsulfonyl)-*N'*-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)urea and/or *N*-[2-(3-phenylureido)phenyl]benzol sulfonamide, and an intermediate layer which is arranged between the substrate and the heat-sensitive recording layer and which comprises calcined aluminum silicate. The invention also relates to a method for producing a heat-sensitive recording material and to the use of calcined aluminum silicate in an intermediate layer of a heat-sensitive recording material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Substrat, eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, umfassend *N*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N'*-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff und/oder *N*-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzolsulfonamid, sowie eine zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordneten Zwischenschicht, umfassend kalziniertes Aluminiumsilikat. Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sowie eine Verwendung von kalziniertem Aluminiumsilikat in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.



WO 2019/149806 A1

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Substrat, eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, umfassend *N*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N'*-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff und/oder *N*-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzolsulfonamid, sowie eine zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnete Zwischenschicht, umfassend kalzi-

5 niertes Aluminiumsilikat. Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sowie eine Verwendung von kalziniertem Aluminiumsilikat in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.

10 Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer hohen Beliebtheit. Diese Beliebtheit ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass ihre Verwendung mit dem Vorteil verbunden ist, dass die farbbildenden Komponenten in dem Aufzeichnungsmaterial selbst enthalten sind und daher toner- und farbkartuschenfreie Drucker verwendet werden können. Es ist daher nicht mehr nötig, Toner-

15 oder Farbkartuschen zu erwerben, zu bevorraten, zu wechseln bzw. aufzufüllen. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr und im Einzelhandel weitgehend flächendeckend durchgesetzt.

In der näheren Vergangenheit sind jedoch vermehrt Bedenken gegen die Umweltverträglichkeit insbesondere von bestimmten (bis)phenolischen Farbentwicklern, auch als Farb-

akzeptoren bezeichnet, teilweise auch von Farbstoffvorläufern, mit denen die Farbentwickler bei Wärmezufuhr unter Ausbildung einer visuell erkennbaren Farbe reagieren, aufgenommen, die von der Industrie und insbesondere vom Handel nicht außer Acht gelassen werden können. So stehen in letzter Zeit bei den Farbentwicklern beispielsweise die gut
5 bekannten und naturwissenschaftlich hervorragend untersuchten Komponenten, bekannt als

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

verstärkt im Zentrum öffentlicher Kritik und werden deshalb mitunter ersetzt durch

- 10 ▪ *N*-(4-Methylphenylsulfonyl)-*N'*-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff, auch bekannt als Pergafast 201 bekannt, das von der BASF SE vertrieben wird,
- 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, auch als „D8“ bekannt, und
- *N*-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzolsulfonamid, auch bekannt als „NKK“.

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

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

25 In der DE 10 2015 104 306 A1 wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial beschrieben, das ein Trägersubstrat sowie eine mindestens einen Farbbildner und mindestens einen phenolfreien Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche farbbildende

Schicht umfasst, wobei als phenolfreier Farbentwickler beispielsweise N-phenyl-N'[(phenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(4-methylphenyl)-N'[(4-ethylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(4-ethoxycarbonylphenyl)-N'[(4-ethoxycarbonylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff oder strukturähnliche Verbindungen verwendet werden.

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

10 In der internationalen Patentanmeldung 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. Die kristalline Form wird durch Angabe von Beugungsreflexen im Röntgenpulverdiffraktogramm bzw. Beugungsdiagramm und durch den Schmelzpunkt charakterisiert und hierdurch von anderen kristallinen Formen
15 dieser Verbindung unterschieden. Es wird zusätzlich erwähnt, dass die kristallinen Formen ebenfalls durch die Absorptionsbanden im IR-Spektrum voneinander unterschieden werden können. Es wird auch gezeigt, dass unterschiedliche kristalline Formen einer Verbindung zu unterschiedlichen Eigenschaften der unter Verwendung dieser Verbindung hergestellten Aufzeichnungsmaterialien führen können.

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

Es besteht jedoch ein ständiger Bedarf nach weiteren wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für die verschiedensten Verwendungen, wobei diese aufgrund hoher Absatzmengen in einem heftig umkämpften Markt zu geringen Produktionskosten herstellbar sein müssen und deshalb über einen einfachen Aufbau verfügen müssen. Eine weitere Herausforderung besteht darin, dass ein bedrucktes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bei seinen typischen Verwendungen als Ticket, Eintrittskarte, Fahrschein, Parkschein und
25 ähnlich einer Vielzahl an unterschiedlichen Umgebungseinflüssen, wie Feuchtigkeit, Wärme oder Chemikalien, ausgesetzt werden.
30

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

Neben der Beständigkeit gegenüber Chemikalien, die mit den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in Kontakt geraten können, müssen wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien auch eine hohe Beständigkeit gegenüber thermischen Einflüssen und gegenüber der Einstrahlung von Licht 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 oder von Licht sollte weder das bedruckte Bild ausbleichen, noch sollte sich der ungedruckte Hintergrund verfärben, was dazu führen würde, dass der Druck nicht mehr leserlich ist. Beispielsweise bei Parktickets, die nach dem Drucken hinter der Windschutzscheibe aufbewahrt werden und hierdurch im Sommer hohen Temperaturen und direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt werden, sind die thermische Beständigkeit und die Beständigkeit gegenüber Licht äußerst relevant.

Auch bei Tickets wie Konzerttickets oder Flugtickets, die häufig eine lange Zeit im Voraus erstellt werden, oder bei Quittungen bzw. Kaufbelegen, die als Kaufnachweis über eine lange Garantiezeit benötigt werden, ist die Langzeitbeständigkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sehr wichtig. Insbesondere wenn davon ausgegangen werden muss, dass die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in Kontakt mit Feuchtigkeit gelangen können, beispielsweise indem die als Konzertticket, Flugticket oder Kaufbeleg verwendeten Aufzeichnungsmaterialien nah am Körper aufbewahrt werden (z.B. in der Hosentasche) und hierdurch mit Schweiß in Kontakt kommen können, muss sichergestellt werden, dass die Aufzeichnungsmaterialien auch nach einem Kontakt mit Feuchtigkeit gut lesbar bleiben.

Es besteht daher ein ständiger Bedarf nach einer Verbesserung der Beständigkeit des Thermoausdrucks gegenüber verschiedenen Umgebungseinflüssen. Die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungs-

material bereitzustellen, das im bedruckten Zustand eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen wie Tageslicht und Wärmezufuhr aufweist und dabei idealerweise eine sehr gute Bedruckbarkeit aufweist.

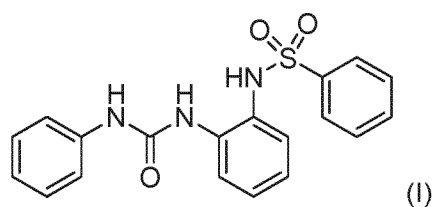
Weitere Aufgaben ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den Patentansprüchen.

Der Gegenstand der Erfindung ist in den beigefügten Patentansprüchen und in der nachfolgenden Beschreibung definiert.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird gelöst durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend oder bestehend aus

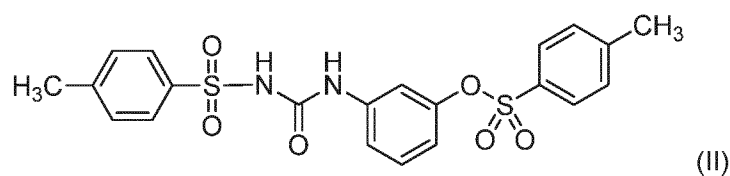
- einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farentwickler enthält, wobei der Farentwickler

a) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (I) ist



oder

b) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



oder

c) eine Mischung umfassend die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung der Formel (II) ist

und

- 5 - einer zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordneten Zwischenschicht, umfassend kalziniertes Aluminiumsilikat, wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 50 bis 90 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.

10 Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eine erhöhte Tageslichtbeständigkeit aufweisen. In eigenen Untersuchungen hat es sich zudem gezeigt, dass die optische Druckdichte bzw. die Stabilität des bedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials verbessert wird. Ein weiterer positiver und unerwarteter Effekt ist, dass auch der Kontrast zwischen bedruckten Arealen und unbedruckten Arealen (Hintergrund) des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials
15 verbessert werden konnte und dieser Kontrast eine hohe Stabilität aufweist.

Zudem hat es sich überraschenderweise gezeigt, dass bei erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien die dynamische Druckdichte verbessert werden konnte, sodass bei einer bestimmten Energiemenge, die auf das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial einwirken, eine höhere Druckdichte (Schwärze) erhalten werden kann.

20 Auch hat es sich überraschenderweise gezeigt, dass die maximale Druckdichte (D_{max}) bei erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien höher ist, sodass ein tieferes Schwarz des bedruckten Bereiches erhalten werden kann.

Eigene Untersuchungen haben ebenfalls gezeigt, dass durch die Verwendung von kalzinierten Aluminiumsilikat in erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, ein Verschmieren des Druckbildes in den unbedruckten Bereich (z. B. „Tailing“ oder „Bleeding“) signifikant verringert oder sogar völlig vermieden werden kann, insbesondere
25 im Vergleich mit wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, die organische Hohlkörperpigmente als Pigmente in der Zwischenschicht aufweisen. Wobei „Tailing“ ein ver-

schmieren des Druckbildes in Verarbeitungsrichtung beschreibt und „Bleeding“ ein ungerichtetes verschmieren des Druckbildes von einem zentralen Punkt bzw. Zentrum ausgehend beschreibt.

Diese Ergebnisse sind in der Hinsicht überraschend, da bisher davon ausgegangen wurde, dass zur Verbesserung der Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials die Komponenten der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht variiert bzw. optimiert werden müssen. Beispielsweise wurden in dem oben zitierten Stand der Technik lediglich die Komponenten der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht variiert, um verbesserte Eigenschaften zu erhalten. Bisher wurde immer davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung der Zwischenschicht keinen Einfluss auf die Eigenschaften der darauf befindlichen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht aufweist und dass anorganische Pigmente beliebig austauschbar sind, ohne dass sich die Eigenschaften der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bzw. des resultierenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials signifikant ändern. Lediglich bei der Verwendung von Hohlkörperpigmenten in der Zwischenschicht war eine Verbesserung des Ansprechverhaltens des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bekannt. Dies wurde damit erklärt, dass Hohlkörperpigmente, die in ihrem Inneren Luft enthalten, ein hohes Wärmereflexionsvermögen aufweisen und daher die resultierende Zwischenschicht einen guten Wärmeisolator darstellen. Die mit Hohlkörperpigmenten als Wärmereflexionsschicht optimierte Zwischenschicht erhöht insofern ganz gezielt das Ansprechverhalten der Aufzeichnungsschicht gegenüber Wärme. Umso überraschender ist nun, dass erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eine höhere dynamische Druckdichte, eine höhere maximale Druckdichte (D_{max}) und eine höhere Lichtbeständigkeit aufweisen, als Materialien, bei denen statt kalziniertem Aluminiumsilikat Hohlkörperpigmente in der Zwischenschicht verwendet werden.

In einigen Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ist es vorteilhaft, dass die Verbindung der Formel (I) als Farbentwickler eingesetzt wird und die Verbindung der Formel (II) nicht in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthalten ist. Alternativ ist es in anderen Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ist es vorteilhaft, dass die Verbindung der Formel (II) als Farbentwickler eingesetzt wird und die Verbindung der Formel (I) nicht in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthalten ist.

Sofern eine Mischung umfassend die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung der Formel (II) als Farbentwickler eingesetzt wird, hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ aufweist.

- 5 Die Kombination aus (A) den erfindungsgemäß verwendeten Entwicklern der Formel (I), der Formel (II) oder deren Mischungen und (B) kalziniertem Aluminiumsilikat in der Zwischenschicht weist einen synergistischen Effekt auf, der dazu führt, dass die resultierende wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien verbesserte Eigenschaften aufweisen.

- 10 Bei der Verbindung mit der Formel (I) handelt es sich um die Bereits bekannte Verbindung *N*-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzolsulfonamid, die beispielsweise in der EP 2 923 851 A1 beschrieben wird. Sie wird unter der Bezeichnung NKK vertrieben.

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

- Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass die Verbindung der Formel (I) in zwei unterschiedlichen kristallinen Formen vorliegen kann. Beide kristallinen Formen weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf, die Einflüsse auf das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial haben können.
20

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

kristalline Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C ist seit Kurzem auch kommerziell erhältlich.

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

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

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ aufweist.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass beide kristallinen Formen der Verbindung mit der Formel (I) verwendet werden können. Allerdings weisen die resultierenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien leicht unterschiedliche Eigenschaften auf. Auch wenn bei beiden kristallinen Formen in erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eine Verbesserung der dynamischen Druckdichte, der maximalen Druckdichte (D_{max}) und der Lichtbeständigkeit erzielt werden kann, hat es sich gezeigt, dass wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ aufweist bzw. einen Schmelzpunkt von ca. 175 °C aufweist, leicht verbesserte Eigenschaften aufweisen, im Vergleich zu wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen die Verbindung der Formel (I) in der anderen kristallinen Form vorliegt.

Eigene Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass Aufzeichnungsmaterialien bei denen die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum zwei Absorptionsbanden bei 3322 ± 5 und $3229 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ aufweist bzw. einen Schmelzpunkt von ca. 158 °C aufweist, eine leicht erhöhte Stabilität gegenüber Fett (Lanolin), Ethanol

und bei Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit bei 40 °C aufweisen. Sofern eine hohe Stabilität gegenüber Fetten, wie Lanolin, und/oder Lösungsmitteln, wie Ethanol, erwünscht ist oder eine Beständigkeit bei hoher Luftfeuchtigkeit nötig ist, ist es Bevorzugt die kristalline Form der Verbindung der Formel (I) zu verwenden, die im IR-Spektrum zwei Absorptions-

5 banden bei 3322 ± 5 und 3229 ± 5 cm^{-1} aufweist bzw. einen Schmelzpunkt von ca. 158 °C aufweist.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials liegt als Entwickler eine Mischung aus der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) vor.

10 Dem Fachmann ist bekannt, dass die Kombination von verschiedenen Entwicklern, wie Verbindungen der Formel (I) oder (II), üblicherweise zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials führt. Üblicherweise führt die Kombination von zwei oder mehr Entwicklern zu einer unerwünschten Änderung der Farbe des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, sodass das wärmeempfindliche Auf-

15 zeichnungsmaterial beispielsweise grau wirkt, ohne dass dabei die sonstigen Eigenschaften verbessert werden. Entsprechend hätte der Fachmann beim Versuch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das im bedruckten Zustand eine hohe Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen, wie Feuchtigkeit, Wärme oder Chemikalien, aufweist, nicht in Betracht gezogen, verschiedene Entwickler miteinander zu kombi-

20 nieren und entsprechende Versuche nicht durchgeführt. Aus diesem Grund ist die hier gezeigte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Lösung überraschend, da der Fachmann zur Lösung der Aufgabe zunächst das technische Vorurteil, dass zwei Entwickler nicht miteinander kombiniert werden sollen, überwinden musste.

