



(11) **EP 1 543 984 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**25.02.2009 Patentblatt 2009/09**

(51) Int Cl.:  
**B41M 5/30<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **04027595.0**

(22) Anmeldetag: **19.11.2004**

(54) **Wärmempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur beidseitigen Bedruckung**

Heat-sensitive recording material for double-sided printing

Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur pour l'impression recto-verso

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **18.12.2003 DE 10359978**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.06.2005 Patentblatt 2005/25**

(73) Patentinhaber: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg GmbH**  
**24941 Flensburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Lerius, Karsten**  
**24960 Munkbrarup (DE)**

- **Schreiber, Annette**  
**24354 Kosel (DE)**
- **Hiller, Volker**  
**24944 Flensburg (DE)**
- **Stork, Gerhard Dr.**  
**24943 Flensburg (DE)**
- **Masuda, Takao**  
**24943 Flensburg (DE)**
- **Neukirch, Matthias**  
**24943 Flensburg (DE)**
- **Wagner, Wolfgang Dr.**  
**24943 Flensburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 664 224** **EP-A- 1 040 933**  
**DE-A1- 19 958 095**

**EP 1 543 984 B1**

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

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit einem bahnförmigen Substrat, auf dessen erste Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht und eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht aufgebracht sind. Die Aufzeichnungsschicht enthält neben Pigment und Bindemittel mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen Farbakzeptor als unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierende Komponenten. Auf der Seite des Substrats, die der Seite des Substrates mit der Aufzeichnungsschicht gegenüberliegt, trägt das bahnförmige Substrat eine Rückseitenbeschichtung.

Im gleichen Maße betrifft die Erfindung die Verwendung des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zur Bedruckung mit einem Analogdruck-Verfahren.

**[0002]** Aus der DE-C-38 36 660 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Substrat und vorderseitig auf das Substrat aufgetragener Aufzeichnungsschicht, die gegebenenfalls durch eine Schutzschicht abgedeckt ist, bekannt. Rückseitig trägt das Substrat eine Beschichtung aus wasserlöslichen Hochpolymeren, wie Stärke, Gelatine, Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymer-Hydrolysaten oder Polyvinylalkohol sowie aus wasserunlöslichen Polymeren, wie Latices. Die Polymere werden dabei allein oder als Mischung verwendet. Mit der bekannten Rückseitenbeschichtung soll verhindert werden, dass bei der Verwendung des bekannten Aufzeichnungsmaterials als Etikett insbesondere Weichmacher, die auf einem mit dem Etikett zu versehenen Blatt vorhanden sind, von der Rückseite aus in die Aufzeichnungsschicht eindringen können und so eine Schwächung bzw. Löschung eines möglichen Schriftbildes bewirken. Beispielhaft enthält die Aufzeichnungsschicht des bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials einen sehr hohen Anteil an Calciumcarbonat als Pigment sowie einen im Verhältnis zum Pigmentanteil sehr gering ausfallenden Anteil an Bindemittel aus Polyvinylalkohol und Methylcellulose.

**[0003]** Eine vergleichbare Schutzwirkung erhofft sich die DE-A-37 20 171 für die rückseitig aufgebrachte Sperrschicht eines vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, das eine gefärbte Fluoreszenzfarbstoffzusammensetzung in seiner Aufzeichnungsschicht aufweist. Die Sperrschicht umfasst im wesentlichen wasserlösliche Polymermaterialien, wie Polyvinylalkohol, verschiedene Zelluloseether, Stärke, Gelatine, Kasein und Polyvinylpyrrolidon sowie in Wasser dispergierte Harze, wie beispielsweise Polystyrol-emulsionen. Die Funktion der Sperrschicht besteht im Schutz vor Materialien, wie Ölen und Weichmacher, von denen bekannt ist, dass sie zur Ver- und/oder Entfärbung der in der Aufzeichnungsschicht entwickelten Bilder führen können.

**[0004]** Gegenstand der US 2003/0073576 A1 ist ein für medizinische Zwecke bestimmtes lichtdurchlässiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Aufzeichnungsschicht mit einer Schutzschicht überzogen ist. Diese Schutzschicht soll zur Verbesserung der Beständigkeit des bekannten Aufzeichnungsmaterials gegenüber Chemikalien, Wasser und Licht dienen und besteht vorzugsweise vollständig aus einem Harz, für das es in der namentlichen Aufzählung kaum Grenzen gibt; unter anderem wird auch Diisocyanat als mögliches Material aufgezählt. Zur Härteverbesserung werden in das Harz der Schutzschicht auch Pigmente einbezogen, für die alle bekannten anorganischen Pigmente als geeignet erscheinen. Soll das bekannte Aufzeichnungsmaterial mit einer Rückseitenbeschichtung versehen sein, werden die Komponenten der Schutzschicht auch als geeignet für die Rückseitenbeschichtung angesehen, ohne das es hierfür beispielhafte Ausführungsvarianten gibt.

Als erfindungswesentliche Komponente offenbart diese Schrift einen Farbentwickler auf Basis von Salizylsäure. Der Bindemittelanteil in der Aufzeichnungsschicht ist nicht limitiert; es werden bis zu 65 Gew.-% als geeignet betrachtet. Zum Anteil an Pigmenten in der Aufzeichnungsschicht werden keine Angaben gemacht. Oberflächeneigenschaften oder andere Verwendungsmöglichkeiten des so vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials werden nicht offenbart.

**[0005]** Die gattungsgemäße EP 0 664 224 A2 hat schließlich zum Ziel, der Öffentlichkeit ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier von hoher Transparenz zur Verfügung zu stellen, das in der Lage sein soll, Aufzeichnungen mit hoher Farbdichte zu generieren, die als Vorlagen für Diazotypie-Kopierverfahren geeignet sind. Zu diesem Zweck wird ein Substrat ein- oder beidseitig mit einer Harzbeschichtung versehen, vorderseitig wird auf das Harzbeschichtete Substrat eine gegebenenfalls mit einer Schutzschicht abgedeckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgebracht. Das derart bekannte Aufzeichnungspapier weist den Nachteil auf, weder rückseitig zur Bedruckung im Offset- und Flexodruckverfahren geeignet, noch frontseitig dahingehend ausgelegt zu sein.

**[0006]** Mit der DE 199 58 095 A1 ist ein nicht gattungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial bekannt, das frontseitig eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, rückseitig eine für die Tintenstrahlaufzeichnung geeignete Pigmentbeschichtung aufweist. Das in dieser Art durchaus richtungsweisende Aufzeichnungsmaterial erwähnt Isocyanat-Verbindungen, die jedoch als farbentwickelnde Substanz in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht Verwendung finden. Eine besondere Eignung des derart bekannten Aufzeichnungsmaterials zur Bedruckung in schnell laufenden Offset- und Flexodruckmaschinen kann der Schrift hingegen nicht entnommen werden.

**[0007]** Ähnlich wie die zuvor gewürdigte DE 199 58 095 A1 schlägt auch die EP 1 040 933 A1 ein ebenso wenig gattungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial vor, das frontseitig eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, rückseitig eine für die Tintenstrahlaufzeichnung geeignete Pigmentbeschichtung aufweist. Der Schrift sind weder die Verwendung von Diisocyanat-Verbindungen in der rückseitigen Beschichtung noch eine besondere Eignung des derart bekannten

Aufzeichnungsmaterials zur Bedruckung in schnell laufenden Offset- und Flexodruckmaschinen zu entnehmen.

