

(19)



(11)

**EP 2 546 067 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**16.01.2013 Patentblatt 2013/03**

(51) Int Cl.:  
**B41M 5/155 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **12155798.7**

(22) Anmeldetag: **16.02.2012**

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

(72) Erfinder: **Heyer, Dr., Horst**  
**32791 Lage (DE)**

(74) Vertreter: **Hiller, Volker**  
**Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH**  
**Werk Flensburg**  
**Husumer Strasse 12**  
**24941 Flensburg (DE)**

(30) Priorität: **14.07.2011 EP 11173923**

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

### (54) **Verfahren zur Herstellung eines druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterials**

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes, wobei ein derartiges Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

■ Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;

■ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel,
- Zink-Salicylat;

■ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer Farb-Reaktionsschicht;

■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

■ Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der Farb-

Reaktionsschicht.

Gekennzeichnet wird das neue Verfahren dadurch, dass die Farb-Reaktionsschicht ausgebildet wird als CF-Schicht und dass das Verfahren ferner vor dem Verfahrensschritt des Aufrollens des bahnförmigen Substrats mit der als CF-Schicht ausgebildeten Farb-Reaktionsschicht mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel
- und bevorzugt zusätzlich Mittel zur Hydrophobierung;

Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten und bevorzugt hydrophoben Beschichtung auf der Rückseite des Substrats;

Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung.

**EP 2 546 067 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes, genauer ein derartiges Verfahren, das mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

5

■ Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;

10

■ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

15

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel,
- Zink-Salicylat;

20

■ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer Farb-Reaktionsschicht;

■ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

■ Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der Farb-Reaktionsschicht.

25

**[0002]** Grundsätzlich sind allgemein Zink-Benzoate als Farbakzeptor in farbreaktiven Aufzeichnungsmaterialien bekannt. So offenbart beispielsweise die nicht gattungsgemäße EP 1 375 182 A1 das mit Zink-Salicylat nicht identische Zink-4-Nitrobenzoate als Entwicklerkomponente in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien. In der EP 2 161 255 A1 werden allgemein unter anderem Zink-Benzoate und auch solche Farbreaktoren, zu der auch das diesseits vorgeschlagene Zink-Salicylat gehört, als Komponenten von farbreaktiven Aufzeichnungsmaterialien offenbart, ohne dass die Schrift auf mögliche Ausgestaltungen derartigen Farbreaktionsschichten oder gar auf Herstellungsverfahren zur Ausbildung von Aufzeichnungsmaterialien mit derartigen Farbreaktionsschichten eingeht.

30

**[0003]** Gegenstand der US 4,257,935 A ist eine farbreaktorende Streichfarbenzusammensetzung, welche gemäß einführender Passagen bevorzugt für druckempfindliche Aufzeichnungssysteme Verwendung finden soll. Ausschließlich im Rahmen eines Beispiels und innerhalb eines Vergleichs mit einem handelsüblichen Transferblatt enthält eine solche Streichfarbenzusammensetzung neben Zink-Salicylat als Farbakzeptor sowie Stärke und Latex als Bindemittel ein Clay als Pigment, dessen mögliche Einbindung in der die dort vorgeschlagene Streichfarbenzusammensetzung erläuternden Beschreibung keine Erwähnung findet.

35

**[0004]** Im gleichen Maße ist aus der EP 0 485 064 A1 eine SC (selfcontained) -Streichfarbenzusammensetzung zur Ausbildung eines Selbstdurchschreibepapiers bekannt, für die Zink-Salicylat als Farbakzeptor, eine Vielzahl möglicher Komponenten wie Stärke und Polyvinylalkohol als Bindemittel sowie optional auch verschiedene Pigmente als mögliche Füllstoffe offenbart werden.

40

**[0005]** Schließlich schlägt auch die EP 0 360 522 A2 eine Entwickler-Zusammensetzung vor, welche als möglichen Farbakzeptor Zink-Salicylat enthält. Während die mögliche Einbindung von Bindemitteln in die Entwickler-Zusammensetzung erwähnt wird, sucht man nach möglichen Hinweisen auf die Einbindung von Pigmenten in eine solche Entwickler-Zusammensetzung vergebens.