In einer Ausgestaltung der Erfindung ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

25 erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 0,5 : 99,5 bis 99,5 : 0,5 beträgt. Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass bei einem Massenanteil von weniger als 0,5 % der Verbindung mit der Formel (I) oder (II), bezogen auf die Gesamtmasse der Verbindungen mit der Formel (I) und (II), der positive Einfluss der jeweiligen Verbindung nicht so stark

30 ausgeprägt ist.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial besonders bevorzugt, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 35 : 65 bis 65 : 35 beträgt, vorzugsweise 40 : 60 bis 60 : 40 beträgt, besonders bevorzugt 45 : 55 bis 55 : 45 beträgt.

- 5 Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass Mischungen mit einem Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) von ca. 1 : 1 bzw. in den oben definierten Bereichen von 35 : 65 bis 65 : 35, vorzugsweise 40 : 60 bis 60 : 40, besonders bevorzugt 45 : 55 bis 55 : 45, einen synergistischen Effekt sowohl im Hinblick auf eine verbesserte Langzeitstabilität als auch im Hinblick auf eine verbesserte
- 10 Beständigkeit gegenüber Lanolin aufweisen. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Farentwicklergemisch Mischungen mit diesen Massenverhältnissen, d.h. Mischungen mit gleichen oder annähernd gleichen Massenanteilen der Verbindungen der Formel (I) und (II) aufweisen, zeigen bessere Eigenschaften als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Farentwicklergemisch in gleichen Massenteilen
- 15 durch nur eine Verbindung der Formel (II) oder (I) ersetzt wurde.

- Gerade im Hinblick auf die Beständigkeit bei hohen Temperaturen (60 °C) hat sich gezeigt, dass das Druckbild von erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 0,5 : 99,5 bis 35 : 65 beträgt, auch nach Lagerung für 24 Stunden
- 20 bei 60 °C weniger abnimmt als bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Farentwicklergemisch in gleichen Massenteilen durch eine Verbindung der Formel (I) ersetzt wurde. Teilweise weist das Druckbild von erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien nach einer Lagerung für 24 Stunden bei 60 °C eine höhere Druckdichte auf, als bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen
- 25 das Farentwicklergemisch in gleichen Massenteilen durch eine Verbindung der Formel (I) oder (II) ersetzt wurde. Die erfindungsgemäß verwendete Kombination einer Verbindung der Formel (I) mit einer Verbindung der Formel (II) weist somit einen synergistischen Effekt auf, der nicht vorhersehbar war und daher völlig überraschend ist.

- In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 5 : 95 bis 30 : 70 beträgt, bevorzugt 15 : 85 bis 25 : 75 beträgt.
- 30

Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass Mischungen mit einem Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) von ca. 20 : 80 bzw. in den oben definierten Bereichen von 5 : 95 bis 30 : 70 beträgt, bevorzugt 15 : 85 bis 25 : 75, einen synergistischen Effekt im Hinblick auf eine verbesserte Beständigkeit für mindestens 24 Stunden bei 60 °C aufweisen. Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Entwicklergemisch Mischungen mit diesen Massenverhältnissen aufweisen, zeigen bessere Stabilitäten bei 60 °C als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Farbreaktlergemisch in gleichen Massenteilen durch nur eine Verbindung der Formel (II) oder (I) ersetzt wurde.

10 In weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 97 : 3 bis 85 : 15 beträgt, bevorzugt 95 : 5 bis 90 : 10 beträgt.

Es hat sich in eigenen Untersuchungen gezeigt, dass Mischungen mit einem Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) von ca. 93 : 7 bzw. in den oben definierten Bereichen von 97 : 3 bis 85 : 15 beträgt, bevorzugt 95 : 5 bis 90 : 10, besonders gute Eigenschaften im Hinblick auf die Beständigkeit für mindestens 24 Stunden bei 40 °C und hoher Luftfeuchtigkeit und einer verbesserten Beständigkeit gegenüber Fett (insbesondere Lanolin). Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Entwicklergemisch Mischungen mit diesen Massenverhältnissen aufweisen, zeigen bessere Eigenschaften (Feuchtigkeitsbeständigkeit oder Fettbeständigkeit) als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Entwicklergemisch in gleichen Massenteilen durch nur eine Verbindung der Formel (II) oder (I) ersetzt wurde.

Im Handel erhältliches Lanolin stellt ein Gemisch dar, welches beispielsweise nach dem Deutschen Arzneibuch 10 (DAB 10) durch Zusammenschmelzen von 65 Massenanteilen Wollwachs, 20 Massenanteilen Wasser und 15 Massenanteilen dickflüssigem Paraffin erhalten wird. Durch Kneten können weitere 100 Massenanteile Wasser eingearbeitet werden, ohne dass sich die äußere Beschaffenheit ändert. Wollwachs (Wollfett, Adeps Lanae, INCI-Bezeichnung: Lanolin, E 913) ist das Sekret der Talgdrüsen des Schafes. Es wird durch Extraktion der Schafvliese mit Isopropanol gewonnen. Der Name Lanolin leitet sich von lateinisch lana = Wolle und oleum = Öl ab.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass in erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) 99,5 : 0,5 bis 65 : 35 beträgt, keine Vergrauung des unbedruckten Aufzeichnungsmaterials zu beobachten ist. Insbesondere
5 bei einem Massenverhältnis zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) von 99 : 1 bis 75 : 25 findet keine relevante Vergrauung des unbedruckten Aufzeichnungsmaterials statt. Dieses Mischungsverhältnis ist daher bevorzugt.

Abhängig von den zu erwarteten Einflüssen, die auf das Thermopapier wirken, lassen sich somit durch die Einstellung des Mischungsverhältnisses zwischen der Verbindung der Formel (I) und der Verbindung der Formel (II) die Eigenschaften des resultierenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials auf den Anwendungszweck optimieren. So werden
10 an wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Parkticket verwendet werden sollen, andere Anforderungen gestellt, als an Materialien, die als Konzertticket verwendet werden wollen. Durch die Kombination der Mischung der Verbindungen der Formel (I) und der
15 Formel (II) mit kalzinierem Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht lassen sich diese optimierten Eigenschaften sogar noch weiter verbessern.

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials liegt als Entwickler die Verbindung der Formel (I) vor, ohne dass die Verbindung der Formel (II) vorliegt.

20 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine nach DIN 53107:2016-05 (Titel: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Glätte nach Bekk) bestimmte Bekk-Glätte von 100 bis 1200 Sekunden, vorzugsweise von 150 bis 1100 Sekunden aufweist.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als äußere Schicht vorliegt und eine Bekk-Glätte von 100 bis 1200 Sekunden
25 bzw. vorzugsweise von 150 bis 1100 Sekunden aufweist, die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien besonders gute Eigenschaften aufweisen. Durch die hohe Glätte des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird – neben weiteren Vorteilen – der Thermokopf des Thermodruckers geschont. Zudem weisen glatte wärmeempfindliche Auf-
30 zeichnungsmaterialien eine besonders gute Haptik und Optik auf und lassen sich besonders gut bedrucken.

Wie bereits weiter oben ausgeführt zeigen erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Beständigkeit gegenüber Licht und einen verbesserten Kontrast. Dabei hat es sich gezeigt, dass erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, in denen als Entwickler die Verbindung der Formel (I) vorliegt eine höhere Beständigkeit gegenüber Licht, einen besseren Kontrast und eine höhere maximale Druckdichte ($D_{\max}$) aufweisen, als erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, in denen als Entwickler die Verbindung der Formel (II) vorliegt.

Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, in denen als Entwickler die Verbindung der Formel (I) vorliegt keine Hintergrundvergrauung nach Lagerung für mindestens 24 Stunden bei 90 °C aufweisen.

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausgestaltung ist das kalzinierte Aluminiumsilikat in der Zwischenschicht plättchenförmig ausgebildet. Eigene Untersuchungen, in denen nicht plättchenförmiges Aluminiumsilikat mit plättchenförmigen Aluminiumsilikat verglichen wurde, haben überraschenderweise gezeigt, dass die Verwendung von plättchenförmigen, kalzinierten Aluminiumsilikat zu besonders guten Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials führt. Bei der Verwendung von plättchenförmigen kalziniertem Aluminiumsilikat in der Zwischenschicht lagern sich die einzelnen Plättchen des Aluminiumsilikats versetzt übereinander an, sodass eine sehr dichte Schichtstruktur resultiert. Kalziniertes Aluminiumsilikat, das nicht plättchenförmig ausgebildet ist, bildet diese Schichtstrukturen nicht aus. Nicht plättchenförmiges kalziniertes Aluminiumsilikat kann beispielsweise durch Mahlen von plättchenförmigen kalziniertem Aluminiumsilikat erhalten werden oder durch entsprechende Einstellung der Herstellungsparameter. Unter plättchenförmig (auch als flake-förmig oder flake-artig bezeichnet) werden Partikel verstanden die einen wesentlich größeren Durchmesser als Dicke aufweisen.

Dabei ist es erfindungsgemäß besonders bevorzugt wenn das plättchenförmige, kalzinierte Aluminiumsilikat ein (vorzugsweise durchschnittliches) Aspektverhältnis von 3 bis 100 aufweist, vorzugsweise von 5 bis 95 aufweist, insbesondere bevorzugt von 10 bis 90 aufweist. In einer bevorzugten Ausgestaltung ist das (vorzugsweise durchschnittliche) Aspektverhältnis des anorganischen Pigments größer als 15. Bei dem Aspektverhältnis (auch „Aspect ratio“ oder „Shape-Faktor“ genannt) handelt es sich um den Quotienten zwischen dem Durchmesser und der Dicke des Plättchens des anorganischen Pigments vor dem Vermischen mit den weiteren Komponenten. Ein Aspektverhältnis von 15 bedeutet, dass der Durchmesser des Plättchens 15-mal größer ist, als die Dicke des Plättchens.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials weisen 85 bis 93 % der zur Herstellung der Zwischenschicht eingesetzten kalzinierten Aluminiumsilikatpartikel eine durch Röntgen-Granulometrie bestimmte Partikelgröße von kleiner gleich 2 µm auf.

- 5 Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass diese kalzinierten Aluminiumsilikatpartikel besonders gut geeignet sind, zur Herstellung von erfindungsgemäß verwendeten Zwischenschichten.

- 10 In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials weist das verwendete kalzinierte Aluminiumsilikat eine Brightness (auch Weißgehalt oder Helligkeit genannt) von größer gleich 85 %, vorzugsweise größer gleich 90 % besonders bevorzugt von größer gleich 92 % auf.

- 15 Besonders vorteilhaft ist es, wenn das kalzinierte Aluminiumsilikat in der Zwischenschicht eine Ölzahl von mindestens 80 cm³/100 g und noch besser von 100 cm³/100 g aufweist, bestimmt nach DIN EN ISO 787-5:1995-10 (Titel: Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe - Teil 5: Bestimmung der Ölzahl (ISO 787-5:1980); Deutsche Fassung EN ISO 787-5:1995).

Es hat sich in eigenen Untersuchungen überraschenderweise gezeigt, dass der in erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien hohe Massenanteil an kalziniertem Aluminiumsilikat von über 50 % zu besonders guten Eigenschaften führt.

- 20 Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 60 bis 89 % beträgt, bevorzugt 70 bis 88 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.

- 25 Es ist erfindungsgemäß weiter bevorzugt, wenn der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 80 bis 87 % beträgt, bevorzugt 83 bis 87 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien besonders gute Eigenschaften aufweisen – insbesondere wenig oder kein verschmieren des Druckbildes in den unbedruckten Bereich, hohe Tageslicht- und Wärmebeständigkeit, hohe Empfindlichkeit und hohe maximale Druckdichte (D_{max}) – wenn der

Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats innerhalb der oben angegebenen Grenzen liegt. Als optimaler Wert wurde ein Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats von ca. 86 % gefunden. Bei einem Massenanteil von über 90 % nimmt das Verschmieren des Druckbildes nicht mehr signifikant ab, allerdings verschlechtern sich die weiteren Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials schlagartig. Die Verschlechterung der Eigenschaften lässt sich damit erklären, dass zum einen die Bindekraft der Zwischenschicht stark verschlechtert wird. Es hat sich gezeigt, dass beim Einsatz von kalziniertem Aluminiumsilikat in der Zwischenschicht mit einem Massenanteil von über 90 % die Aluminiumsilikatpartikel nicht mehr ausreichend zusammengehalten werden können und es zum Ablösen bzw. Reißen der Zwischenschicht kommen kann. Dieses Ablösen kann zu einer Verschlechterung des Druckbildes und zu Ablagerungen auf dem Druckkopf führen. Ablagerungen auf dem Druckkopf können zum Defekt des Druckkopfes oder zu einer weiteren Verschlechterung des Druckbildes führen. Zudem führt ein Massenanteil von über 90 % an kalziniertem Aluminiumsilikat in der Zwischenschicht dazu, dass aufgrund der starken Offenporigkeit der Zwischenschicht das Bindemittel der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht während der Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials teilweise von der Zwischenschicht aufgenommen wird und nicht mehr zum Binden der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zur Verfügung steht. Um dieses Aufnehmen des Bindemittels zu kompensieren, muss der Bindemittelgehalt der zur Herstellung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht verwendeten Beschichtungszusammensetzung erhöht werden. Dieses Erhöhen des Bindemittelgehaltes führt allerdings zu einer Verschlechterung der Druckempfindlichkeit und der maximalen Druckdichte.

In einer alternativen Ausgestaltung ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 60 bis 79 % beträgt, bevorzugt 65 bis 75 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials liegen neben dem kalzinierten Aluminiumsilikat keine weiteren organischen oder anorganischen Pigmente vor.

In einigen Ausgestaltungen kann es allerdings auch bevorzugt sein, wenn neben dem kalzinierten Aluminiumsilikat auch weitere anorganische oder organische Pigmente in der Zwischenschicht vorliegen. Neben organischen Pigmenten, die vorzugsweise als organische Hohlkörperpigmente vorliegen, kann die Zwischenschicht auch weitere anorganische Pig-

mente aufweisen, wobei die anorganischen Pigmente einzeln oder in Kombination untereinander ausgesucht sind aus der Liste, umfassend natürliches Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminium-Oxid-Hydroxide und hier besonders Böhmit.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die Zwischenschicht zudem ein oder mehrere Bestandteil(e) enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bioziden, Bindemitteln, Dispergiermitteln, Trennmitteln, Entschäumen, Verdickern und optischen Aufhellern.

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

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Bindemittel in der Zwischenschicht eine Mischung aus Styrol-Butadien-Latex und Stärke verwendet.

- Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kombination aus Styrol-Butadien-Latex und Stärke einen positiven Einfluss auf die Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials haben. Bei der Verwendung von reinem Styrol-Butadien-Latex werden wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien erhalten, die eine sehr hohe Bindung
25 aufweisen. Allerdings werden durch das Styrol-Butadien-Latex die Poren des kalzinierten Aluminiumsilikats verschlossen. Der Zusatz von Stärke führt überraschenderweise dazu, dass die Zwischenschicht weiterhin eine hohe Offenporigkeit beibehält. Durch die Kombination aus Styrol-Butadien-Latex und Stärke wird somit eine Zwischenschicht erhalten, die eine sehr gute Bindung aufweist und gleichzeitig eine hohe Offenporigkeit des kalzinierten
30 Aluminiumsilikats beibehält. Die Kombination aus Styrol-Butadien-Latex und Stärke führt daher zu Zwischenschichten, die mit den jeweils alleine Verwendeten Bindemitteln nicht erhalten werden können.