**[0008]** Die gewünschte rückseitige Bedruckung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials im Offset- und Flexodruckverfahren ist Grund für die gestellte Aufgabe in der WO 99 /14055 A1 nach einer Rückseitenbeschichtung, die gegenüber den im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen, insbesondere organischen Lösungsmitteln, sowie gegenüber Weichmachern, Ölen und Fetten eine gute Sperrwirkung aufweist. Zur Lösung weist die Rückseitenbeschichtung des bekannten Aufzeichnungsmaterials eine Mischung auf, die Stärke, ein keine Styrol- oder Vinylacetatkomponenten umfassendes Acrylatcopolymer mit einer Filmbildungstemperatur kleiner 5°C und bevorzugt kleiner 2°C sowie einen alkalischen Katalysator, wie beispielsweise Calciumcarbonat, enthält.

**[0009]** Gerade aus der zuletzt gewürdigten Schrift ist es also bekannt, die Rückseite von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien als Träger für Offset-Bedruckungen zu nutzen. Die aus dem Stand der Technik bekannten Aufzeichnungsmaterialien haben sich, was die Sperrwirkung gegenüber den hierbei zum Einsatz kommenden Chemikalien betrifft, durchaus bewährt. Sind hingegen hochwertige, pigmenthaltige Rückseitenbeschichtungen beispielsweise zur vollflächigen Darstellung von Vielfarbdrukken gewünscht, mussten gelegentlich Schwierigkeiten beim eigentlichen Druckvorgang mit seinen Anforderungen an die zu bedruckende Oberfläche beobachtet werden, da Ablagerungen auf dem Gummituch eine störungsfreie und somit effektive Bedruckung erschweren.

**[0010]** Somit sind grundsätzlich aus dem bisherigen Stand der Technik wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bekannt, die mittels verschiedener Drucktechniken zu bedrucken sind. Nachteilig an den bekannten Aufzeichnungsmaterialien ist jedoch, dass sie häufig nicht die notwendige Spaltfestigkeit aufweisen, um den insbesondere bei schnell laufenden, modernen Druckmaschinen im Offset-Verfahren auftretenden hohen Adhäsionskräften beim abrupten Abziehen des Gummituchs von der zu bedruckenden Oberfläche zu widerstehen. Durch immer neue Anwendungen besteht zunehmend auch ein Bedarf an wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, die sowohl vorderseitig als auch rückseitig beispielsweise im Offsetverfahren problemlos und mit hohen Druckmaschinengeschwindigkeiten zu bedrucken sind. So werden zum Beispiel wirtschaftlicher herzustellende weil schneller zu bedruckende Eintrittskarten ermöglicht, die vorderseitig neben den durch Wärme induzierten Druckbildern mit individuellen Eintrittsparametern auch aufgedruckte generelle Eintrittsinformationen enthalten, während auf der Rückseite allgemeine Informationen wie zum Beispiel Werbung aufgedruckt ist.

**[0011]** Die verlegende Erfindung sieht somit einen ersten Aufgabenaspekt darin, ein Aufzeichnungsmaterial mit vorderseitig aufgebracht wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht zur Verfügung zu stellen, das vorderseitig über eine hohe Beständigkeit gegenüber im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen und insbesondere gegenüber organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, gegebenenfalls Photoinitiatoren bei der Bedruckung mit UV-vernetzenden Druckfarben, Ölen und Fetten verfügt und gleichzeitig im Offset- und Flexodruckverfahren ohne Probleme und mit hohen Geschwindigkeiten gut zu bedrucken ist.

**[0012]** Ein zweiter Aufgabenaspekt zielt darauf, ein Aufzeichnungsmaterial mit vorderseitig aufgebracht wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht zu schaffen, das neben den oben geschilderten vorderseitigen Eigenschaften gleichzeitig auf seiner Rückseite über eine hohe Sperrwirkung gegenüber im Offset- und Flexodruck verwendeten Substanzen und insbesondere gegenüber organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, Ölen und Fetten verfügt und das rückseitig genauso wie vorderseitig im Offset- und Flexodruckverfahren ohne Probleme und mit hohen Geschwindigkeiten gut zu bedrucken ist.

**[0013]** Nach intensiven Überlegungen erkannten die Erfinder, dass die Aufgabe gelöst werden kann durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat,

- wobei das bahnförmige Substrat auf seiner ersten Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit
  - (i) mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor als unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierende Komponenten,
  - (ii) mindestens einem Pigment und
  - (iii) mindestens einem Bindemittel
- sowie eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht trägt,
- wobei der Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 35 bis 58 Gew.-% (atro) liegt, und
- wobei das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1 liegt,

dadurch gekennzeichnet, dass

- o das bahnförmige Substrat auf seiner der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite eine pigmenthaltige Rückseitenbeschichtung geeignet zur Bedruckung im Offset- und Flexodruckverfahren trägt und

o die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Substanz enthält mit einer wirksamen Komponente, ausgesucht aus der Liste, umfassend Diisocyanat und Hexamethylendiisocyanat.

5 Dabei beziehen sich die oben gemachten Angaben zu den Gew.-% der farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Genauso beziehen sich die gemachten Angaben zum Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) jeweils auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

10 **[0014]** Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist neben den anderen Merkmalen des Anspruchs 1 insbesondere einen besonders hohen Anteil an den farbbildenden Komponenten Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf. Dagegen ist der Pigmentanteil in der Aufzeichnungsschicht bewusst gering gehalten. Durch diese Maßnahmen konnte ein im Hinblick auf die zu lösende Aufgabe besonders geeignetes und erfindungswesentliches Pigment/Bindemittel-Verhältnis in der Aufzeichnungsschicht realisiert werden. Den ergriffenen Maßnahmen liegt die Erkenntnis zugrunde, dass wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bei der Bedruckung in schnell laufenden Offsetdruckmaschinen unter dem Einfluss der stark wirkenden Adhäsionskräfte insbesondere in den Aufzeichnungsschichten spalten. Hingegen sind die auf die Aufzeichnungsschichten aufgetragenen Schutzschichten weniger problematisch, sowohl was deren eigene Spaltfestigkeit wie auch was deren Haftung auf den Aufzeichnungsschichten betrifft.

20 **[0015]** Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist eine Rückseitenbeschichtung mit mindestens einer als Vernetzer wirkenden Substanz auf, die Diisocyanat als wirksame Komponente enthält. Besonders bevorzugt ist es, wenn ein solcher Vernetzer auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponente vorgesehen ist.

25 **[0016]** Die Erfinder erkannten, dass die beobachteten Druckprobleme auf den Rückseiten der bekannten Aufzeichnungsmaterialien mit einer zu geringen Wasserresistenz der zu bedruckenden Oberfläche einhergehen. Kommt es dann während des Druckprozesses im Offset-Verfahren zunächst zu einer Kontaktierung der zu bedruckenden Oberfläche mit dem feuchten Gummituch und anschließend zu einem, insbesondere bei schnell laufenden, modernen Druckmaschinen schnellen, abrupten Abziehen des Gummituchs von der Druckoberfläche, wirken höchste Adhäsionskräfte auf diese Druckoberfläche. Lose bzw. angelöste Partikel der Rückseitenbeschichtung können so auf den Gummitüchern der Offset-Druckwerke ablegen. Nach dem Erkennen dieser - vereinfacht dargestellten - Zusammenhänge wurden verschiedene, als Vernetzer wirkende Substanzen getestet, ohne dass die Mindestanforderungen an eine solche Substanz, nämlich

- wirkungsvolles Vernetzen der zur Ausbildung der Rückseitenbeschichtung zu benutzenden Streichfarbe,
- geringe Viskositätserhöhung bei Einbringen in die Streichfarbe und
- langsame Entfaltung der vernetzenden Wirkung,

35 von den zunächst getesteten und bekannten Substanzen erfüllt werden konnten. Gerade die beiden letzten Punkte sind dabei von elementarer Wichtigkeit, was die Handhabbarkeit in der produktionstechnischen Umsetzung einer Streichfarbe angeht: die Streichfarbe muss problemlos zusammengemischt und zum Streichwerk gefördert werden können, muss einheitlich ohne Aufbau von Verkrustungs- und Schmutznestern mit dem Streichwerk verarbeitbar sein und darf nicht schon während der Misch- und Verarbeitungsphase anfangen, auszuhärten. Einzig Diisocyanat und das im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung beanspruchte Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponenten konnten überzeugen und helfen, eine Rückseitenbeschichtung für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien zur Verfügung zu stellen, die den vollen Anforderungskatalog erfüllt.

40 **[0017]** Neben den drei oben aufgelisteten Mindestanforderungen an eine als Vernetzer wirkende Substanz war es den Erfindern, auch mit Blick auf die Notwendigkeit, eine möglichst große Flexibilität im Produktionsprozess von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zu gewährleisten, wichtig, dass diese Substanz hilft, eine Streichfarbe für die Rückseitenbeschichtung auszubilden, die über einen vergleichsweise langen Zeitraum stabil ist, was bedeutet, dass sie nicht übermäßig bakteriell befallen wird und/oder eindickt. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist mit Diisocyanat bzw. Hexamethylendiisocyanat als Vernetzer wirkende Substanzen eine Rückseitenbeschichtung aus einer Streichfarbe auf, die vor ihrem Auftrag über 3 Tage bei mäßigem Rühren lagerungsstabil ist und dabei auch nicht beginnt, auszuhärten.

45 **[0018]** Eine bevorzugte Ausführungsform des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials sieht einen Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 36,5 bis 48 Gew.-% (atro) und insbesondere von 37,5 bis 42 Gew.-% (atro) vor. Dabei beziehen sich die oben gemachten Angaben zu den Gew.-% der farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erneut auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

50 **[0019]** Weiterhin ist es bevorzugt, wenn das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro)

in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,65:1 bis 1,45:1 liegt. Auch hier beziehen sich die gemachten Angaben zum Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) jeweils auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht. Daneben gilt ein Verhältnis der farbbildenden Komponenten in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 1,5:1 bis 12:1 und besonders zwischen 1,85:1 und 4:1 als bevorzugt. Auch hier beziehen sich die gemachten Angaben zum Verhältnis der farbbildenden Komponenten in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) jeweils auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

**[0020]** Als geeignete Pigmente in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gelten solche, die einen guten Kompromiss aus Weiße, Ölabsorptionsverhalten und Wirtschaftlichkeit darstellen. Als in diesem Sinne bevorzugte Beispiele für insbesondere anorganische ölabsorbierende Pigmente seien aufgeführt: natürliches wie kalziniertes Kaolin, Silizium (di)oxid, Bentonit, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit, wobei die Pigmente einzeln wie auch in Kombination untereinander eingesetzt werden können. Als besonders bevorzugtes Pigment mit den am meisten ausgewogenen Eigenschaften im Sinne dieser Erfindung gilt dabei Calciumcarbonat.

**[0021]** Gemäß der vorliegenden Erfindung können als Bindemittel in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht Stärke, Zellosederivate wie CMC und Kunststoffdispersionen auf Basis von Acrylat, Butadienstyrol, Polyvinylacetat sowie besonders bevorzugt Polyvinylalkohol allein oder in Abmischung untereinander in der Aufzeichnungsschicht eingesetzt werden. Unter den Polyvinylalkoholen werden teilweise oder besser noch vollständig verseifte Polyvinylalkohole sowie Ethylen-Vinylalkohol Copolymere als geeignet angesehen.

**[0022]** Wegen des hohen Anteils an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kann diese mit einer relativ geringen Auftragsstärke aufgetragen sein, nämlich mit einer flächenbezogenen Masse bevorzugt in einem Bereich von 1,9 bis 3,5 g/m<sup>2</sup>, insbesondere mit einer flächenbezogenen Masse  $\leq 3,3$  g/m<sup>2</sup>, wobei sich die hier in der Beschreibung wie auch in den Ansprüchen gemachten Angaben zu den flächenbezogenen Massen der Aufzeichnungsschicht jeweils auf das "atro"-Gewicht, das bedeutet auf absolut trockene Gewichtsteile, beziehen. Zum Auftrag werden bevorzugt Vorhangbeschichter oder egalisierende Auftragswerke vom Messer- und Rollrakeltyp verwendet. So wird eine ebene Aufzeichnungsschicht bewirkt, die zu keinerlei Störungen beim Passieren des Thermokopfes während des Thermodruckprozesses führen kann. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform ist die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht genutzte Streichfarbe wässerig. Die anschließende Trocknung der Streichfarbe kann mittels Infrarotbestrahlung geschehen. Genauso bewährt sind Heißluft-Schwebetrockner und Kontakttrockner, wie beispielsweise Trockenzylinder. Dabei können die verschiedenen Trocknungsmöglichkeiten in beliebiger Art und Reihenfolge miteinander kombiniert werden.

**[0023]** Die Ausbildung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden, gegebenenfalls auch mehrlagig ausgeführten Schutzschicht lässt die Entfernung zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem das Druckbild hervorrufenden Thermokopf eines Thermodruckers zwangsweise anwachsen. Mit größer werdender Entfernung zwischen Aufzeichnungsschicht und Thermokopf wird zwangsläufig die Auflösung schlechter, wobei sich die Auflösung etwa umgekehrt proportional zum Quadrat der Entfernung zwischen Aufzeichnungsschicht und Thermokopf verhält. Einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, die diesem physikalischen Effekt wirkungsvoll entgegenwirkt, in dem sie eine optimierte Auflösung sowie eine besonders gute Druckdynamik, das bedeutet, ein schnelles Ansprechen auch schon auf geringe Hitzeeinwirkung, garantiert, kommt vor diesem Hintergrund eine besondere Bedeutung zu. Grundsätzlich kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht alle bekannten Farbstoffvorläufer sowie dazu im Einzelnen passende Farbakzeptoren, insbesondere organische Farbakzeptoren beinhalten. Ohne auf die im Folgenden genannten Farbstoffvorläufer beschränkt zu sein, haben sich die folgenden Farbstoffvorläufer in einem besonderen Maße bewährt und gelten aus diesem Grund, einzeln wie in Kombination mit anderen gegebenenfalls auch hier genannten Farbstoffvorläufern eingesetzt, als besonders bevorzugt:

- 3-N-propyl-N-methylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran
- 6'-(dibutylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-spiro[isobenzofuran-1 (3H),9'-[9H]xanthen]-3-one sowie
- 3,3-Bis-(p-dimethyl-aminophenyl)-6-dimethylaminophthalid sowie weitere Fluoranverbindungen, wie
- 2-Anilino-6-(dibutylamino)-3-methylfluoran
- 3-(Ethyliisoamylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran.

**[0024]** Für die Farbstoffvorläufer empfiehlt sich eine mittlere Teilchengröße in einem Bereich von größer 0,3  $\mu\text{m}$  bis maximal 1  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,45  $\mu\text{m}$  bis 0,9  $\mu\text{m}$ . Die Grenzen werden nach oben durch eine zu geringe Empfindlichkeit und nach unten durch eine sonst zu starke Neigung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zur Vergrauung vorgegeben.