Überraschenderweise hat sich zudem gezeigt, dass die Eigenschaften der Zwischenschicht, die Styrol-Butadien-Latex und Stärke enthält, noch weiter verbessert werden können, wenn die Zwischenschicht Methylcellulose und/oder ein Dispergierhilfsstoff enthält.

Im Vergleich zu Polyvinylalkohol weist Styrol-butadien-Latex eine wesentlich höhere Bindekraft auf und ist daher bevorzugt. Zusätzlich ist Styrol-Butadien-Latex bevorzugt, da es nicht wasserlöslich ist und nach dem Trocknen der Zwischenschicht beim Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht nicht mehr angelöst wird.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht im Bereich von 4,0 bis 15,0 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 6,0 bis 12,0 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 7,0 bis 10 g/m² liegt.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse erreicht werden können, wenn die Zwischenschicht vergleichsweise dick ausgebildet ist.

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

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Farbstoffvorläufer besonders gute Eigenschaften in Kombination mit dem erfindungsgemäß verwendeten Farbentwicklern bzw. dem Farbentwicklergemisch aufweisen.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial weist als Farbstoffvorläufer vorzugsweise Verbindungen des Fluorantyps auf, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3'-methylphenylamino)fluoran (6'-(diethylamino)-3'-methyl-2'-(m-tolylamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one; ODB-7), 3-Di-n-pentyl-amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(Diethylamino)-6-Methyl-7-(3-Methylphenylamino)fluoran, 3-Di-n-butylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-xyldino-fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-carbomethoxyphenylamino)fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-(4-n-butyl-phenylamino)fluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-N-n-Dibutylamin-6-methyl-7-anilino-fluoran (ODB-2), 3-(N-Methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-tetrahydrofurfuryl)amino-6-methyl-7-

anilinofluoran), 3-(N-Ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(N-Ethyl-4-toluidino)-6-methyl-7-(4-toluidino)fluoran und 3-(N-Cyclopentyl-N-ethyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran.

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

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

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zudem ein oder mehrere Bestandteil(e) enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bindemitteln, Sensibilisatoren, Pigmenten, Dispergiermitteln, Antioxidationsmitteln, Trennmitteln, Entschäumern, Lichtstabilisatoren und optischen Aufhellern.

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

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

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

Erfindungsgemäß können als Sensibilisatoren beispielsweise Fettsäuresalze, Fettsäureester und Fettsäureamide (z. B. Zinkstearat, Stearinsäureamid, Palmitinsäureamid, Oleinsäureamid, Laurinsäureamid, Ethylen- und Methylenbisstearinsäureamid, Methylolstearinsäureamid) (vorzugsweise Fettsäureamide mit jeweils einer Zahl von C-Atomen im Bereich von 16 bis 24), Fettsäureamidderivate (z. B. N-(2-Hydroxyethyl)octadecansäureamid, N-(Hydroxymethyl)octadecansäureamid), Ethylenglycol-m-tolyl-ether, Naphthalinderivate, Biphenylderivate, Phtalate und Terephtalate eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei der Sensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-cresol, 2,2'-Bis(4-methoxyphenoxy)diethylether, 4,4'-Diallyloxydiphenylsulfon, 4-Acetylacetophenon, 4-Benzybiphenyl, Acetoessigsäureanilide, Benzyl-2-naphthylether, Benzyl-naphthylether, Benzyl-4-(benzyloxy)benzoat, Benzylparaben, Bis(4-chlorbenzyl)oxalatester, Bis(4-methoxyphenyl)ether, Dibenzylloxalat, Dibenzylterephthalat, Dimethylterephthalat, Dimethylsulfon, Diphenyladipat, Diphenylsulfon, Ethylenbisstearinsäureamid, Fettsäureanilide, m-Terpenyl, N-Hydroxymethylstearinsäureamid, N-Methylolstearamid, N-Stearylharnstoff, N-Stearylstearinsäureamid, N-(2-Hydroxyethyl)octadecansäureamid, N-(Hydroxymethyl)octadecansäureamid, p-Benzylbiphenyl, Phenylbenzolsulfonatester, Salicylsäureanilid, Stearamid, Ethylenglycol-m-tolyl-ether und α,α' -Diphenoxyxylen, wobei Ethylenglycol-m-tolyl-ether, Benzylnaphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Diphenoxyethan besonders bevorzugt sind.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials enthält die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 1,2-Diphenoxyethan, Ethylenglycol-m-tolyl-ether oder eine Mischung aus 1,2-Diphenoxyethan und Ethylenglycol-m-tolyl-ether als Sensibilisator.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von 1,2-Diphenoxyethan als Sensibilisator die Beständigkeit gegenüber Lanolin und die Hitzebeständigkeit bei 90 °C verbessert werden kann, im Vergleich mit anderen Sensibilisatoren.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als Sensibilisator die in den Absätzen [0059] bis [0061] der EP2923851A1 genannten Verbindungen enthalten.

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

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

Weiterhin kann sich in den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien die Verwendung von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (4,4'-DDS, Dapson) als ein zusätz-
10 liches Additiv in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht als gegebenenfalls zweckmäßig erweisen. Die Verwendung von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon in Thermopapieren ist z.B. in der WO 2014/143174 A1 beschrieben. Die Erfindung kann in diesem Fall dann ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial betreffen, wobei 4,4'-Diaminodiphenylsulfon
15 in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, insbesondere zusätzlich als Additiv, enthalten ist.

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

Bevorzugt enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Auf-
25 zeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben einem oder mehreren Bindemitteln ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel. Bevorzugt ist das Vernetzungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zirkoniumcarbonat, Polyamidaminepichlorhydrinharzen, Borsäure, Glyoxal, Dihydroxy bis(ammonium lactato)titanium(IV) (CAS-Nr. 65104-06-5; Tyzor LA) und Glyoxalderivaten.
30

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

Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, wobei die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von 1,5 bis 6 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5,5 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,8 g/m² liegt, weiter bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 3,5 g/m² liegt.

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

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

Erfindungsgemäß bevorzugt sind erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die als selbstklebende Etiketten ausgebildet sind. Die Verwendung von selbst-

klebenden Etiketten ist in zahlreichen Anwendungen äußerst beliebt. So werden beispielsweise Briefmarken, Paketaufkleber, Werbeetiketten, Vignetten oder Preisetiketten als selbstklebende Etiketten angeboten und verwendet. Bedruckbare Etiketten werden ebenfalls im Einzelhandel zur Auszeichnung von selbst auszuwiegenden Produkten oder im öffentlichen Personenverkehr – beispielsweise als Kofferaufkleber – weitgehend flächendeckend eingesetzt.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial ist somit erfindungsgemäß bevorzugt, wobei auf der der Vorderseite des Substrats abgewandten Rückseite des Substrats eine Klebstoffschicht angeordnet ist.

Selbstklebende Etiketten sind mit einer Klebstoffschicht ausgestattet, die es ermöglicht das selbstklebende Etikett an den gewünschten Anwendungsort zu kleben. Bis zur Verwendung des selbstklebenden Etiketts wird die Klebstoffschicht üblicherweise von einem separaten Releasepapier abgedeckt, sodass die Klebstoffschicht nicht verunreinigt wird oder das selbstklebende Etikett nicht bereits vor der erwünschten Verwendung festklebt. Die Verwendung eines separaten Releasepapiers ist insbesondere bei vorausgestanzten Etiketten bevorzugt. Bei Endlosetiketten von der Rolle ist es wesentlich beliebter und auch praktischer in ihrer Handhabung, wenn die Etiketten vorderseitig Beschichtungen aufweisen, die dehäisiv ausgebildet sind gegenüber den rückseitigen Klebstoffschichten. In diesem Fall werden die rückseitigen Klebstoffschichten bis zu ihrer Verwendung von den vorderseitig dehäisiv ausgebildeten Schichten abgedeckt. Da die selbstklebenden Etiketten somit als ihr eigenes Releasepapier dienen, kann auf ein separates Releasepapier verzichtet werden, sodass die Entsorgung des Releasepapiers am Anwendungsort entfällt. Diese Technik hat sich insbesondere bei Etiketten bewährt, die an Ort und Stelle bedruckt und verwendet werden. Ohne ein Releasepapier oder eine Releaseschicht wäre die Lagerung von Etiketten kaum möglich.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial ist erfindungsgemäß bevorzugt, wobei auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine Trennschicht angeordnet ist, welche dehäisiv ausgebildet ist gegenüber Klebstoffschichten, wobei diese Trennschicht zumindest eine organosiloxangruppenhaltige Verbindung oder ein Wachs enthält.

Unter einem Wachs wird im Rahmen dieser Erfindung ein Wachs verstanden, das durch chemische Modifikation eines pflanzlichen Öls gewonnen wird. Bei der chemischen Modifikation kann es sich beispielsweise um eine teilweise oder vollständige Hydrierung mit einem metallischen Katalysator, beispielsweise Nickel, und Wasserstoff handeln, wobei

sämtliche oder ein Teil der Doppelbindungen des Öls zu Einfachbindungen hydriert werden. Anders als pflanzliche Öle liegen die Wachse bei 20 °C nicht flüssig sondern fest vor. Die chemische Modifikation des pflanzlichen Öls bewirkt somit eine Schmelzpunkterhöhung.

- 5 Unter einem pflanzlichen Öl wird ein Fettsäuretriglycerid verstanden, dass aus Pflanzen oder Pflanzenteilen gewonnen wird. Die Gewinnung des Öls erfolgt dabei üblicherweise durch Pressen, Extraktion oder Raffination der Öle aus den Pflanzen oder Pflanzenteilen. Die Gewinnung der Öle ist dem Fachmann bekannt. Werden Pflanzensamen zur Ölgewinnung benutzt, werden diese als Ölsaaten bezeichnet. In den Samen kommt das Öl in Form
- 10 von Lipiden vor, die dessen Zellmembran und Energiereserven darstellen. Abhängig von dem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Öl wird zwischen nichttrocknenden (beispielsweise Olivenöl), halbtrocknenden (beispielsweise Soja- oder Rapsöl) und trocknenden Ölen (beispielsweise Lein- oder Mohnöl) unterschieden. Der Begriff „Trocknung“ bezeichnet hierbei nicht Verdunstung, sondern das durch Oxidation und Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren bedingte Festwerden des Öls. Die Verwendung von halbtrocknenden und trocknenden Ölen als Ausgangsstoff zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Wachse ist bevorzugt.
- 15

- Mögliche Quellen für pflanzliche Öl sind Açaíöl, Algenöl, Arganöl (aus den Früchten des Arganbaums), Avocadoöl (aus dem Fruchtfleisch der Avocado des Avocadobaums),
- 20 Babaçuöl, Baumwollsaamenöl (aus den Samen der Baumwollpflanze), Borretschöl oder Borretschsaamenöl (aus den Samen der Borretschpflanze), Cupuaçu-Butter, Cashew-Schalenöl, Distelöl (auch „Saffloröl“ genannt, aus den Samen der Färberdistel oder Carthamus), Erdnussöl (aus der Frucht der Erdnusspflanze), Haselnussöl (aus den Haselnüssen des Haselnussbusches), Hanföl (aus den Samen des Speisehanfs), Jatrophaöl (aus dem Samen der Jatropha curcas), Jojobaöl (eigentlich ein flüssiges Wachs; aus den Samen des Jojobastrauchs), Kamelieöl (aus den Samen der Camellia oleifera, Camellia sinensis oder Camellia japonica, Kakaobutter, Kokosöl (aus dem Samenfleisch der Kokosnuss, der Baumfrucht der Kokospalme), Kürbiskernöl (auch als Kernöl bezeichnet; aus den Samenkernen des Steirischen Ölkürbis), Leinöl (aus den reifen Leinsamen des Lein), Leindotteröl
- 25 (aus den Samen des Leindotters, Familie der Kreuzblütengewächse), Macadamiaöl (aus den Nüssen des Macadamiabaums), Maiskeimöl (aus den Keimen von Mais), Mandelöl (aus den Mandeln des Mandelbaums), Mangobutter (aus Mangifera indica), Marillenkernöl bzw. Aprikosenkernöl (aus dem Aprikosenkern – also der Mandel des Aprikosensteins – der Aprikose bzw. Marille), Mohnöl (aus den Samenkörnern des Mohns), Nachtkerzenöl,
- 30 Olivenöl (aus dem Fruchtfleisch und dem Kern der Olive, der Frucht des Olivenbaums,
- 35

Palmöl (aus dem Fruchtfleisch der Palmfrucht, der Frucht der Ölpalme), Palmkernöl (aus den Kernen der Palmfrucht, der Frucht der Ölpalme), Papayaöl, Pistazienöl, Pekannussöl, Perillaöl aus den Samen der Perilla-Pflanze (Shiso, Sesamblatt), Rapsöl (aus dem Samen von Raps, Familie der Kreuzblütengewächse), Reisöl, Rizinusöl (aus dem Samen des
5 Wunderbaums), Sanddornöl (aus dem Fruchtfleisch der Sanddornbeere, der Frucht des Sanddornstrauches), Sanddornkernöl (aus den Kernen der Sanddornbeere, der Frucht des Sanddornstrauches), Senföl (aus den Samenkörnern des Schwarzen Senfs), Schwarzkümmelöl (aus den Samen der Fruchtkapsel der Schwarzkümmelpflanze), Sesamöl (aus den Samen der Sesampflanze), Sheabutter (aus den Samen des Sheanussbaums), Sojaöl
10 (aus den Bohnen der Sojabohne), Sonnenblumenöl (aus den Kernen der Sonnenblume), Tungöl, Walnussöl (aus den Kernen der Nüsse des Walnussbaums), Wassermelonensamenöl, Traubenkernöl (aus den Kernen der Früchte (Weintraube) der Weinpflanze bzw. Weinrebe), Weizenkeimöl (aus den Keimen des Weizens) und/oder Zedernöl (aus dem Holz der Libanonzeder). Diese Liste ist nicht als abgeschlossen anzusehen, sie zeigt Möglichkeiten zur Gewinnung von pflanzlichen Ölen, welche zu einem erfindungsgemäß ver-
15 wendeten Wachs umgesetzt werden können.

Es ist Erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das Wachs ein Wachs auf Basis eines Öls handelt, ausgewählt aus der Liste umfassend Palmöl, Kokosöl, Mohnöl, Olivenöl, Leinöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Distelöl und Rapsöl, vorzugsweise handelt es sich bei dem Wachs
20 auf Basis eines pflanzlichen Öls um ein Wachs auf Basis eines Sojaöls, d. h. um Sojaölwachs bzw. Sojawachs.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Wachse, die einen Schmelzpunkt über 40 °C, vorzugsweise über 50 °C, besonders bevorzugt über 60 °C aufweisen.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von Wachsen mit einem
25 Schmelzpunkt von über 20 °C bereits sehr gute Ergebnisse erhalten werden können. Allerdings konnte überraschenderweise gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Wachsen mit einem Schmelzpunkt von über 40 °C die Beständigkeit der Trennschicht gegenüber mechanischer Belastung gesteigert werden kann. Diese Beständigkeit wird bei noch höheren Schmelzpunkten der Wachse noch weiter gesteigert. Eigene Untersuchungen haben
30 zudem gezeigt, dass der optimale Schmelzpunkt der Wachse im Bereich von 60 bis 80 °C liegt, sofern die Trennschicht bei Temperaturen zwischen 6 °C und 30 °C verwendet werden sollen. Sofern die Trennschicht auch bei höheren Temperaturen angewendet werden sollen, kann es sinnvoll sei, ein Wachs mit höherem Schmelzpunkt zu verwenden.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Trennschichten, wobei der Massenanteil des Wachses in der Trennschicht 6 bis 98 % beträgt, vorzugsweise 20 bis 90 % beträgt, besonders bevorzugt 50 bis 89 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Trennschicht.