**[0025]** Folgende Farbakzeptoren, einzeln wie in Kombination mit anderen gegebenenfalls auch hier genannten Farbakzeptoren eingesetzt, gelten als besonders bevorzugt:

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propane,

- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenole,
- 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfone,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoffe,
- 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfone,
- N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-nyaroxypnenyl)thio]Acetamide.

**[0026]** Neben den bereits abgehandelten Pigmenten, Bindemitteln sowie den Farbstoffvoläufnern und Farbakzeptoren als farbbildende Komponenten, umfasst die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als weitere Bestandteile insbesondere

- Reaktionsbeschleuniger (Sensitizer), die den Schmelzpunkt der Farbakzeptoren herunterzusetzen vermögen,
- Gleitmittel, die sowohl während der Satinage mittels Glättwerk oder Kalander während des Herstellungsprozesses des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wie auch bei dessen Verwendung beim Passieren der Thermoköpfe von Thermodruckern von Vorteil sind,
- und Vernetzer für die Bindemittel.

Die oben aufgeführten Bestandteile können bis zu 35 Gew.-% (atro) bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausmachen. Davon entfallen allein auf den oder die Reaktionsbeschleuniger 25 Gew.-% bis zu 30 Gew.-% (atro), ohne jedoch darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

**[0027]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein irreversibles wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das in der Aufzeichnungsschicht unter Einwirkung von Wärme ein permanentes Farb- bzw. Schriftbild ausbilden kann.

**[0028]** Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial weist eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht auf, die diese bevorzugt ganz abdeckt. Die Schutzschicht nimmt dabei eine Aufgabe wahr, wie sie auch teilweise von der Rückseitenbeschichtung erfüllt werden muss, nämlich zum einen den Schutz der unter ihr angeordneten Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen wie Öle, Fette, Wasser und Weichmacher und zum anderen die Verbesserung der Bedruckbarkeit insbesondere im Offset- und Flexodruck. Zu diesem Zweck enthält sie bevorzugt die Druckfarbe aufnehmende Pigmente und ist besonders spaltfest ausgeführt. Die Schutzschicht selbst kann mittels üblicher Streichwerke aufgetragen oder alternativ aufgedruckt sein, wobei eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 0,5 bis 4,5 g/m<sup>2</sup> bevorzugt ist. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die vernetzbar und mittels energiereicher Strahlung vernetzt sind. Unter dem Begriff energiereiche Strahlung sind Wärme-, IR-, UV- oder ionisierende Strahlen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

**[0029]** Zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist zweckmäßigerweise eine Zwischenschicht angeordnet, die neben Bindemittel anorganische ölabsorbierende und gegebenenfalls auch organische (Hohlkörper-) Pigmente enthält. Als bevorzugte Beispiele für die anorganischen ölabsorbierenden Pigmente seien genannt natürliches wie kalziniertes Kaolin, Silizium(di)oxid, Bentonit, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit, wobei die Pigmente einzeln wie auch in Kombination untereinander eingesetzt werden können. Werden in die Zwischenschicht neben den anorganischen Pigmenten auch organische, so genannte Hohlkörperpigmente, die in ihrem Inneren Luft aufweisen und folglich einen guten Wärmeisoliator darstellen, eingebunden, wirkt eine solche Zwischenschicht wie eine Wärmereflektor, der die vom Thermokopf emittierte Hitze, welche die Aufzeichnungsschicht und zuvor die sie abdeckenden Schutz- und Druckschichten durchdringt, auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht fokussiert. Neben ihren wärmereflektierenden Eigenschaften kann die Zwischenschicht des weiteren einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht gegebenenfalls noch weiter reduzieren kann. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- oder (Roll-) Rakelstreichwerke. Auch können die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung. Aus diesem Grund umfasst die bevorzugt vorgesehene Zwischenschicht auch mindestens ein öl- bzw. wachsabsorbierendes Pigment. Die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 7 und 10 g/m<sup>2</sup> (atro).

**[0030]** Werden in der Zwischenschicht sowohl anorganische ölabsorbierende wie organische (Hohlkörper-) Pigmente eingesetzt, stellt das Mengenverhältnis zwischen beiden Pigmentarten einen Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte dar, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 15 bis 50 Gew.-%, noch besser zu 18 bis 25 Gew.-%, aus organischem und zu 85 bis 50 Gew.-% und noch besser zu 82 bis 75 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht.

**[0031]** Die als D<sub>50</sub>-Wert bestimmte Teilchengröße der in der Zwischenschicht vorliegenden organischen Pigmente

## EP 1 543 984 B1

liegt in einem Bereich von 0,75  $\mu\text{m}$  bis kleiner 1,5  $\mu\text{m}$ , bevorzugt in einem Bereich von 0,8  $\mu\text{m}$  bis 1,1  $\mu\text{m}$ . Teilchengrößen unterhalb von 0,75  $\mu\text{m}$  verbieten sich auf Grund rheologischer Verarbeitungsschwierigkeiten. Teilchengrößen oberhalb von 1,5  $\mu\text{m}$  zeigen ein zu grobkörniges Verhalten und verhindern eine bevorzugte egalisierende Wirkung der Zwischenschicht. Für die anorganischen Pigmente ist die Teilchengröße idealerweise kleiner 2  $\mu\text{m}$ , bestimmt als  $D_{50}$ -Wert. Als vorteilhaft haben sich Pigmente erwiesen, bei denen eine Teilchengrößenverteilung von 34 bis 40 Gew.-% kleiner 1  $\mu\text{m}$  und 57 bis 63 Gew.-% kleiner 2  $\mu\text{m}$  vorliegt.

**[0032]** Als Pigmente in der Rückseitenbeschichtung haben sich insbesondere Calciumcarbonat - bevorzugt mit einer Teilchengröße in einem kolloidalen Bereich von 60% < 2  $\mu\text{m}$  bis 90% < 2  $\mu\text{m}$  - und Magnesiumcarbonat als geeignet erwiesen. Auch die folgenden Pigmente konnten mit positiven Versuchsergebnissen überzeugen:

- natürliches wie kalziniertes Kaolin, bevorzugt im kolloidalen Teilchengrößenbereich von 60% bis 90% < 2  $\mu\text{m}$ ,
- Clay, Kieselsäure, Siliziumoxid, letzteres mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 6 bis 10  $\mu\text{m}$ ,
- Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit, letzteres bevorzugt mit einer mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 10 bis 100 nm,
- sowie in einem besonderen Maße Talkum mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ .

In zahlreichen, den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchen wurden auch Mischungen insbesondere der hier genannten Pigmente erfolgreich eingesetzt.

**[0033]** Neben den Pigmenten und dem Diisocyanat und in einer bevorzugten Ausführungsform Hexamethylen-diisocyanat umfasst die Rückseitenbeschichtung Bindemittel und hier insbesondere Stärke, Styrolbutadienlatex und Carboxy-Methylcellulose. Auch die Mischung verschiedener Bindemittel in mitunter stark divergierenden Mischungsverhältnissen ist möglich und bevorzugt. Ferner sind optische Aufheller und Entschäumer nach den jeweiligen Erfordernissen übliche Zuschlagstoffe.

**[0034]** Es ist bevorzugt, dass die Rückseitenbeschichtung, bezogen auf ihren Gesamtfeststoffgehalt (atro),

- zu 75 bis 90 Gew.-% (atro) Pigmente,
- zu 5 bis 22 Gew.-% (atro) Bindemittel,
- sowie zu 0,5 bis 8 Gew.-% (atro) und ganz besonders bevorzugt
- zu 1 bis 4 Gew.-% (atro) Vernetzer mit Diisocyanat bzw. in einer bevorzugten Ausführungsform mit Hexamethylen-diisocyanat als wirksame Komponente enthält.

**[0035]** Liegt das Bindemittel in der Rückseitenbeschichtung entsprechend vorherstehender Ausführungen als Mischung vor, weist die Rückseitenbeschichtung bevorzugt zu 1 bis 7 Gew.-% (atro) Stärke und dabei besonders bevorzugt kationische Maisstärke und zu 4 bis 15 Gew.-% (atro) Styrolbutadienlatex auf, während Carboxy-Methylcellulose nur in Bereichen unterhalb von 0,5 Gew.-% (atro) Eingang in die Bindemittelmischung findet.

**[0036]** In den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreihen wurde herausgefunden, dass eine Rückseitenbeschichtung mit

- einem Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 18:1 bis 3,4:1 und besser zwischen 11:1 bis 4,5:1 sowie
- einem Verhältnis von Bindemittel in Gew.-% (atro) zu Vernetzer in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 20:1 bis 1:1 und besser zwischen 8,5:1 bis 2,5:1

die an sie gestellten Anforderungen besonders gut erfüllt. Dabei beziehen sich die oben gemachten Angaben zu den Gew.-% der Pigmente, Bindemittel und Vernetzer in der Rückseitenbeschichtung auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der Rückseitenbeschichtung.

**[0037]** Besonders positive Ergebnisse lassen sich mit einem Auftragsgewicht für die Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 2 bis 15  $\text{g}/\text{m}^2$ , bevorzugt in einem Bereich von 8 bis 12  $\text{g}/\text{m}^2$ , erreichen. Als zum Auftrag der Rückseitenbeschichtung besonders geeignete Streichwerke kommen insbesondere egalisierende Auftragsvorrichtungen wie Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerke sowie Walzenstreichwerke in Betracht, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

**[0038]** Die Erfinder erkannten, dass sich ein besonders hochwertiges Druckbild auf der Rückseite des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gewinnen lässt, wenn die Rückseitenbeschichtung in zwei Lagen ausgebildet ist, von denen die erste, zum Substrat hin orientierte Lage als reiner Bindemittel-Pigmentstrich ausgebildet sein kann, während die zweite außen liegende Lage die als Vernetzer wirkende Substanz mit Diisocyanat oder noch besser mit Hexamethylen-diisocyanat als wirksame Komponente enthält. In diesem Fall ist es möglich, dass nur eine

## EP 1 543 984 B1

Lage mit einer egalisierenden Auftragsvorrichtung aufgetragen ist, während sich für die zweite Lage als Auftragsvorrichtung auch Luftbürste und Curtain-Coater anbietet.

**[0039]** Als bahnförmiges Substrat zur Herstellung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist insbesondere eine Papierbahn geeignet, auch wenn die Erfindung nicht auf Papier als Substrat beschränkt ist. Hierbei ist in der Masse geleimtes Papier in einem besonderen Maße bevorzugt. Alternativ oder zusätzlich kann das Papier auf der Seite, die anschließend optional mit der pigmentierten Zwischenschicht sowie mit der Aufzeichnungsschicht zu versehen ist, mit einer Polyolefin-Beschichtung zur Versiegelung versehen sein.

**[0040]** Die hier vorliegende Erfindung umfasst auch die Verwendung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in all seinen vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten in Form seiner Bedruckung mit einem Analogdruck-Verfahren, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Offsetdruck, Tiefdruck, Siebdruck und Flexodruck. Dabei kann die Bedruckung vorderseitig und/oder rückseitig erfolgen zur Herstellung beispielsweise von Werbungsinformationen umfassenden Eintrittskarten, Quittungen bzw. Einkaufsbelegen, Garantieurkunden, Fahrscheinen für öffentliche Verkehrsmittel wie Busse, Bahnen, Schiffe, Flugzeuge, genauso wie für Skilifte.

**[0041]** Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (GewichtsTeilen) beziehen sich jeweils auf das atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. In den Ausführungen zu den organischen (Hohlkörper-) Pigmenten der pigmenthaltigen Zwischenschicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "lutro"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

**[0042]** Die nachfolgenden Beispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

**[0043]** Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m<sup>2</sup> unter Zusatz üblicher Beischlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Zur Masseleimung wird dabei eine Mischung aus verschiedenen Baumharzen in einer Zugabemenge von 0,5 Gew.-% (atro) bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der Papierbahn eingesetzt. Mittels eines Streichmesser-Auftragwerkes innerhalb der Papiermaschine wird frontseitig auf das Substrat eine Zwischenschicht von 9 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die Zwischenschicht umfasst eine Pigmentmischung aus 20 Gew.-% (atro) organischem Pigment mit einer Teilchengröße (D50) von 1 µm und 80 Gew.-% (atro) calciniertem Kaolin mit einer Teilchengröße (D50) von 0,9 µm und einer Ölabsorption von 110 cm<sup>3</sup>/100g. Die Zwischenschicht umfasst ferner eine Bindemittelmischung aus 75 Gew.-% Styrol-Butadien-Latex und 25 Gew.-% Stärke, jeweils (atro).

**[0044]** Im Rahmen einer die ersten 3 Einzelversuche umfassenden ersten Versuchsreihe werden auf die Zwischenschicht in dieser Reihenfolge mittels Rollraker eine Farbbildner und Farbakzeptoren enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 3,0 g/m<sup>2</sup> sowie eine Schutzschicht von 1,9 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Dabei sieht die Rezeptur für die Schutzschicht in allen 3 Fällen als Pigment einen hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit mit Plättchenstruktur vor, dessen Eigenadhäsion seine Fixierung mit geringem Bindemittelbedarf ermöglicht und dessen spezifische Oberfläche im nicht dispergierten Zustand mit 85 m<sup>2</sup>/g angegeben wird bei einem Flächen-Kanten-Verhältnis, das bei dem in Pulverform vorliegenden Bentonit in einem Schwankungsbereich zwischen 20 und 50 liegt. Es wird ein Bindemittel-/Pigmentverhältnis von 6:1 sowie ein Vernetzungsmittel-/Bindemittelverhältnis von 1:5 eingestellt. Als Vernetzungsmittel wird Polyamidepicnlornyarinarharz, als Bindemittel die wässrige Dispersion eines selbstvernetzenden Copolymers aus Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester benutzt. Die Streichmasse zur Herstellung der Schutzschicht enthält als weitere Komponenten einen Entschäumer, als Schmiermittel Stearinsäure sowie verschiedene Dispergiermittel zum einen für das Pigment und zum anderen für das Schmiermittel.

**[0045]** Für die Aufzeichnungsschicht werden die folgenden Rezepturen auf Wasserbasis eingesetzt:

Tabelle 1

Beispiel	1*1	2*1	3*2
Farbstoffvorläufer	2-Anilino-6-(dibutylamino) -3-methylfluoran		
Gew.% (atro)	12,83	12,91	9,69
Farbakzeptor	N-(p-toluensulphonyl) harnstoff -N-(3-p-toluensulphonyl nyl-Oxy-phenyl)-		
Gew.% (atro)	27, 56	25,73	20, 81
Reaktionsbeschleuniger	Benzyl-2-Naphthyleth		
Gew.% (atro)	27,56	28,10	24,38
Pigment	Calciumcarbonat		
Gew.% (atro)	15,75	11,88	26,02
Gleitmittel	Mischung aus Wachs und einer Zinkstearat emulsion		

## EP 1 543 984 B1

(fortgesetzt)

Beispiel	1*1	2*1	3*2
Gew.% (atro)	3,94	3,96	5,74
Bindemittel	vollständig verseif ter Polyvinylalkohol	Ethylen-Vinyl-alkohol Copolymer	vollständig verseif ter Polyvinylalkohol
Gew.% (atro)	11,81	16,63	12,80
Vernetzer für Bindemittel	Dimethylolharnstoff		
Gew.% (atro)	0,55	0,79	0,56

\*1) erfindungsgemäße Beispiel  
\*2) Vergleichsbeispiel

**[0046]** Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 wird in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten von 40,39 Gew.-% bzw. 38,64 Gew.-% (atro) festgestellt, bei Vergleichsbeispiel 3 liegt dieser Anteil nur bei 30,50 Gew.-% (atro). Das in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ausgebildete Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) liegt bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 bei 1,33: 1 bzw. 0,71:1, bei Vergleichsbeispiel 3 beträgt dieser Wert 2,03:1. Zur Bestimmung der Spaltfestigkeit sollen die im Offsetdruckverfahren auftretenden hohen Adhäsionskräfte simuliert werden.