Dabei ist es erfindungsgemäß bevorzugt wenn in der Trennschicht neben dem Wachs zusätzlich ein polymeres Bindemittel enthalten ist, vorzugsweise ein vernetztes oder unvernetztes Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stärke, Polyvinylalkohol, carboxylgruppenmodifiziertem Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, einer Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, silanolgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, diaceton-modifiziertem Polyvinylalkohol, modifiziertem Polyethylenglycol, unmodifiziertem Polyethylenglycol, α -isodecyl- ω -hydroxy-Poly(oxy-1,2-ethanediyl), Styrol-Butadien-Latex, Styrol-Acrylat-Polymeren, Acrylcopolymeren und Mischungen hieraus.

Sofern die Trennschicht einer organosiloxangruppenhaltige Verbindung enthält, hat es sich in verschiedenen Untersuchungen gezeigt, die im Zusammenhang mit der hier vorliegenden Erfindung gemacht wurden, dass für die Trennschicht eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 0,5 g/m² bis 3 g/m², bevorzugt 0,8 g/m² bis 1,85 g/m², besonders bevorzugt 0,85 g/m² bis 1,35 g/m² eingestellt wird.

Dabei wird das wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorzugsweise so hergestellt, dass Teile der organosiloxangruppenhaltigen Verbindung nach dem Auftragen einer die organosiloxangruppenhaltige Verbindung enthaltenden Beschichtungszusammensetzung zunächst auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht verweilt und dabei teilweise in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht diffundiert bzw. penetriert, bevor die Beschichtungszusammensetzung vernetzt wird. Hierdurch bildet sich eine Diffusionszone aus, welche die Haftung beider Schichten verbessert. Hierdurch wird erreicht, dass die dehäisiv ausgebildete Trennschicht an der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht haften bleibt und sich nicht ablöst.

Dabei ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die wobei die Diffusionszone ausgebildet ist durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens der organosiloxangruppenhaltige Verbindung aus der organosiloxangruppenhaltige Verbindung enthaltenden Beschichtungszusammensetzung in den zur Beschichtungszusammensetzung hin orientierten oberen Bereich der vor der Auftragung der Beschichtungszusammensetzung aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und wobei ein Massenanteil von 1,5 bis 50 %

der Gesamtheit der organosiloxangruppenhaltige Verbindung, in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eindiffundiert ist.

Zur Beeinflussung der Menge des eindiffundierten Teils in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht kommt den Bindemitteln und Pigmenten, die in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht bevorzugt eingebunden werden, eine wichtige Rolle zu. Zum einen
5 hat es sich herausgestellt, dass es sehr hilfreich und somit bevorzugt ist, wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens ein bevorzugt anorganisches Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend natürliches Kaolinit, kalziniertes Kaolinit, Magnesiumsilikathydrat (Talk), Kalziumkarbonat und Siliziumdioxid (Kieselsäure).

10 Ganz besonders bevorzugt ist es hierbei, wenn das anorganische Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht plättchenförmig ausgeformt ist, wie das beispielsweise bei Kaolinit und Talk der Fall sein kann. In der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind Kaolinit und Talk daher besonders bevorzugt. Insbesondere ist es bevorzugt, wenn das anorganische, plättchenförmige Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (insbesondere Kaolinit und Talk) ein Aspektverhältnis von 5 bis 100, vorzugsweise von 15 bis 100, insbesondere bevorzugt von 20 bis 100 aufweist. In einer bevorzugten Ausgestaltung ist das Aspektverhältnis des anorganischen Pigments in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht größer als 20.

20 Hinsichtlich der Menge an Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gilt ein auf die Gesamtmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogener Bereich mit einem Massenanteil von 8 bis 18 % (atro) als besonders geeignet, der nach unten eingeeengt wird durch die zunehmende Gefahr möglicher Thermo-Druckkopf-Ablagerungen und nach oben durch eine zunehmende Reduzierung der Empfindlichkeit gegenüber der Druckbild bewirkenden Wärme der Thermo-Druckköpfe.

25 Wegen der hydrophoben Eigenschaft von organosiloxangruppenhaltige Verbindung in der Trennschicht, die in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eindiffundieren, gilt es als bevorzugt wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens ein hydrophiles Bindemittel beinhaltet. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Bindemittel, ausgesucht aus der Liste, umfassend Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohol, Styrol-Butadien-Latex, Styrol-Acrylat-Latex und Stärke.
30

Es ist bevorzugt wenn das als Bindemittel der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingesetzte Polyvinylalkohol einen Verseifungsgrad von mehr als 99 Mol.-% und eine nach

DIN 53015 an einer wässrigen Lösung mit 4 Masse-% bei 20 °C gemessene Viskosität von mehr als 7 mPas, vorzugsweise mehr als 12 mPas, besonders bevorzugt mehr als 15 mPas aufweist. Insbesondere bevorzugt handelt es sich um ein Polyvinylalkohol (PVA) 15-99 oder ein entsprechendes PVA mit höherem Verseifungsgrad und/oder höherer Viskosität als PVA 15-99.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Bindemittel der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht um vernetzendes (selbst- oder fremdvernetzendes) und/oder modifiziertes Polyvinylalkohol, wobei das modifizierte Polyvinylalkohol vorzugsweise diacetonmodifiziertes Polyvinylalkohol, silanolgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol oder carboxylgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol ist, vorzugsweise diacetonmodifiziertes Polyvinylalkohol oder silanolgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol ist.

Insbesondere wenn als Bindemittel ein nicht selbstvernetzender Polyvinylalkohol eingesetzt wird, ist es in einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens ein Vernetzungshilfsmittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd, allein oder in Abmischung untereinander.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt Ethylen-Vinylacetat-Copolymer als alleiniges Bindemittel oder in Verbindung mit Polyvinylalkohol als besonders bevorzugte Bindemittel, das, bezogen auf die Gesamtmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich mit einem Massenanteil von 10 bis 20 % in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden ist.

In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wird die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollständig oder teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt ist. Durch die Anordnung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht ist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auch nach außen bzw. zum Trägersubstrat der nächsten Lage innerhalb einer Rolle abgeschirmt, sodass sie ein Schutz vor äußeren Einflüssen erfolgt.

Eine derartige Schutzschicht hat in solchen Fällen neben dem Schutz der unter der Schutzschicht angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen

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

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Schutzschicht eine nach DIN 53107:2016-05 (Titel: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Glätte nach Bekk) bestimmte Bekk-Glätte von 350 bis 1500 Sekunden, vorzugsweise von 400 bis 1400 Sekunden aufweist.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass wenn die Schutzschicht als oberste Schicht vorliegt und eine Bekk-Glätte von 350 bis 1500 Sekunden bzw. vorzugsweise von 400 bis 1400 Sekunden aufweist, die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien besonders gute Eigenschaften aufweisen. Durch die hohe Glätte des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wird – neben weiteren Vorteilen – der Thermokopf des Thermodruckers geschont. Zudem weisen glatte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eine besonders gute Haptik und Optik auf und lassen sich besonders gut bedrucken.

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

Bevorzugt, sofern vorhanden, enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben einem oder mehreren Bindemitteln ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel. Bevorzugt ist das Vernetzungsmittel dann ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Epichlorhydrinharzen, Adipinsäuredihydrazid, Melaminformaldehyd, Harnstoff, Methylolharnstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat, Polyamidepichlorhydrinharzen und Dihydroxybis(ammonium lactato)titanium(IV) Tyzor LA (CAS-Nr. 65104-06-5).

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

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

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

Bevorzugt liegt in der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante das Massenverhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungsmittel in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 12 : 1 bis 7 : 1. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zum Vernetzungsmittel im Bereich von 100 Massenteilen zu 8 bis 11 Massenteilen.

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

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

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

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

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

Die Schutzschicht selbst kann mit üblichen Streichwerke aufgetragen werden, wofür unter anderem eine Streichfarbe nutzbar ist, bevorzugt mit einer flächenbezogene Masse in einem Bereich von 1,0 bis 4,5 g/m². In einer alternativen Variante ist die Schutzschicht aufgedruckt. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet, sind solche Schutzschichten, die mithilfe von aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter dem Begriff "aktinische Strahlung" sind UV- oder ionisierende Strahlungen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

Das Erscheinungsbild der Schutzschicht wird maßgeblich durch die Art der Glättung und der die Friktion im Glättwerk und Kalanders beeinflussenden Walzenoberflächen und deren Materialien bestimmt. Insbesondere wegen bestehender Marktanforderungen wird eine Rauigkeit (Print Surf Rauigkeit) der Schutzschicht von kleiner als 1,5 µm (bestimmt entsprechend der ISO-Norm 8791, Teil 4) als bevorzugt angesehen. Besonders bewährt hat sich im Rahmen der dieser Erfindung vorausgegangenen Versuchsarbeiten die Verwendung von Glättwerken, bei denen NipcoFlex- oder zonengeregelte Nipco-P-Walzen zum Einsatz kommen, die Erfindung ist jedoch hierauf nicht beschränkt.

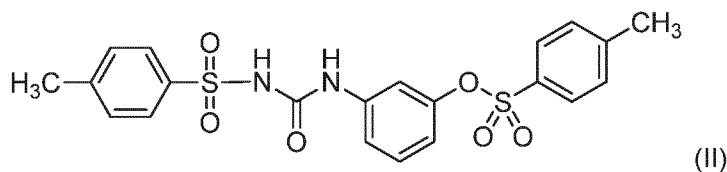
Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial ist erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Substrat Papier, synthetisches Papier, Karton, Pappe oder Kunststoffolie ist oder umfasst.

Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier und hier speziell ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier das Substrat, das sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat, im Sinne der Erfindung bevorzugt. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polypropylen, Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als bahnförmiges Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

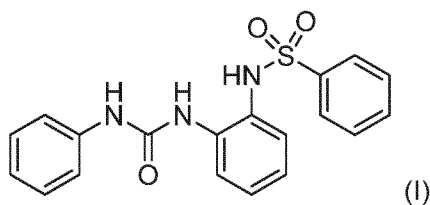
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst oder besteht das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus,

- einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite, wobei das Substrat Papier ist oder umfasst,

- einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farentwickler enthält, wobei der Farentwickler eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



und keinen Farentwickler der abgebildeten Formel (I) umfasst



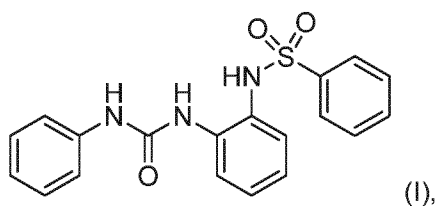
und

- einer zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordneten Zwischenschicht, umfassend kalziniertes Aluminiumsilikat, wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 60 bis 75 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht, wobei das kalzinierte Aluminiumsilikat plättchenförmig ausgebildet ist und ein Aspektverhältnis von 5 bis 95 aufweist, wobei die Zwischenschicht ein Styrol-Butadien-Latex, Stärke und Methylcellulose enthält,

wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 1,2-Diphenoxyethan und/oder Benzylnaphthylether umfasst und wobei die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht im Bereich von 4,0 bis 15,0 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 6,0 bis 12,0 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 7,0 bis 10 g/m² liegt und die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von 1,5 bis 6 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5,5 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,8 g/m² liegt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst oder besteht das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus,

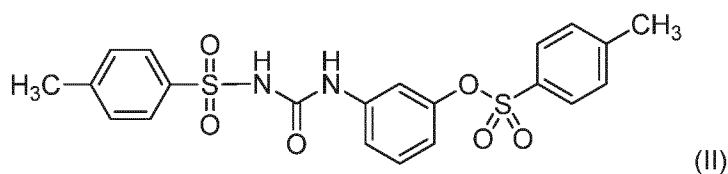
- einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite, wobei das Substrat Papier ist oder umfasst,
- 5 - einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farentwickler enthält, wobei der Farentwickler eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (I) ist



10

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

und keinen Farentwickler der abgebildeten Formel (I) umfasst



15 und

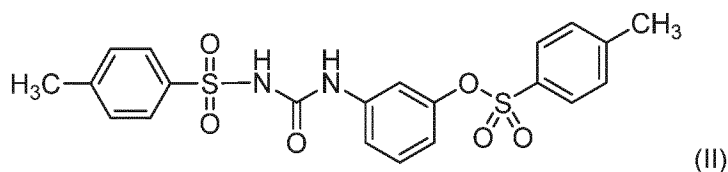
- einer zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordneten Zwischenschicht, umfassend kalziniertes Aluminiumsilikat, wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 60 bis 75 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht, wobei das kalzinierte Aluminiumsilikat plättchenförmig ausgebildet ist und ein Aspektverhältnis von 5 bis 95 aufweist, wobei die Zwischenschicht ein Styrol-Butadien-Latex, Stärke und Methylcellulose enthält,

20

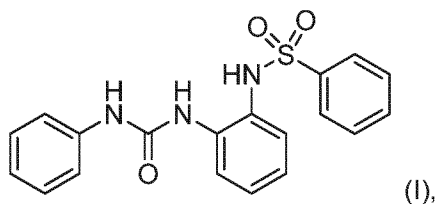
wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 1,2-Diphenoxyethan und/oder Benzyl-naphthylether umfasst und wobei die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht im Bereich von 4,0 bis 15,0 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 6,0 bis 12,0 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 7,0 bis 10 g/m² liegt und die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von 1,5 bis 6 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5,5 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,8 g/m² liegt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst oder besteht das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus,

- einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite, wobei das Substrat Papier ist oder umfasst,
- einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farentwickler enthält, wobei der Farentwickler eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



und einen Farentwickler der abgebildeten Formel (I) umfasst



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

und

- einer zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordneten Zwischenschicht, umfassend kalziniertes Aluminiumsilikat, wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 60 bis 75 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht, wobei das kalzinierte Aluminiumsilikat plättchenförmig ausgebildet ist und ein Aspektverhältnis von 5 bis 95 aufweist, wobei die Zwischenschicht ein Styrol-Butadien-Latex, Stärke und Methylcellulose enthält,

wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 1,2-Diphenoxyethan und/oder Benzyl-naphthylether umfasst und wobei die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht im Bereich von 4,0 bis 15,0 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 6,0 bis 12,0 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 7,0 bis 10 g/m² liegt und die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von 1,5 bis 6 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5,5 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,8 g/m² liegt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft Produkte, vorzugsweise Eintrittskarten, TITO-Tickets (Ticket-in, Ticket-out), Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszüge, Selbstklebeetikett, medizinisches und/oder technisches Diagrammpapier, Faxpapier, Sicherheitspapier oder Barcode-Etiketten, umfassend ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

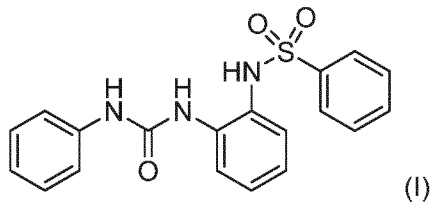
Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Barcode-Etikett, selbstklebendes Ticket, selbstklebende Eintrittskarte, selbstklebenden Kaufbeleg, selbstklebendes Etikett, selbstklebende Eintrittskarte, Eintrittskarte, TITO-Tickets (Ticket-in, Ticket-out), Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszug, medizinisches und/oder technisches Diagrammpapier, Faxpapier oder Sicherheitspapier.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, vorzugsweise eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, umfassend die folgenden Schritte

- Bereitstellen oder Herstellen eines Substrats, umfassend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegend angeordnete Rückseite,

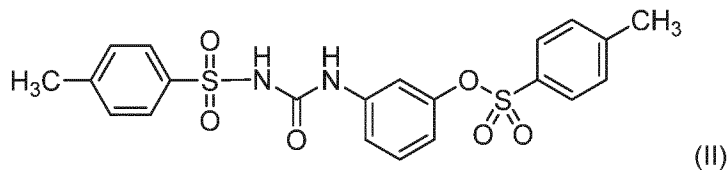
- Bereitstellen oder Herstellen einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung kalziniertes Aluminiumsilikat umfasst,
- Aufbringen der ersten Beschichtungszusammensetzung auf die Vorderseite des Substrats,
- 5 - Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen ersten Beschichtungszusammensetzung, sodass mindestens eine Zwischenschicht ausgebildet wird,
- Bereitstellen oder Herstellen einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei die zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farbreaktivist enthält,
- 10 wobei der Farbreaktivist

- a) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (I) ist



oder

- b) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



oder

- c) eine Mischung umfassend die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung der Formel (II) ist

- Aufbringen der zweiten Beschichtungszusammensetzung auf die mindestens eine Zwischenschicht,
- 20 - Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen zweiten Beschichtungszusammensetzung, sodass eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ausgebildet wird.

Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Verfahren zusätzlich folgende Schritte enthält

- Bereitstellen oder Herstellen einer Klebstoff-Beschichtungszusammensetzung, welche mindestens einen Klebstoff oder einen Klebstoffvorläufer enthält,
- 5 - Aufbringen der Klebstoff-Beschichtungszusammensetzung auf die der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite des Substrats

und

- gegebenenfalls Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen Klebstoff-Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Klebstoffschicht.
- 10 Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Verfahren zusätzlich folgende Schritte enthält

- Bereitstellen oder Herstellen einer Zwischenschicht-Beschichtungszusammensetzung,
 - Aufbringen der Zwischenschicht-Beschichtungszusammensetzung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht
- 15

und

- Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen Zwischenschicht-Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer zweiten Zwischenschicht.

20 Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Verfahren zusätzlich folgende Schritte enthält

- Bereitstellen oder Herstellen einer Schutzschicht-Beschichtungszusammensetzung,
- Aufbringen der Schutzschicht-Beschichtungszusammensetzung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht

und

- Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen Schutzschicht-Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Schutzschicht.

Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, wobei das Verfahren zusätzlich folgende Schritte enthält

- Bereitstellen oder Herstellen einer Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung, wobei diese Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung zumindest eine organosiloxangruppenhaltige Verbindung oder ein Wachs umfasst,
- Aufbringen der Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht oder auf die zweite Zwischenschicht,
- Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Trennschicht, welche dehäktiv ausgebildet ist gegenüber Klebstoffen.

Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen und Kombinationen für eine in einem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Beschichtungszusammensetzung gelten die für die erfindungsgemäße wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vorstehend angegebenen Erläuterungen entsprechend (gegebenenfalls sinngemäß), und umgekehrt.

Der Begriff „Beschichtungszusammensetzung“ bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung und übereinstimmend mit dem allgemeinen Verständnis auf dem Gebiet der Papiertechnologie Anstrichmittel, enthaltend oder bestehend aus Pigmenten bzw. Matrix-Pigmenten, Bindemitteln und Additiven, die auf die Papieroberfläche oder auf bereits auf Papieroberflächen aufgetragene Schichten mit speziellen Streichvorrichtungen zur Oberflächenveredelung oder -modifizierung des Papiers aufgetragen („gestrichen“) werden. Auf diese Weise hergestellte Papiere werden als „gestrichene Papiere“ bezeichnet und zeichnen sich z.B. durch eine bessere Haptik aus. Der Begriff „Beschichtungszusammensetzung“ ist somit der Oberbegriff für alle streichfähigen Beschichtungsmassen, Zubereitungen und/oder Lösungen in der Papierindustrie zur Behandlung, Modifizierung oder Veredelung einer Papieroberfläche.

Zum Auftragen der Beschichtungszusammensetzung auf ein Trägersubstrat oder eine Zwischenschicht kennt der Fachmann verschiedene Techniken des Streichens, beispielsweise: Bladestreichen, Streichen mit Filmpresse, Gussstreichen, Vorhangstreichen („Curtain Coating“), Rakelstreichen, Luftbürstenstreichen oder Sprühstreichen. Alle diese bekannten vorgenannten Techniken des Streichens sind geeignet um die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen auf ein Substrat, vorzugsweise ein Papier welches ein oder mehrere Vorstriche bzw. Zwischenstriche umfasst oder welches auch keinen Vorstrich bzw. Zwischenstrich umfasst, aufzutragen.

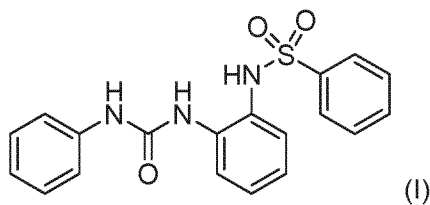
Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Verwendung von kalziniertem Aluminiumsilikat in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, wobei das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial neben der Zwischenschicht folgende Komponenten umfasst oder daraus besteht

- einem Substrat, wobei das Substrat eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegend angeordneten Rückseite aufweist

und

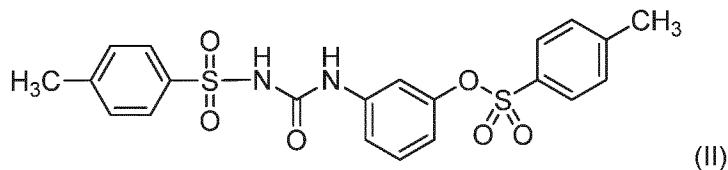
- eine vorderseitig des bahnförmigen Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farentwickler enthält, wobei der Farentwickler

a) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (I) ist



oder

b) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



oder

c) eine Mischung umfassend die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung der Formel (II) ist,

- 5 und wobei die Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnet ist und wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 50 bis 90 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise mehrere der vorstehend als bevorzugt bezeichneten Aspekte gleichzeitig verwirklicht; insbesondere bevorzugt sind die sich aus den beigefügten Ansprüchen ergebenden Kombinationen solcher Aspekte und der entsprechenden Merkmale.

Die beigefügten Figuren 1, 2 und 3 sind zeichnerische Wiedergaben (Reinzeichnungen) maschinell erstellter Originalspektren.

- 15 Figur 1 zeigt einen Vergleich von IR-Spektren im Wellenzahlenbereich von ca. 4000 bis 2000 cm^{-1} der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das IR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Im unteren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das IR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C.
- 20

- Figur 2 zeigt einen Vergleich von IR-Spektren im Wellenzahlenbereich von ca. 2400 bis 400 cm^{-1} der zwei kristallinen Formen der Verbindung der Formel (I). Im oberen Teil abgebildet und mit a) bezeichnet ist das IR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von 175 °C. Im unteren
- 25

ren Teil abgebildet und mit b) bezeichnet ist das IR-Spektrum der erfindungsgemäß verwendeten kristallinen Form der Verbindung der Formel (I) mit einem Schmelzpunkt von ca. 158 °C.

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

10 Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

Beispiel 1:

Als bahnförmiges Substrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe von, bezogen auf den Gesamt-
15 feststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, mit einem Massenanteil von 0,8 % AKD-Leim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 64 g/m² hergestellt.

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

Auf der Vorderseite wird eine Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m² unter Nutzung eines Streichmessers aufgebracht, die folgende Zusammensetzung umfasst in prozentualen Masseanteilen:

83 % kalziniertes Aluminiumsilikat als Pigment,

12 % Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel,

2,5 % Stärke als Cobinder und

2,5 % weitere Hilfsstoffe (Biozid 0,05 %, Dispergiermittel 0,35 %, Methylcellulose 0,2 %, Verdicker 0,2 %).

- 5 Auf diese kalziniertes Aluminiumsilikat enthaltende Zwischenschicht wird mithilfe einer Rollraket-Streicheinrichtung eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 3,2 g/m² aufgetragen. Die dazu verwendete wässrige Streichmasse enthält die folgenden Komponenten nach der in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezeptur:

10 Tabelle 1:

Angaben in Massenanteilen [%] (atro), bezogen auf die Gesamtmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht		
Farbstoffvorläufer	3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran (ODB-2)	9
Farbentwickler	N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff (Pergafast 201 (BASF))	20
Sensibilisator	Benzyl 2-naphthyl ether (BNE)	16
Bindemittel	Polyvinylalkohol-co-ethylen Copolymer (EVOH)	15
Cobinder	Acrylat-Copolymere	10
	Methylcellulose	2
Pigment	Talk (plättchenförmig mit einem Aspektverhältnis von 25)	16
		88

Weitere nicht prozentual und bezogen auf die Gesamtmasse in Massenanteilen [%] (atro) angegebene Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind unter anderem Dispergiermittel, Entschäumer, optische Aufheller, Verdicker, Wachse und Vernetzer.

- 15 Nach der Auftragung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wird diese getrocknet und geglättet, wobei hier ein Wert von 500 Bekk/Sek nach DIN 53107:2016-05 (Titel: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Glätte nach Bekk) für die vorderseitige Oberflächenglätte gemessen wird.

- 20 Das hergestellte bahnförmige Substrat mit Zwischenschicht und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht wird vorderseitig (auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht) mit einem Rasterwalzen-Auftragswerk mit einem radikalisch härtenden Standard-UV-

Silikonsystem beschichtet. Das dazu verwendete lösungsmittelfreie Evonik-Standard-Silikonsystem enthält eine in Tabelle 2 wiedergegebene Rezeptur. Der Silikonantrag beträgt dabei ca. 1,2 g/m².

5 Tabelle 2:

RC-711 Silikon-acrylat	25 Massenanteile
RC-902 Silikon-acrylat	50 Massenanteile
RC-1772 Silikon-acrylat (Gemisch mit Mattierungsmittel)	25 Massenanteile
TEGO Photoinitiator A-18	2 Massenanteile

Die so erhaltene Trennmittel aufweisende Beaufschlagung wird mit einer UV-Lampe (80 W/cm) unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff ausgehärtet.

10 Es wird ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial erhalten, bei dem sich die organosiloxangruppenhaltige Verbindungen aufweisende Trennschicht nicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht löst. Auch nach einer Lagerung von 30 Tagen lässt sich die Trennmittel aufweisende Trennschicht nicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht lösen. Das hergestellte Aufzeichnungsmaterial weist eine gute Sensitivität auf.

15 Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass die als Farentwickler statt N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff (Pergafast 201 (BASF)) die Verbindung N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzolsulfonamid (NKK) mit einem Schmelzpunkt von 178 °C verwendet wurde.

20 Beispiel 3:

Auf die Rückseite des Substrats der in Beispiel 1 hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wurde durch Auftragen eines Polyacrylharzklebers eine Klebstoffschicht hergestellt.

25 Das Substrat wurde anschließend aufgerollt, sodass die Klebstoffschicht auf der ein organosiloxangruppenhaltige Verbindungen aufweisende Trennschicht liegt. Auch nach einer Lagerung von 30 Tagen lassen sich einzelne Lagen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials abrollen, ohne dass sich die Trennmittel aufweisende Trennschicht von der

wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht löst oder dass Rückstände der Klebstoffschicht auf der ein Trennmittel aufweisenden Trennschicht verbleiben.

Beispiel 4:

Auf die Rückseite des Substrats der in Beispiel 2 hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wurde durch Auftragen eines Polyacrylharzklebers eine Klebstoffschicht hergestellt.

Das bahnförmige Substrat wurde anschließend aufgerollt, sodass die Klebstoffschicht auf der ein organosiloxangruppenhaltige Verbindungen aufweisende Trennschicht liegt. Auch nach einer Lagerung von 30 Tagen lassen sich einzelne Lagen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials abrollen, ohne dass sich die Trennmittel aufweisende Trennschicht von der wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht löst oder dass Rückstände der Klebstoffschicht auf der ein Trennmittel aufweisenden Trennschicht verbleiben.

Vergleichsbeispiel 1:

Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass als Pigment in der Zwischenschicht Hohlkörperpigmente (Partikelgröße: 1,5 µm) statt des kalzinierten Aluminiumsilikats verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 2:

Beispiel 3 wurde wiederholt, außer dass als Pigment in der Zwischenschicht Hohlkörperpigmente (Partikelgröße: 1,5 µm) statt des kalzinierten Aluminiumsilikats verwendet wurde.

Von den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien aus den Beispielen 1 und 2 sowie aus Vergleichsbeispiel 2 wurde die Tageslichtbeständigkeit bestimmt. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus Beispiels 1 zeigt eine Verbesserung der Stabilität von etwa 3 % (Stabilität des Bildes und des Kontrastes) gegenüber dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial aus Vergleichsbeispiel 1 und das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus Beispiels 2 zeigt eine Verbesserung der Stabilität von etwa 7 % (Stabilität des Bildes und des Kontrastes) gegenüber dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial aus Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Figuren 4 und 5 wiedergegeben.

Bestimmung der Beständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien bei Tageslicht:

Von den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien aus den Beispielen 1 und 2 sowie aus Vergleichsbeispiel 2 wurde die Tageslichtbeständigkeit bestimmt.

- 5 Zur messtechnischen Erfassung der Tageslichtbeständigkeit eines Thermoausdrucks auf den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 und des Vergleichsbeispiels 1 wurden jeweils auf den zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien schwarz/weiß-kariert gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät des Typs Atlantek Model 400 „Thermal Response Test System“ der Firma
10 Global Media Instruments, LLC (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit einer Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm² zum Einsatz kam.

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

- Ein Thermoprobeausdruck für 24 Stunden mit einer Tageslichtlampe mit einer Energiemenge von 21.600 kJ/m² bestrahlt. Nach 24 Stunden wurde der Thermopapierausdruck
20 entnommen und es wurde erneut an je drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen des Thermoprobeausdrucks eine Bestimmung der Druckdichte mithilfe eines Densitometers TECHKON SpectroDens Advanced – Spektral-Densitometer durchgeführt. Aus den jeweiligen Messwerten schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen wurde jeweils der Mittelwert gebildet.

- 25 Die Beständigkeit des Druckbildes in % entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte der gefärbten Flächen vor und nach der Lagerung unter der Tageslichtlampe multipliziert mit 100.

- Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus Beispiels 1 zeigt eine Verbesserung der Stabilität von etwa 3 % (Stabilität des Bildes und des Kontrastes) gegenüber dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial aus Vergleichsbeispiel 1 und das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus Beispiels 2 zeigt eine Verbesserung der Stabilität von
30

etwa 7 % (Stabilität des Bildes und des Kontrastes) gegenüber dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial aus Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Figuren 4 und 5 wiedergegeben.