**[0047]** Zu diesem Zweck werden jeweils die Muster des zu untersuchenden Aufzeichnungsmaterials mit der Rückseite auf eine Glasplatte gelegt. Jeweils ein ca. 25 cm langer Klebefilmstreifen (Scotch 810 Magic Tape, Art.-Nr. 11257) wird mittels einer Finat-Standard-Anpreßrolle mit einer Masse von  $2 \pm 0,05$  kg auf die Schutzschicht des Aufzeichnungsmaterials geklebt, wobei nach dem Aufkleben des Klebefilmstreifens noch 3 mal die Anpressrolle über den Klebefilmstreifen geführt wird. Die Ausrichtung des Klebefilmstreifens hat in Maschinenlaufrichtung des Aufzeichnungsmaterials zu erfolgen. Als Maschinenlaufrichtung gilt bei der Herstellung eines Aufzeichnungspapiers die Laufrichtung der Papierbahn in der Papier- bzw. Streichmaschine. Ferner darf der Klebefilmstreifen nicht über die Ränder der Muster hinausragen. Schließlich ist der Klebefilmstreifen gleichmäßig und beginnend mit dem Ende, das zuletzt aufgeklebt wurde, in einem Winkel von 45° vom Muster abzuziehen. Der abgelöste Klebefilmstreifen wird auf einen schwarzen Kartonbogen geklebt. Die Abrissstelle auf dem jeweiligen Muster wird mit einer Lösemitteltinktur bestrichen. Zeigen sich auf dem schwarzen Kartonbogen herausgerissene Rückstände des Musters (einzelne Partikel, kleinere oder größere Schutzschicht- und/oder Aufzeichnungsschichtfragmente) bzw. zeigen sich Verfärbungsreaktionen im Bereich der Abrissstelle in Reaktion auf die aufgebrauchte Lösemitteltinktur, ist die Spaltfestigkeit des jeweiligen Aufzeichnungsmaterialmusters gering und die Versuchsergebnisse sind als schlecht zu bewerten. Ohne eine Aufspaltung des Aufzeichnungsmaterialmusters werden nur ganz vereinzelt oder gar keine Partikel oder Schichtfragmente herausgerissen und die Schichtstruktur des Aufzeichnungsmaterials bleibt erhalten. Es werden kaum oder keine Verfärbungsreaktionen im Bereich der Abrissstelle in Reaktion auf die aufgebrauchte Lösemitteltinktur festgestellt und die Versuchsergebnisse sind als gut zu bewerten.

**[0048]** Die hier gemachten Versuche zeigen sehr gute Ergebnisse bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2. Das Aufzeichnungsmaterial lt. Vergleichsbeispiel 3 wird beim Abziehen des Klebefilmstreifens innerhalb der Aufzeichnungsschicht gespalten, das Versuchsergebnis ist schlecht: ein solches Aufzeichnungsmaterial könnte vermehrt Probleme bei der Bedruckung mit schnell laufenden Offsetdruckmaschinen bereiten.

**[0049]** Ausgehend von einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial gemäß des erfindungsgemäßen Beispiels 2 werden im Rahmen einer 30 weitere Einzelversuche umfassenden zweiten Versuchsreihe die folgenden Beschichtungsmassen zur jeweiligen Ausbildung einer Rückseitenbeschichtung nach den, der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmenden Rezepturen hergestellt und mittels eines Streichmessers mit einer flächenbezogenen Masse von 10,1 g/m<sup>2</sup> rückseitig auf das Substrat aufgetragen.

**[0050]** Die Versuchserkenntnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Neben den pH-Werten wird die Viskosität der zusammengemischten Beschichtungsmassen nach Brookfield (Spindel 3 / 100 rpm (das bedeutet: Umdrehung pro Minute) / 23 °C) bestimmt, letztere gemessen nach einer Minute Rührzeit mit angegebener Rührfrequenz, um so Aussagen über die Lagerfähigkeit der verschiedenen Streichfarbenproben zu erhalten. Hier fallen mit jeweils zwei Fällen insbesondere die Vernetzer auf Epichlorhydrinharzbasis und Ammoniumzirkoniumcarbonat auf, bei deren Verwendung die Gefahr einer stark erhöhten Viskosität beobachtet werden kann. Die Verwendung von Vernetzer auf Oxalaldehydbasis kann die Gefahr der Agglomerat- und Fraktionsbildung mit sich bringen. Einzig der versuchte Vernetzer mit Hexamethylen-diisocyanat kann in punkto geringe Viskositätserhöhung und verzögerte Entfaltung der vernetzenden Wirkung in allen Beispielen überzeugen. Die Wirksamkeit der in den Beispielen eingesetzten Vernetzer wird untersucht, indem 3 Tage nach Herstellung der Aufzeichnungsmaterialproben diese mit wenigen Tropfen Wasser auf einer Messfläche benetzt werden und mit einem Finger untermäßigem Druck in kreisender Bewegung auf der so angefeuchteten Messfläche gerieben

## EP 1 543 984 B1

wird. Als gut ist zu bewerten, wenn die Messfläche jeweils oberflächenglatt bleibt und keine Partikel ausgelöst werden, schlecht sind solche Proben, bei denen Partikel aus der Oberfläche ausgelöst werden oder sich gar die ganze Oberfläche auflöst. Auch hier kann einzig der versuchte Vernetzer mit Hexamethylendiisocyanat überzeugen. Die anderen Vernetzer haben in einigen Beispielen kaum ergebnissteigernde Wirkung.

5 **[0051]** Die vorstehend beschriebenen Versuche schildern so in anschaulicher Weise die überlegenen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials in all seinen beanspruchten Ausführungsformen und -varianten.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 2:

Beispiel	Gew.-% [p/po]																	
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
Pigment	Calciumcarbonat <sup>1</sup>	86	86	86	86	88	86	86	86	86	88	80,43	80,43	80,43	82,56			
	Calciumcarbonat <sup>2</sup>																	
	Siliziumoxid <sup>3</sup>																	
	Kaolin <sup>4</sup>																	
	Böhmit <sup>5</sup>																	
	Talkum <sup>6</sup>																	
Kationische Maisstärke	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41			
Styrolbutadienlatex	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	14,48	14,48	14,48	14,48	14,48			
Carboxy-Methylcellulose	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	—	—	—	—	—			
Vernetzer	... mit Hexamethylenisocyanat	2,25					2,25				2,13							
	Derivat des Epichlorhydrinharzes		2,25					2,25				2,13						
	Ammoniumzirkoniumcarbonat			2,25					2,25				2,13					
	Oxalaldehyd				2,25					2,25				2,13				
Keine Zugabe																		
Optischer Aufheller	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32			
Entschäumer	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03			
											0,20	0,20	0,20	0,20	0,20			