Bestimmung der Beständigkeit von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien (bei 90 °C für eine Stunde):

5

Zur messtechnischen Erfassung der Beständigkeit eines Thermoausdrucks auf den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 und des Vergleichsbeispiels 1 wurden jeweils auf den zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien schwarz/weiß-kariert gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem
10 Gerät des Typs Atlantek Model 400 „Thermal Response Test System“ der Firma Global Media Instruments, LLC (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit einer Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm² zum Einsatz kam.

Nach der Erstellung des schwarz/weiß-karierten Thermoprobeausdruckes wurde nach einer Ruhezeit von mehr als 5 Minuten an jeweils drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen des Thermoprobeausdruckes eine Bestimmung der Druckdichte mithilfe 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.
15

Ein Thermoprobeausdruck wurde bei 90 °C in einen Klimaschrank gehängt. Nach einer Stunde wurde der Thermopapierausdruck entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt und es wurde erneut an je drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen des Thermoprobeausdruckes eine Bestimmung der Druckdichte mithilfe eines Densitometers TECHKON SpectroDens Advanced – Spektral-Densitometer durchgeführt. Aus den jeweiligen Messwerten schwarz gefärbten Flächen und der ungefärbten Flächen
20 wurde jeweils der Mittelwert gebildet.
25

Die Beständigkeit des Druckbildes in % entspricht dem Quotienten aus dem gebildeten Mittelwert der Druckdichte der gefärbten Flächen vor und nach der Lagerung im Klimaschrank multipliziert mit 100.

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus Beispiels 1 zeigt eine Verbesserung
30 der Bildstabilität von etwa 1 % gegenüber dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmate-

rial aus Vergleichsbeispiel 1 und das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial aus Beispiels 2 zeigt eine Verbesserung der Hintergrund-Stabilität von etwa 7 % (Stabilität des Kontrastes) gegenüber dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial aus Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in den Figuren 6 und 7 wiedergegeben.

- 5 Im Vergleich mit den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien aus Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 zeigt das Aufzeichnungsmaterial aus Beispiel 2 keinerlei Hintergrundvergrauung. Das Hintergrundbild bleibt absolut weiß.

Bestimmung der dynamischen Druckdichte:

- 10 Zur messtechnischen Erfassung der dynamischen Druckdichte eines Thermoausdrucks auf den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 und des Vergleichsbeispiels 1 wurden jeweils auf den zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zehn Rechtecke mit jeweils unterschiedlichen Energieeinträgen gedruckt. Die Thermoprobeausdrucke wurden mit einem Gerät des Typs Atlantek Model 400 „Thermal Response Test System“ der Firma Global Media Instruments, LLC (USA) erstellt. Dabei kam ein Thermokopf mit einer Auflösung von 300 dpi und bei 15 einer Energie pro Flächeneinheit von 3,22, 4,62, 6,07, 7,49, 8,88, 10,32, 11,74, 13,17, 14,57 und 16,00 mJ/mm² zum Einsatz.

- Nach der Erstellung des Thermoprobeausdruckes wurde nach einer Ruhezeit von mehr als 5 Minuten an jeweils drei Stellen von jeder der schwarz gefärbten Flächen des Thermoprobeausdruckes eine Bestimmung der Druckdichte mithilfe eines Densitometers TECHKON SpectroDens Advanced – Spektral-Densitometer durchgeführt. Aus den jeweiligen Messwerten der schwarz gefärbten Flächen wurde jeweils der Mittelwert gebildet.
- 20

- Von den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien aus den Beispielen 1 und 2 sowie aus Vergleichsbeispiel 2 wurde die dynamische Druckdichte bestimmt. Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien aus den Beispielen 1 und 2 zeigen bei höheren Energien (ab ca. 7 mJ/mm²) eine höhere Druckdichte (Sensibilität) als das Material aus Vergleichsbeispiel 2. Zudem zeigen die Materialien eine höhere maximale Druckdichte (Dmax) und eine höhere Druckdichte bei höheren Energien (16 mJ/mm²). Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 und in Figur 8 wiedergegeben.
- 25

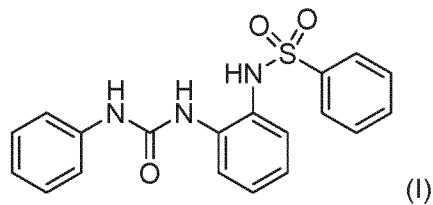
Tabelle 3:

	3,22	4,62	6,07	7,49	8,88	10,32	11,74	13,17	14,57	16,00
	(mJ/ mm ²)	(mJ/ mm ²)	(mJ/ mm ²)	(mJ/ mm ²)	(mJ/ mm ²)	(mJ/m m ²)	(mJ/m m ²)	(mJ/m m ²)	(mJ/m m ²)	(mJ/m m ²)
Beispiel 1	0,06	0,19	0,70	1,14	1,39	1,47	1,50	1,44	1,38	1,31
Beispiel 2	0,06	0,16	0,64	1,09	1,38	1,46	1,45	1,44	1,41	1,38
Vergleichsbei- spiel 1	0,07	0,19	0,66	1,06	1,32	1,42	1,44	1,40	1,35	1,28

Ansprüche:

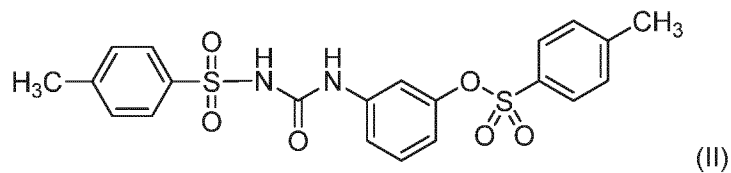
1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend oder bestehend aus
- einem Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- 5
- einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farentwickler enthält, wobei der Farentwickler

- 10 a) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (I) ist



oder

- b) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



- 15 oder

- c) eine Mischung umfassend die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung der Formel (II) ist

und

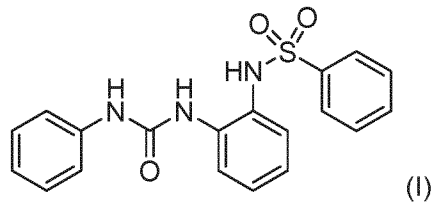
- 5 - einer zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordneten Zwischenschicht, umfassend kalziniertes Aluminiumsilikat, wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 50 bis 90 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (I) in einer kristallinen Form vorliegt, die im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ aufweist.
- 10 3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei das kalzinierte Aluminiumsilikat in der Zwischenschicht plättchenförmig ausgebildet ist.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, wobei das plättchenförmige, kalzinierte Aluminiumsilikat ein Aspektverhältnis von 3 bis 100 aufweist, vorzugsweise von 5 bis 95 aufweist, insbesondere bevorzugt von 10 bis 90 aufweist.
- 15 5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei als Farbtentwickler eine Verbindung der Formel (II) vorliegt und die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht oder das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial keine Verbindung der Formel (I) umfasst.
- 20 6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als Farbtentwickler eine Verbindung der Formel (I) vorliegt und die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht oder das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial keine Verbindung der Formel (II) umfasst.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Sensibilisator enthält.
- 25 8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Sensibilisator enthält und der Sensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-cresol, 2,2'-Bis(4-methoxyphenoxy)diethylether, 4,4'-Dia-

- llyloxydiphenylsulfon, 4-Acetylacetophenon, 4-Benzybiphenyl, Acetoessigsäureanilide, Benzyl-2-naphthylether, Benzyl-naphthylether, Benzyl-4-(benzyloxy)benzoat, Benzylparaben, Bis(4-chlorbenzyl)oxalatester, Bis(4-methoxyphenyl)ether, Dibenzylloxalat, Dibenzylterephthalat, Dimethylterephthalat, Dimethylsulfon, Diphenyldipat, Diphenylsulfon, Ethylenbisstearinsäureamid, Fettsäureanilide, m-Terphenyl, N-Hydroxymethylstearinsäureamid, N-Methylolstearamid, N-Stearylharnstoff, N-Stearylstearinsäureamid, N-(2-Hydroxyethyl)octadecansäureamid, N-(Hydroxymethyl)octadecansäureamid, p-Benzylbiphenyl, Phenylbenzolsulfonatester, Salicylsäureanilid, Stearamid, Ethylenglycol-m-tolyl-ether und α,α' -Diphenoxyxilen.
- 5
- 10 9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Sensibilisator enthält und der Sensibilisator 1,2-Diphenoxyethan oder Benzylnaphthylether ist.
10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine nach DIN
- 15 53107:2016-05 bestimmte Bekk-Glätte von 100 bis 1200 Sekunden aufweist, vorzugsweise von 150 bis 1100 Sekunden aufweist.
11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht im Bereich von 4,0 bis 15,0 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 6,0 bis 12,0 g/m² liegt, besonders
- 20 bevorzugt im Bereich von 7,0 bis 10 g/m² liegt und die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Bereich von 1,5 bis 6 g/m² liegt, vorzugsweise im Bereich von 2,0 bis 5,5 g/m² liegt, besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,8 g/m² liegt.
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 60 bis 90 % beträgt, bevorzugt 70 bis 88 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.
- 25
13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Massenanteil des kalzinierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 65 bis 75 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in
- 30 der Zwischenschicht.

14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Zwischenschicht zudem ein oder mehrere Bestandteil(e) enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bioziden, Bindemitteln, Dispergiermitteln, Trennmitteln, Entschäumern, Verdickern und optischen Aufhellern.
- 5 15. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Zwischenschicht ein oder mehrere Dispergiermittel enthält.
16. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 15, wobei das Dispergiermittel ein Natrium-Polyacrylat-Homopolymer ist.
- 10 17. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Zwischenschicht ein Styrol-Butadien-Latex, Stärke und Methylcellulose enthält.
18. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Substrat Papier, synthetisches Papier, Karton, Pappe oder Kunststoffolie ist oder umfasst.
- 15 19. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zudem ein oder mehrere Bestandteil(e) enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bindemitteln, Sensibilisatoren, Pigmenten, Dispergiermitteln, Antioxidationsmitteln, Trennmitteln, Entschäumern, Lichtstabilisatoren und optischen Aufhellern.
- 20 20. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollständig oder teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt ist.
21. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei auf der der Vorderseite des Substrats abgewandten Rückseite des Substrats eine Klebstoffschicht angeordnet ist.
- 25 22. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei auf der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eine Trennschicht angeordnet ist, welche dehäsiv ausgebildet ist gegenüber Klebstoffschichten.

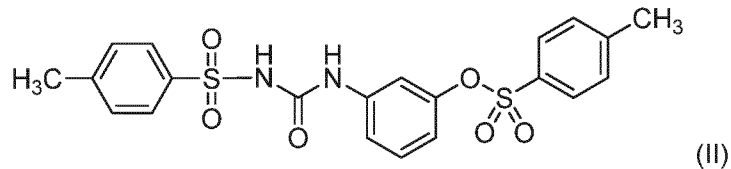
23. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 22, wobei Trennschicht zumindest eine organosiloxangruppenhaltige Verbindung oder ein Wachs enthält.
24. Produkte, vorzugsweise Eintrittskarten, Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszüge, Selbstklebeetikett, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier, Sicherheitspapier oder Barcode-Etiketten, umfassend wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 23.
25. Verwendung wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 23 als Barcode-Etikett, selbstklebendes Ticket, selbstklebende Eintrittskarte, selbstklebenden Kaufbeleg, selbstklebendes Etikett, selbstklebende Eintrittskarte, Eintrittskarte, Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszug, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier oder Sicherheitspapier.
26. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, vorzugsweise nach einem der Ansprüche 1 bis 23, umfassend die folgenden Schritte
- Bereitstellen oder Herstellen eines Substrats, umfassend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegend angeordnete Rückseite,
 - Bereitstellen oder Herstellen einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung kalziniertes Aluminiumsilikat umfasst,
 - Aufbringen der ersten Beschichtungszusammensetzung auf die Vorderseite des Substrats,
 - Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen ersten Beschichtungszusammensetzung, sodass mindestens eine Zwischenschicht ausgebildet wird,
 - Bereitstellen oder Herstellen einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei die zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farbentwickler enthält, wobei der Farbentwickler

a) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (I) ist



oder

b) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



oder

c) eine Mischung umfassend die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung der Formel (II) ist

- Aufbringen der zweiten Beschichtungszusammensetzung auf die mindestens eine Zwischenschicht,
- Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen zweiten Beschichtungszusammensetzung, sodass eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ausgebildet wird.

27. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, vorzugsweise nach einem der Ansprüche 21 bis 23, umfassend die folgenden Schritte

- Bereitstellen oder Herstellen eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei das Herstellen vorzugsweise nach dem Verfahren gemäß Anspruch 26 erfolgt,
- Bereitstellen oder Herstellen einer Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung, wobei diese Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung zumindest eine organosiloxangruppenhaltige Verbindung oder ein Wachs umfasst,
- Aufbringen der Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht oder auf die zweite Zwischenschicht,

- Trocknen und/oder Vernetzen der aufgetragenen Trennschicht-Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Trennschicht, welche dehävis ausgebildet ist gegenüber Klebstoffen.

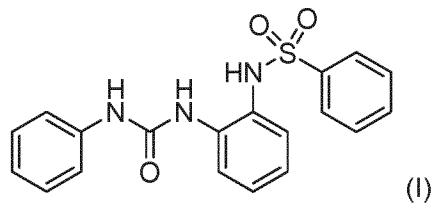
28. Verwendung von kalziniertem Aluminiumsilikat in einer Zwischenschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, wobei das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial neben der Zwischenschicht folgende Komponenten umfasst oder daraus besteht

- einem Substrat, wobei das Substrat eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegend angeordneten Rückseite aufweist

und

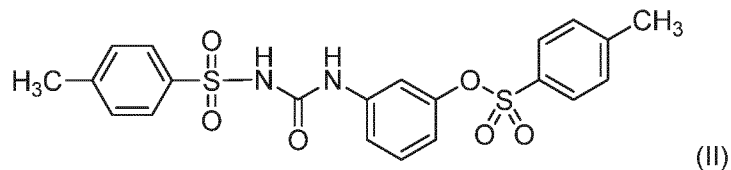
- eine vorderseitig des bahnförmigen Substrats angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen Farhentwickler enthält, wobei der Farhentwickler

a) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (I) ist



oder

b) eine Verbindung der nachfolgend abgebildeten Formel (II) ist



oder

c) eine Mischung umfassend die Verbindung der Formel (I) und die Verbindung der Formel (II) ist,

5 und wobei die Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnet ist und wobei der Massenanteil des kalzierten Aluminiumsilikats in der Zwischenschicht 65 bis 75 % beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffanteile in der Zwischenschicht.

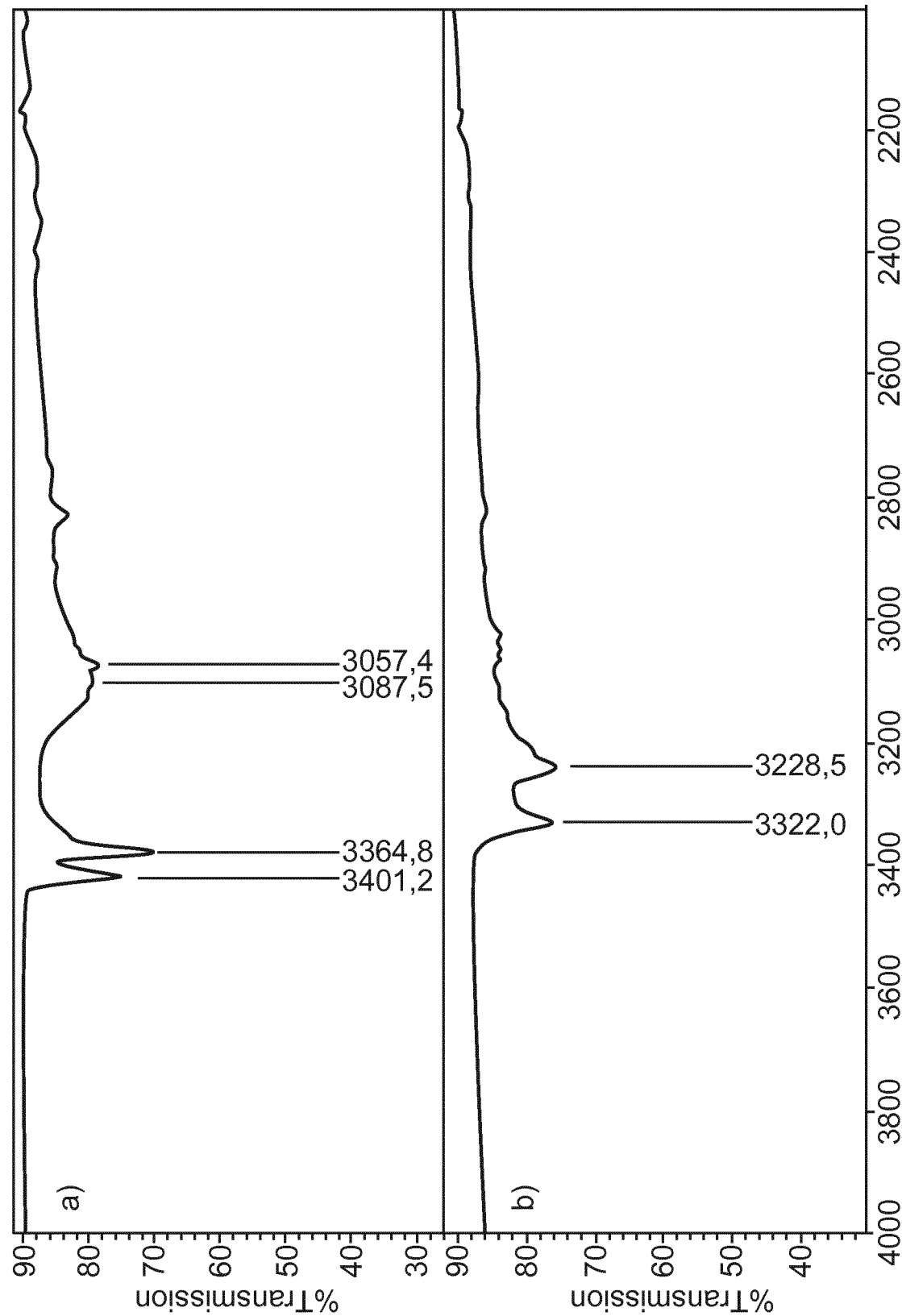


Fig. 1

Wellenzahlen (cm-1)

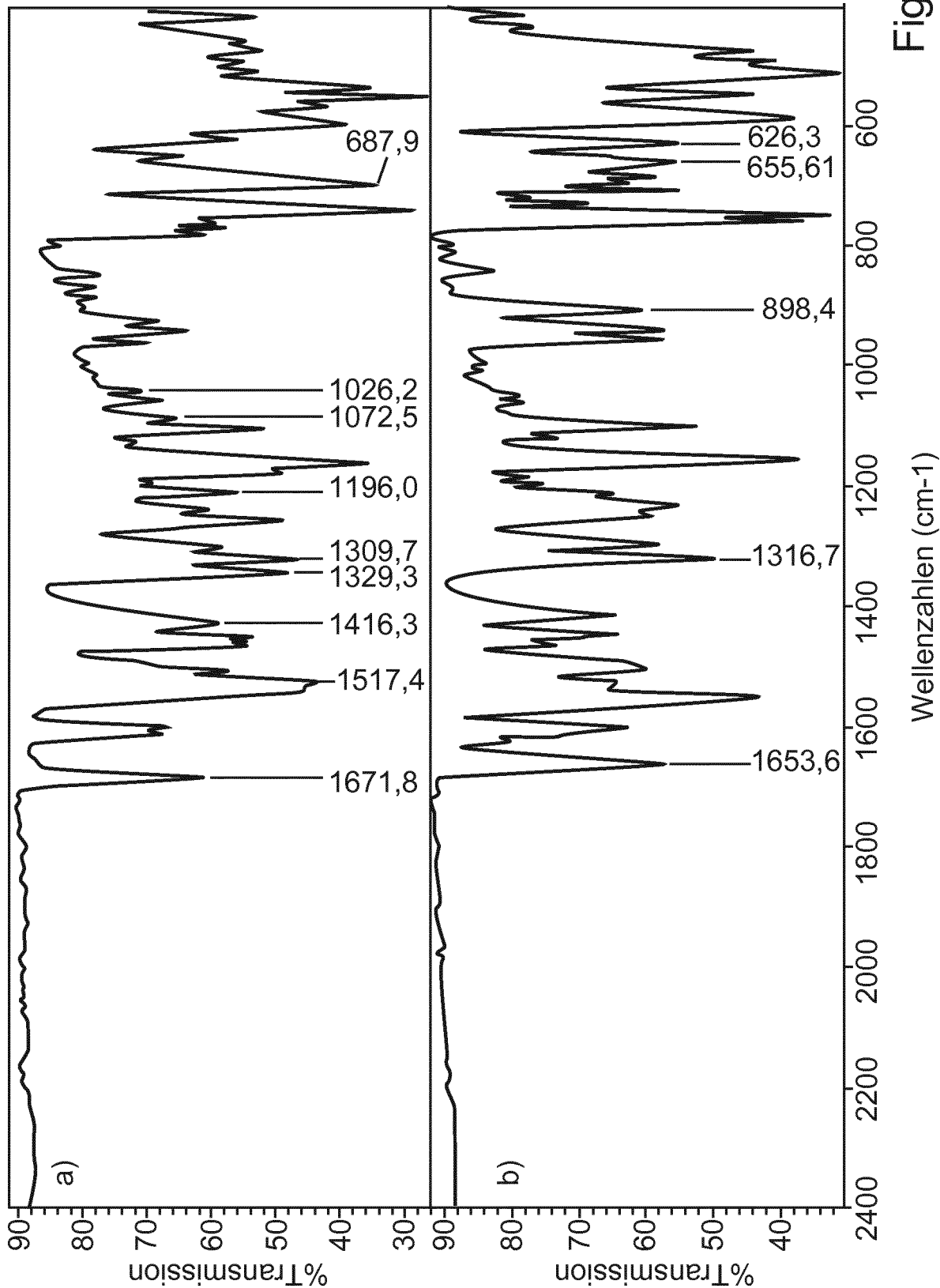


Fig. 2

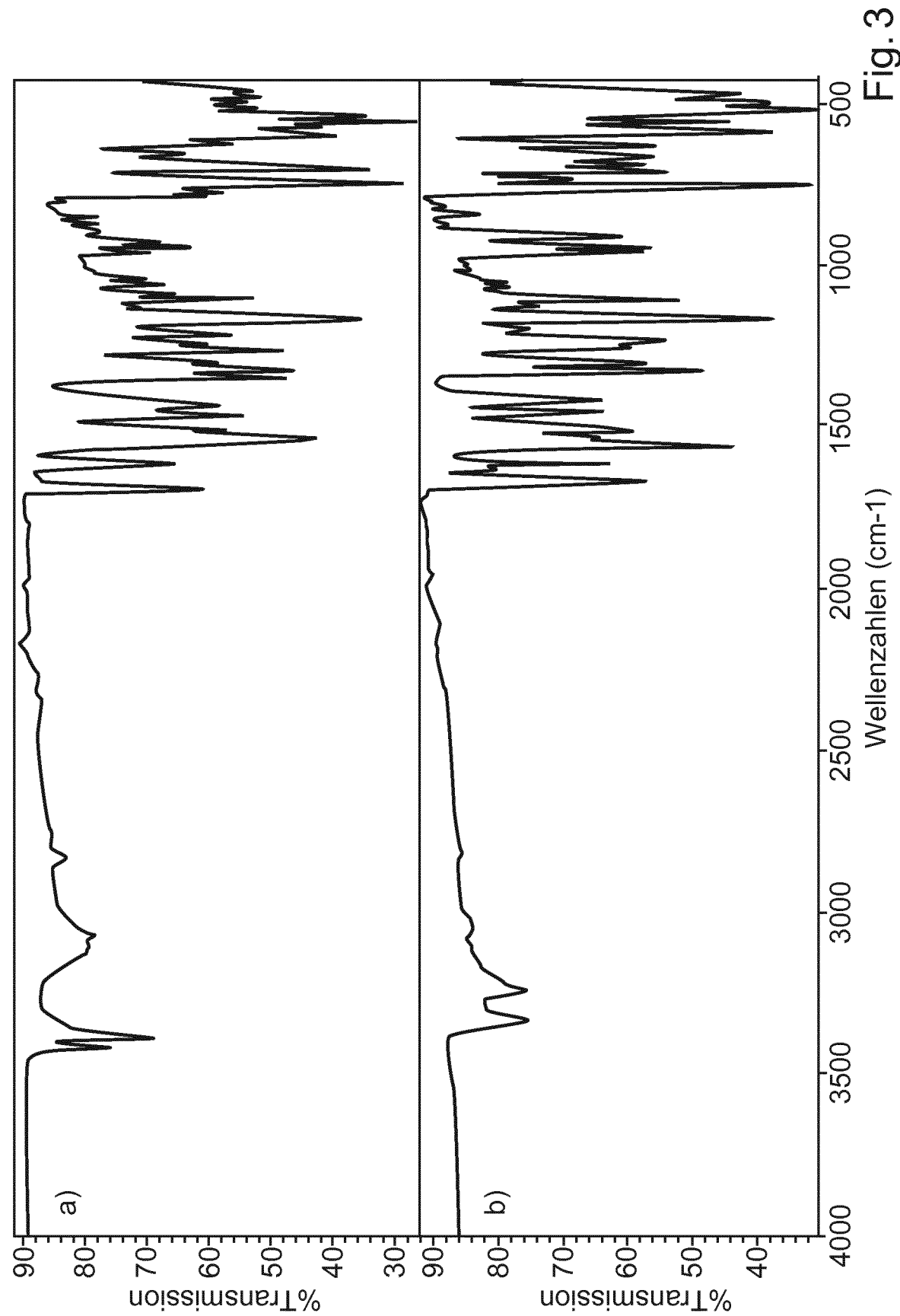
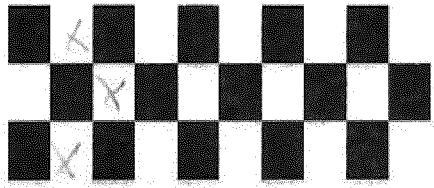
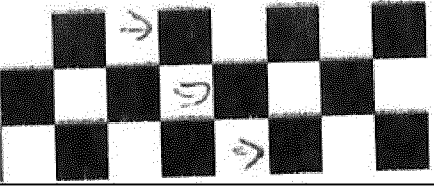
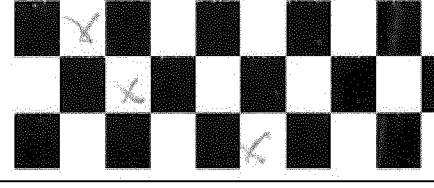
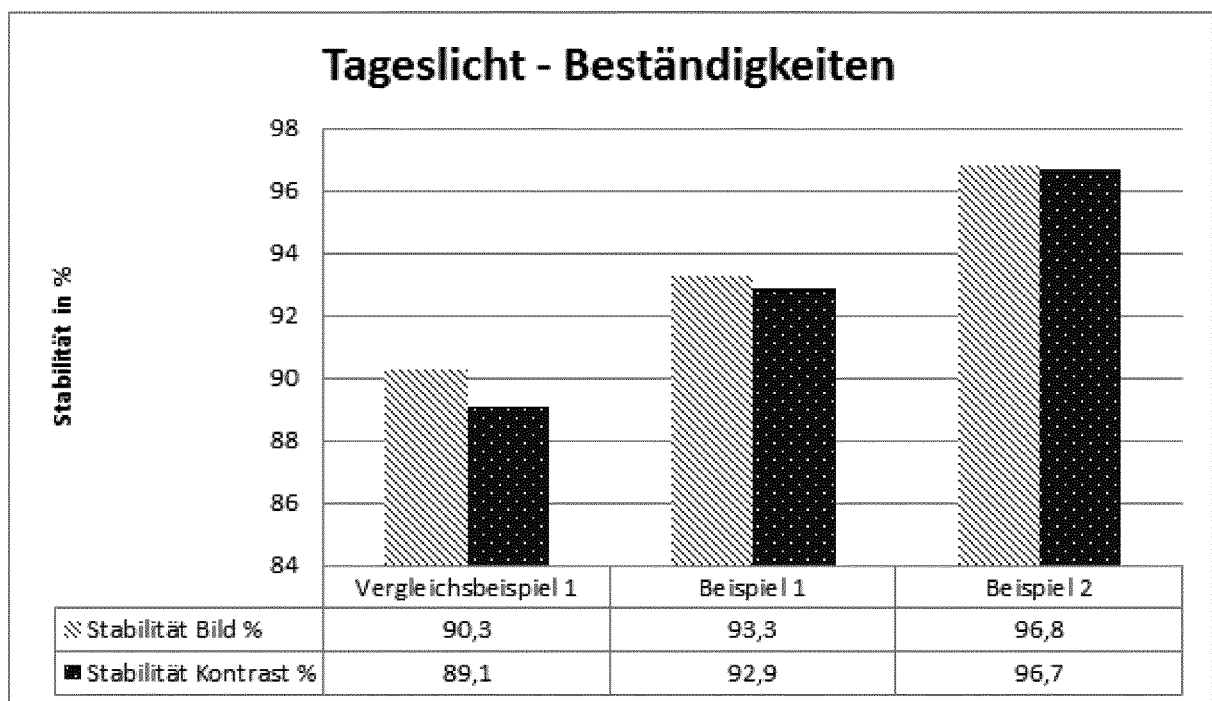


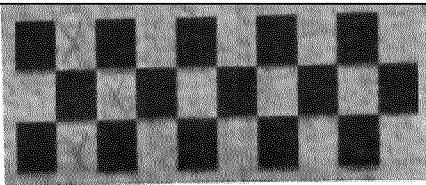
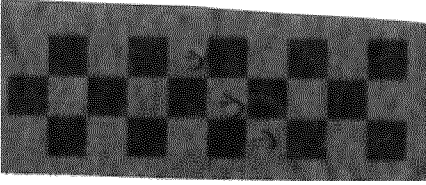
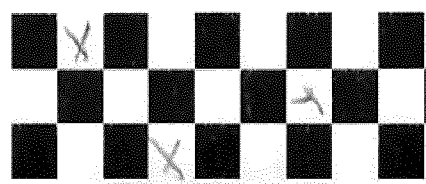
Fig. 3