- 1: Teilchengröße: 60% < 2 µm
- 2: Teilchengröße: 90% < 2 µm
- 3: mittlere Teilchengröße: 8 µm
- 4: Teilchengröße: 80% < 2 µm
- 5: mittlere Teilchengröße: 26 nm
- 6: mittlere Teilchengröße: 3 µm

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 2, Fortsetzung

Beispiel	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33																
	Gew.-% [p/ro]																														
Pigment	Calciumcarbonat <sup>1</sup>	/																													
	Calciumcarbonat <sup>2</sup>																														
	Siliziumoxid <sup>3</sup>																														
	Kaolin <sup>4</sup>																86	86	86	86	88	/									
	Böhmil <sup>5</sup>																87	87	87	87	89										
	Talkum <sup>6</sup>																/														
Kationische Maisstärke	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60																
Styrolbutadienlatex	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	8,75	8,75	8,75	8,75	9,15	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65																
Carboxy-Methylcellulose	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	---	---	---	---	---	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25																
... mit Hexamethylenisocyanat	2,25	/																													
Derivat des Epichlorhydrinharzes	2,25																														
Vernetzer	Ammoniumzirkoniumcarbonat	/																													
	Oxalaldehyd																2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	
	Keine Zugabe																/														
Optischer Aufheller	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	---	---	---	---	---	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35																
Entschäumer	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	0,15																
	Milchsäure																														
	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,8	1,75	1,75	1,75	1,75	1,8																

- 1: Teilchengröße: 60% < 2 µm
- 2: Teilchengröße: 90% < 2 µm
- 3: mittlere Teilchengröße: 8 µm
- 4: Teilchengröße: 80% < 2 µm
- 5: mittlere Teilchengröße: 26 nm
- 6: mittlere Teilchengröße: 3 µm

EP 1 543 984 B1

Tabelle 3

Versuch	PH-Wert	Viskosität [Brookfield (Spindel 3/100 rpm / 23 °C)]	Fingerwischtest (nach 3 Tagen)	Kommentare	
5	4*1	7,7	440 nach einem Tag	Gut	
	5*2	6,9	880 nach einem Tag	Schlecht	
	6*2	8,4	180 nach einem Tag	Nicht ausreichend <sup>-3</sup>	
10	7*2	7,1	2000 nach einem Tag	Nicht ausreichend <sup>*3</sup>	Wg. Zu hoher Viskosität nicht einsetzbar
	8*2	7,5	250 nach einem Tag	Schlecht	
	9*1	7,5	640 nach 3 Stunden	Gut	
15	10*2	6,9	1800 nach 3 Stunden	Nicht ausreichend <sup>*3</sup>	
	11*2	8,3	430 nach 3 Stunden	Nicht ausreichend <sup>*3</sup>	
	11*2	7,1	590 nach 3 Stunden	Nicht ausreichend <sup>*3</sup>	
20	13*2	7,4	470 nach 3 Stunden	Schlecht	
	14*1	7,3	40 nach 2 Tagen	Gut	
	15*2	6,8	150 nach 2 Tagen	Schlecht	Geringe Fraktionsbildung in Streichfarbe
25	16*2	7,5	Fest	Schlecht	Fester Bodensatz
	17*2	7,2	25 nach 2 Tagen	Mäßig	Starke Fraktionsbildung mit festem Bodensatz
	18*2	7,4	80 nach 2 Tagen	Schlecht	Starke Fraktionsbildung in Streichfarbe
30	19*1	7,1	20 nach einem Tag	Gut	
	20*2	5,6	210 nach einem Tag	Schlecht	
	21*2	8,8	20 nach einem Tag	Schlecht	
35	22*2	6,4	20 nach einem Tag	Mäßig	
	23*2	6,7	20 nach einem Tag	Schlecht	
	24*1	5,7	290 nach 3 Stunden	Noch gut	
40	25*2	5,5	10000 nach 3 Stunden	Schlecht	Wg. Zu hoher Viskosität nicht einsetzbar
	26*2		Fest		Kein Blatt
45	27*2	5,5	75 nach 3 Stunden	Mäßig	Keine homogene Streichfarbe möglich, leichte Agglomeratbildung
	28*2	5,6	80 nach 3 Stunden	Schlecht	
	29*1	7,3	650 nach 3 Stunden	Gut	
50	30*2	6,5	170 nach 3 Stunden	Schlecht	
	31*2	8,9	20 nach 3 Stunden	Schlecht	Fraktionsbildung in Streichfarbe, kein homogener Auftrag möglich
55	32*2	7,2	20 nach 3 Stunden	Mäßig	Fraktionsbildung in Streichfarbe, kein homogener Auftrag möglich

(fortgesetzt)

Versuch	PH-Wert	Viskosität [Brookfield (Spindel 3/100 rpm / 23 °C)]	Fingerwischtest (nach 3 Tagen)	Kommentare
33*2	7,1	20 nach 3 Stunden	Schlecht	Fraktionsbildung in Streichfarbe, kein homogener Auftrag möglich
*1) erfindungsgemäße Beispiel *2) Vergleichsbeispiel *3) d.h. leicht verbessert gegenüber Ergebnis ohne Vernetzerzugabe				

**Patentansprüche**

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat,

- wobei das bahnförmige Substrat auf seiner ersten Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit

- (i) mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor als unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierende Komponenten,
- (ii) mindestens einem Pigment und
- (iii) mindestens einem Bindemittel

- sowie eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckende Schutzschicht trägt,
- wobei der Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 35 bis 58 Gew.-% (atro) liegt und
- wobei das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,5:1 bis 1,5:1 liegt,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

- o das bahnförmige Substrat auf seiner der ersten Seite gegenüberliegenden zweiten Seite eine pigmenthaltige Rückseitenbeschichtung geeignet zur Bedruckung im Offset- und Flexodruckverfahren trägt und
- o die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Substanz enthält mit einer wirksamen Komponente, ausgesucht aus der Liste, umfassend Diisocyanat und Hexamethylendiisocyanat.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagierenden Komponenten in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 37,5 bis 42 Gew.-% (atro) liegt.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 0,65:1 bis 1,45:1 liegt.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Pigment Calciumcarbonat enthält.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht voll verseiften Polyvinylalkohol ist.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel in der Aufzeichnungsschicht ein Ethylen-Vinylalkohol Copolymer ist.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht durch eine aufgedruckte, vernetzbare und unter Einfluss von energiereicher Strahlung vernetzten Schutzschicht abgedeckt ist.

## EP 1 543 984 B1

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufzeichnungsschicht durch die Schutzschicht vollständig abgedeckt ist.
- 5 9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine pigmentierte Zwischenschicht angeordnet ist.
- 10 10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Substanz mit Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponente enthält.
- 11 11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung als Pigment Calciumcarbonat enthält.
- 15 12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung ein oder mehrere der nachfolgend aufgezählten Bindemittel enthält: Stärke, Styrolbutadienlatex, Carboxy-Methylcellulose.
- 20 13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 0,5 bis 8 Gew.% (atro) eine als Vernetzer wirkende Substanz mit Diisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat als wirksame Komponente enthält.
- 25 14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Pigmentanteil in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 75 bis 90 Gew.-% (atro) liegt.
- 30 15. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- o das Verhältnis von Pigment in Gew.-% (atro) zu Bindemittel in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 18:1 bis 3,4:1 und
  - o das Verhältnis von Bindemittel in Gew.-% (atro) zu Vernetzer in Gew.-% (atro) in der Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 20:1 bis 1:1 liegt.
- 35 16. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Bedruckung mit einem Analogdruck-Verfahren ausgewählt aus der Gruppe umfassend Offsetdruck, Tiefdruck, Siebdruck und Flexodruck.