	Tageslicht-Beständigkeit
Vergleichsbeispiel 1	
Beispiel 1	
Beispiel 2	

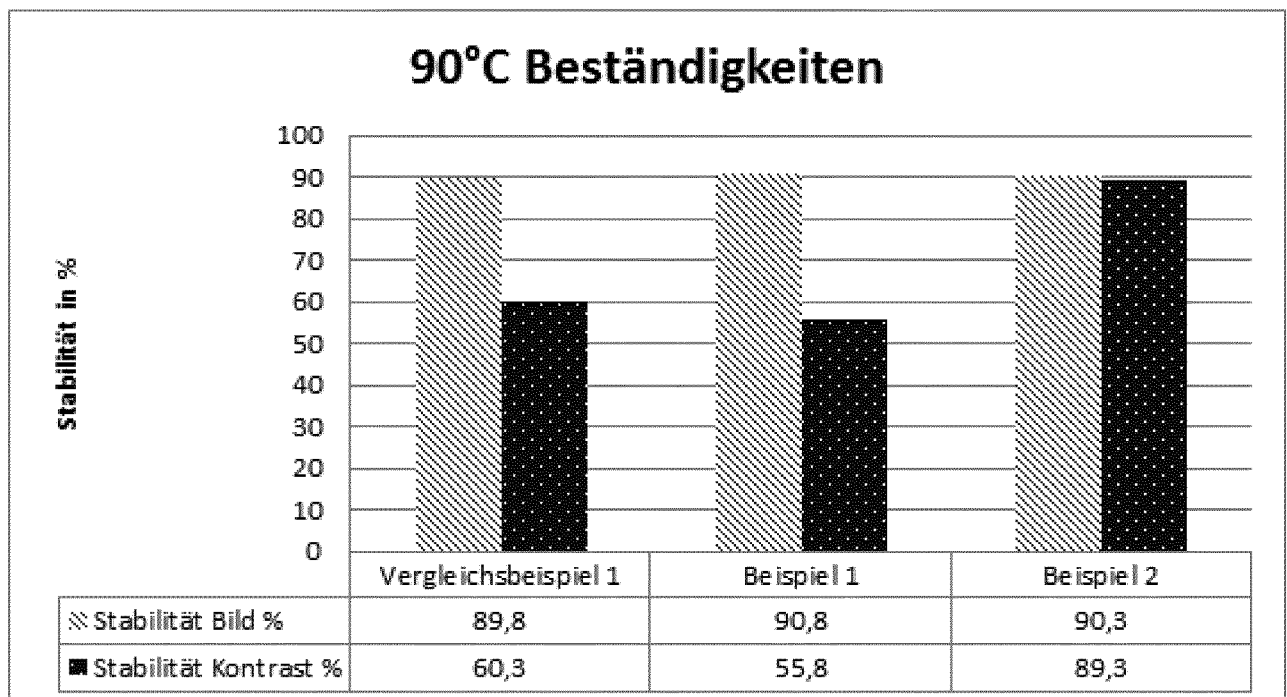
Figur 4



Figur 5

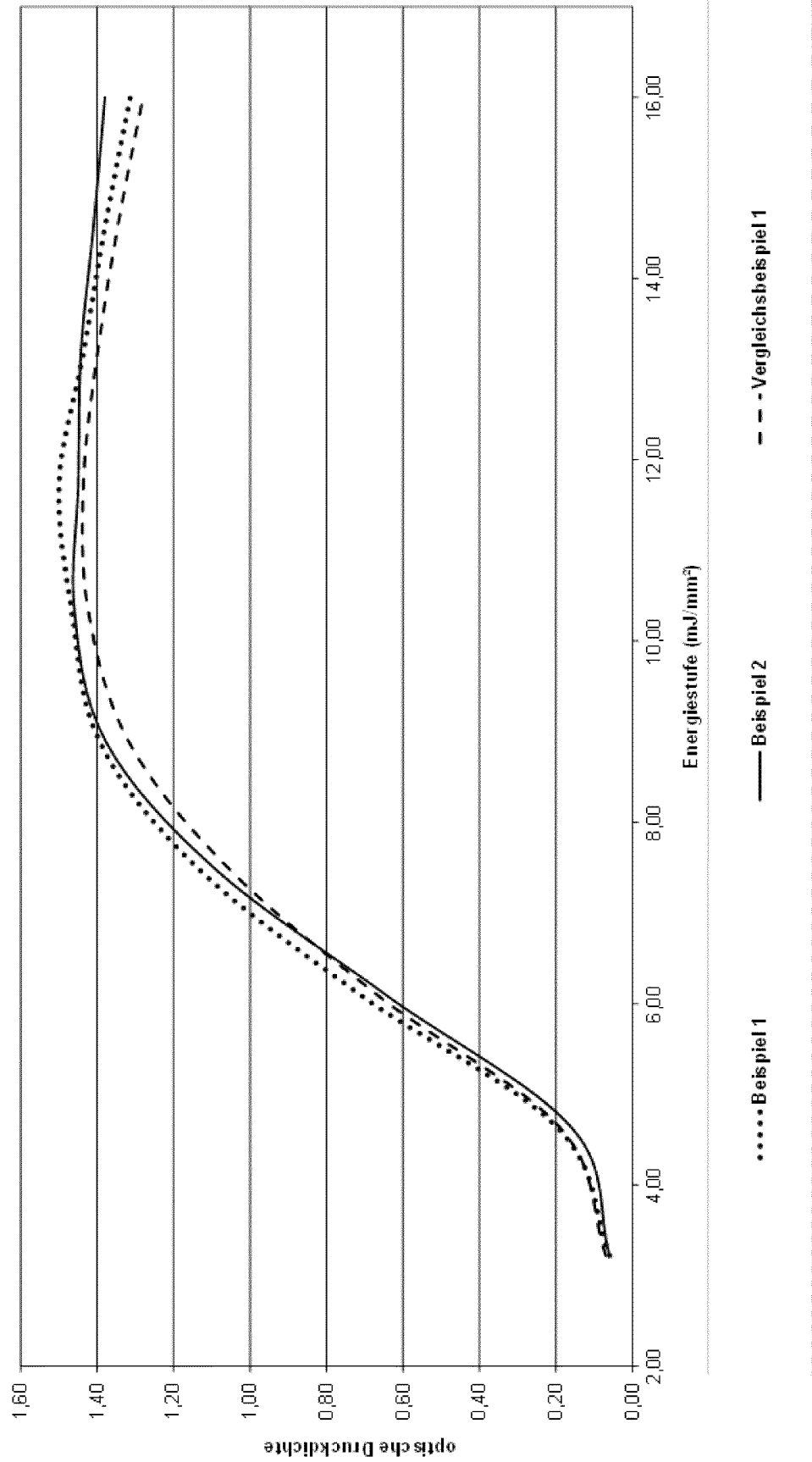
	90°C-Beständigkeit
Vergleichsbeispiel 1	
Beispiel 1	
Beispiel 2	

Figur 6

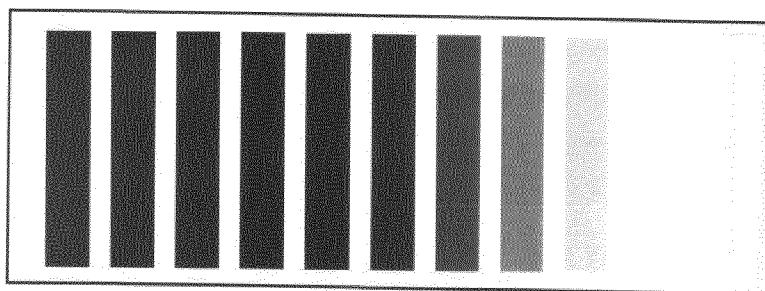


Figur 7

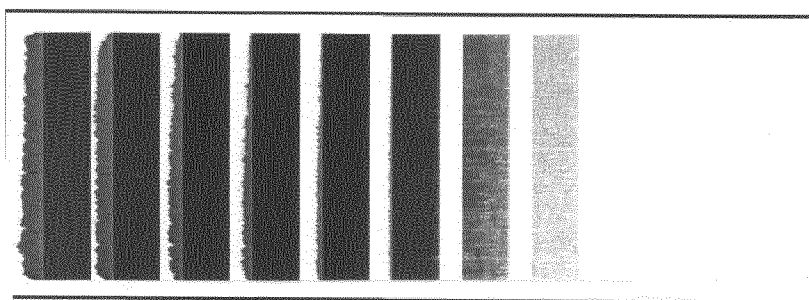
Dynamische Druckdichte
Technik SpectroDens Advanc



Figur 8



Figur 9



Figur 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/052349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B41M 5/333**(2006.01)i; **B41M 5/323**(2006.01)i; **B41M 5/42**(2006.01)i; **B41M 5/327**(2006.01)n; **B41M 5/44**(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 102014107567 B3 (KOEHLER SE AUGUST PAPIERFABRIK [DE]) 05 November 2015 (2015-11-05)	1,3,4,6-16,18-28
A	paragraphs [0001] - [0078]	2,5,17
X	EP 1925459 A2 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE]) 28 May 2008 (2008-05-28)	26
Y	paragraphs [0001] - [0055]	1,3-5,7-16,18-25,27,28
A		2,6,17
X	DE 102004004204 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER BIELEFE [DE]) 11 August 2005 (2005-08-11)	26
Y	cited in the application	
A	paragraphs [0001] - [0074]	1,3-5,7-16,18-25,27,28
		2,6,17
X	EP 2765007 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE [DE]) 13 August 2014 (2014-08-13)	26
Y	paragraphs [0002] - [0075]	1,3-5,7-16,18-25,27,28
A		2,6,17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 2019

Date of mailing of the international search report

26 April 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Patosuo, Susanna

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/052349**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1832434 A1 (OJI PAPER CO [JP]) 12 September 2007 (2007-09-12) paragraphs [0067] - [0070], [0076] - [0081], [0154]	1,3-16,18-28
Y	EP 1800888 A1 (JUJO PAPER CO LTD [JP]) 27 June 2007 (2007-06-27) paragraphs [0037] - [0041], [0056]	1,3-16,18-28
X A	EP 1738920 A1 (OJI PAPER CO [JP]) 03 January 2007 (2007-01-03) paragraphs [0003] - [0006], [0085] - [0130], [0141]	1,3-5,7-16,18-26,28 2,6,17,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/052349

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
DE	102014107567	B3	05 November 2015	CN	106536209 A	22 March 2017
				DE	102014107567 B3	05 November 2015
				EP	3148816 A1	05 April 2017
				JP	2017521282 A	03 August 2017
				KR	20170010798 A	01 February 2017
				US	2017190199 A1	06 July 2017
				WO	2015181291 A1	03 December 2015
EP	1925459	A2	28 May 2008	DE	102006056003 A1	29 May 2008
				EP	1925459 A2	28 May 2008
DE	102004004204	A1	11 August 2005	NONE		
EP	2765007	A1	13 August 2014	NONE		
EP	1832434	A1	12 September 2007	CN	101090831 A	19 December 2007
				EP	1832434 A1	12 September 2007
				JP	4797992 B2	19 October 2011
				JP	WO2006070594 A1	12 June 2008
				US	2007270309 A1	22 November 2007
				WO	2006070594 A1	06 July 2006
EP	1800888	A1	27 June 2007	EP	1800888 A1	27 June 2007
				JP	3971453 B2	05 September 2007
				JP	WO2006035567 A1	15 May 2008
				KR	20070057984 A	07 June 2007
				US	2008076663 A1	27 March 2008
				WO	2006035567 A1	06 April 2006
EP	1738920	A1	03 January 2007	CN	1946566 A	11 April 2007
				EP	1738920 A1	03 January 2007
				JP	4636017 B2	23 February 2011
				JP	WO2005102725 A1	13 March 2008
				US	2007173406 A1	26 July 2007
				WO	2005102725 A1	03 November 2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B41M5/333 B41M5/323 B41M5/42 ADD. B41M5/327 B41M5/44		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B41M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2014 107567 B3 (KOEHLER SE AUGUST PAPIERFABRIK [DE])	1,3,4,
A	5. November 2015 (2015-11-05) Absätze [0001] - [0078]	6-16, 18-28 2,5,17
X	EP 1 925 459 A2 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE]) 28. Mai 2008 (2008-05-28)	26
Y	Absätze [0001] - [0055]	1,3-5, 7-16, 18-25, 27,28 2,6,17
A	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. April 2019		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/04/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Patosuo, Susanna

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2004 004204 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER BIELEFE [DE]) 11. August 2005 (2005-08-11) in der Anmeldung erwähnt	26
Y	Absätze [0001] - [0074]	1,3-5, 7-16, 18-25, 27,28
A	-----	2,6,17
X	EP 2 765 007 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE [DE]) 13. August 2014 (2014-08-13)	26
Y	Absätze [0002] - [0075]	1,3-5, 7-16, 18-25, 27,28
A	-----	2,6,17
Y	EP 1 832 434 A1 (OJI PAPER CO [JP]) 12. September 2007 (2007-09-12) Absätze [0067] - [0070], [0076] - [0081], [0154]	1,3-16, 18-28
Y	EP 1 800 888 A1 (JUJO PAPER CO LTD [JP]) 27. Juni 2007 (2007-06-27) Absätze [0037] - [0041], [0056]	1,3-16, 18-28
X	EP 1 738 920 A1 (OJI PAPER CO [JP]) 3. Januar 2007 (2007-01-03)	1,3-5, 7-16, 18-26,28
A	Absätze [0003] - [0006], [0085] - [0130], [0141] -----	2,6,17, 27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/052349

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102014107567 B3	05-11-2015	CN 106536209 A	22-03-2017
		DE 102014107567 B3	05-11-2015
		EP 3148816 A1	05-04-2017
		JP 2017521282 A	03-08-2017
		KR 20170010798 A	01-02-2017
		US 2017190199 A1	06-07-2017
		WO 2015181291 A1	03-12-2015

EP 1925459 A2	28-05-2008	DE 102006056003 A1	29-05-2008
		EP 1925459 A2	28-05-2008

DE 102004004204 A1	11-08-2005	KEINE	

EP 2765007 A1	13-08-2014	KEINE	

EP 1832434 A1	12-09-2007	CN 101090831 A	19-12-2007
		EP 1832434 A1	12-09-2007
		JP 4797992 B2	19-10-2011
		JP W02006070594 A1	12-06-2008
		US 2007270309 A1	22-11-2007
		WO 2006070594 A1	06-07-2006

EP 1800888 A1	27-06-2007	EP 1800888 A1	27-06-2007
		JP 3971453 B2	05-09-2007
		JP W02006035567 A1	15-05-2008
		KR 20070057984 A	07-06-2007
		US 2008076663 A1	27-03-2008
		WO 2006035567 A1	06-04-2006

EP 1738920 A1	03-01-2007	CN 1946566 A	11-04-2007
		EP 1738920 A1	03-01-2007
		JP 4636017 B2	23-02-2011
		JP W02005102725 A1	13-03-2008
		US 2007173406 A1	26-07-2007
		WO 2005102725 A1	03-11-2005