### Claims

- 40 1. Heat-sensitive recording material having a web-form substrate,
- the web-form substrate bearing on its first side a heat-sensitive recording layer having
    - 45 (i) at least one colour precursor and at least one colour acceptor as components that react with one another under the action of heat to form a colour,
    - (ii) at least one pigment and
    - (iii) at least one binder,
  - and a protective layer covering the heat-sensitive recording layer,
  - 50 • the proportion of components that react with one another under the action of heat to form a colour in the heat-sensitive recording layer being in a range of from 35 to 58 % by weight (bone dry) and
  - the ratio of pigment in % by weight (bone dry) to binder in % by weight (bone dry) in the heat-sensitive recording layer being in a range of from 0.5:1 to 1.5:1,
- 55 **characterised in that**
- o the web-form substrate bears on its second side opposite from the first side a pigment-containing rear-side coating suitable for printing in offset and flexographic printing processes and

## EP 1 543 984 B1

o the rear-side coating contains at least one substance acting as cross-linker, which contains an active component selected from the list comprising diisocyanate and hexamethylene diisocyanate.

- 5 2. Heat-sensitive recording material according to claim 1, **characterised in that** the proportion of components that react with one another under the action of heat to form a colour in the heat-sensitive recording layer is in a range of from 37.5 to 42 % by weight (bone dry).
- 10 3. Heat-sensitive recording material according to either one of claims 1 and 2, **characterised in that** the ratio of pigment in % by weight (bone dry) to binder in % by weight (bone dry) in the heat-sensitive recording layer is in a range of from 0.65:1 to 1.45:1.
- 15 4. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the heat-sensitive recording layer contains calcium carbonate as pigment.
- 20 5. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the binder in the recording layer is fully saponified polyvinyl alcohol.
- 25 6. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the binder in the recording layer is an ethylene/vinyl alcohol copolymer.
- 30 7. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the recording layer is covered by a printed-on, crosslinkable protective layer that is cross-linked under the effect of high-energy radiation.
- 35 8. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 7, **characterised in that** the recording layer is completely covered by the protective layer.
- 40 9. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** a pigmented intermediate layer is arranged between the substrate and the heat-sensitive recording layer.
- 45 10. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 9, **characterised in that** the rear-side coating contains at least one substance acting as cross-linker containing hexamethylene diisocyanate as active component.
- 50 11. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** the rear-side coating contains calcium carbonate as pigment.
- 55 12. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 11, **characterised in that** the rear-side coating contains one or more of the following binders: starch, styrene-butadiene latex, carboxymethylcellulose.
13. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 12, **characterised in that** the rear-side coating contains in a range of from 0.5 to 8 % by weight (bone dry) a substance acting as cross-linker containing diisocyanate and/or hexamethylene diisocyanate as active component.
14. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 13, **characterised in that** the proportion of pigment in the rear-side coating is in a range of from 75 to 90 % by weight (bone dry).
15. Heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 14, **characterised in that**
  - o the ratio of pigment in % by weight (bone dry) to binder in % by weight (bone dry) in the rear-side coating is in a range of from 18:1 to 3.4:1 and
  - o the ratio of binder in % by weight (bone dry) to cross-linker in % by weight (bone dry) in the rear-side coating is in a range of from 20:1 to 1:1.
16. Use of a heat-sensitive recording material according to any one of claims 1 to 15 for printing using an analog printing process selected from the group consisting of offset printing, intaglio printing, screen printing and flexographic printing.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur avec un substrat en forme de bande,

5 - dans lequel le substrat en forme de bande porte, sur sa première face, une couche d'enregistrement sensible à la chaleur, comprenant

(i) au moins un précurseur de colorant et au moins un accepteur de couleur comme composants réagissant l'un avec l'autre de manière chromogène sous l'action de la chaleur,

10 (ii) au moins un pigment et

(iii) au moins un liant,

- ainsi qu'une couche protectrice recouvrant la couche d'enregistrement sensible à la chaleur,

15 - dans lequel la part de composants réagissant l'un avec l'autre de manière chromogène sous l'action de la chaleur dans la couche d'enregistrement sensible à la chaleur se situe dans une plage de 35 à 58 % en poids (atro) et

- dans lequel le rapport du pigment en % en poids (atro) au liant en % en poids (atro) dans la couche d'enregistrement sensible à la chaleur se situe dans une plage de 0,5:1 à 1,5:1,

20 **caractérisé en ce que**

- le substrat en forme de bande porte, sur sa seconde face opposée à la première face, un revêtement de verso contenant des pigments, convenant à l'impression en mode d'impression offset et en mode d'impression flexo-

25 - le revêtement de verso contient au moins une substance agissant comme agent de réticulation avec un composant actif choisi dans la liste comprenant un diisocyanate et le diisocyanate d'hexaméthylène.

30 2. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la part de composants réagissant l'un avec l'autre de manière chromogène sous l'action de la chaleur dans la couche d'enregistrement sensible à la chaleur se situe dans une plage de 37,5 % à 42 % en poids (atro).

35 3. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le rapport du pigment en % en poids (atro) au liant en % en poids (atro) dans la couche d'enregistrement sensible à la chaleur se situe dans une plage de 0,65:1 à 1,45:1.

40 4. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement sensible à la chaleur contient du carbonate de calcium comme pigment.

45 5. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le liant de la couche d'enregistrement est de l'alcool polyvinylique entièrement saponifié.

50 6. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le liant de la couche d'enregistrement est un copolymère d'éthylène/alcool vinylique.

55 7. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement est recouverte d'une couche protectrice réticulable imprimée et réticulée sous l'action de rayons fortement énergétiques.

8. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement est complètement recouverte de la couche protectrice.

9. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**une couche intermédiaire pigmentée est agencée entre le substrat et la couche d'enregistrement sensible à la chaleur.

55 10. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le revêtement de verso contient au moins une substance agissant comme agent de réticulation avec du diisocyanate d'hexaméthylène comme composant actif.

## EP 1 543 984 B1

11. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le revêtement de verso contient du carbonate de calcium comme pigment.
- 5 12. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le revêtement de verso contient un ou plusieurs liants parmi les liants énumérés suivants : amidon, latex de styrène/butadiène, carboxyméthylcellulose.
- 10 13. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** le revêtement de verso contient dans une plage de 0,5 à 8 % en poids (atro) une substance agissant comme agent de réticulation avec du diisocyanate et/ou du diisocyanate d'hexaméthylène comme composant actif.
- 15 14. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la part de pigment dans le revêtement de verso se situe dans une plage de 75 à 90 % en poids (atro).
- 20 15. Matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que**
- le rapport du pigment en % en poids (atro) au liant en % en poids (atro) dans le revêtement de verso se situe dans une plage de 18:1 à 3,4:1 et
  - le rapport du liant en % en poids (atro) à l'agent de réticulation en % en poids (atro) dans le revêtement de verso se situe dans une plage de 20:1 à 1:1.
- 25 16. Utilisation d'un matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour l'impression avec un procédé d'impression analogue choisi dans le groupe comprenant l'impression offset, l'impression en taille douce, la sérigraphie et l'impression flexographique.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 3836660 C [0002]
- DE 3720171 A [0003]
- US 20030073576 A1 [0004]
- EP 0664224 A2 [0005]
- DE 19958095 A1 [0006] [0007]
- EP 1040933 A1 [0007]
- WO 9914055 A1 [0008]