45

**[0006]** Ausgehend von dem vorstehend umrissenen Stand der Technik sahen sich die Erfinder vor die Aufgabe gestellt, der Öffentlichkeit ein neues Verfahren zur Herstellung eines CF-Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes in Verbindung beispielsweise mit einem auch durchaus handelsüblichen CB-Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, bei dem das nach diesem Verfahren hergestellte CF-Aufzeichnungsmaterial

50

über eine hervorragende Kurzzeit-Farbreakwicklung sowie über eine sehr gute Farbintensität der durch lokale Druckeinwirkung bewirkten Schriftbilder verfügt, weil die bekannten druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien hier mitunter am Markt nicht vollends überzeugende Ergebnisse zu bringen in der Lage sind,

55

hinsichtlich der für die Herstellung von Formularensätzen besonders wichtigen Selbsttrennverleimbarkeit vorteilhaft ausgebildet ist,

über eine gute Offset-Bedruckbarkeit insbesondere auf der Seite mit der CF-Schicht verfügt, weil Kundenanfor-

derungen inzwischen häufig eine Offsetbedruckung der druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vorsehen und

5  im Rahmen seiner Herstellung einen problemlosen und stabilen Maschinenlauf auch bei höheren Maschinenlaufgeschwindigkeiten gewährleistet.

10 **[0007]** Die Aufgabe wird nach den Erkenntnissen der Erfinder gelöst mittels eines Verfahrens zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes, wobei ein derartiges Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

15  Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;

20  Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel,
- Zink-Salicylat;

25  Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer Farb-Reaktionsschicht;

Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der Farb-Reaktionsschicht.

30 **[0008]** Gekennzeichnet wird das neue Verfahren dadurch, dass die Farb-Reaktionsschicht ausgebildet wird als CF-Schicht und dass das Verfahren ferner mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel
- und bevorzugt zusätzlich Mittel zur Hydrophobierung;

35  Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten und bevorzugt hydrophoben Beschichtung auf der Rückseite des Substrats;

40  Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung.

**[0009]** Die drei oben aufgeführten die Erfindung kennzeichnenden Verfahrensschritte sind dabei vor den Verfahrensschritt des Aufrollens des bahnförmigen Substrats mit der als CF-Schicht ausgebildeten Farb-Reaktionsschicht einzuschließen. Gleichzeitig gilt es als eine mögliche und hier bevorzugte Ausführungsform des diesseits vorgeschlagenen Verfahrens, wenn von den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten die Verfahrensschritte

- Ausbilden eines bahnförmigen Substrats,
- 45 - Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer CF-Schicht;
- Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;
- 50 - Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten und bevorzugt hydrophoben Beschichtung auf der Rückseite des Substrats;
- 55 - Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung;

- Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der CF-Schicht und der rückseitigen Beschichtung.

in der obigen Reihenfolge abgearbeitet werden Unter CF-Schichten (coated front) werden im Sinne der vorliegenden Schrift Schichten mit Farmentwicklern (Farbnehmern bzw. Farbakzeptoren) verstanden, die als Farmentwicklerpigment, oder wie im erfindungsgemäßen Fall als öllösende sauer reagierende organische Substanzen ausgebildet sein können und die mit geeigneten Farbstoffvorläufern, bevorzugt Leuko-Farbstoffe, zu einer Farbreaktion führen, bei der ein Farbkomplex gebildet wird. Zu den aus dem Stand der Technik allgemein bekannten organischen Farbakzeptoren gehören beispielsweise phenolische Substanzen, wie Phenol, Resorcin, Naphthole und Salicylsäure, die auch alkylsubstituiert sein können und die als Monomere, Oligomere oder Polymere (Harze) vorliegen können.

**[0010]** Im Gegensatz zu den oben erklärten CF-Schichten enthalten CB-Schichten (coated back), wie sie in der vorliegenden Schrift verstanden werden, Mikrokapseln, in denen sich in einem geeigneten Lösungsmittel Farbstoffvorläufer befinden. Grundsätzlich bewirkt die Ausübung eines lokal begrenzten Druckes auf die CB-Beschichtung beispielsweise durch Beschriftung mittels Stift oder Schreibmaschine ein Aufbrechen der Mikrokapseln, was zu einer Freisetzung der zuvor eingekapselten Farbstoffvorläufer führt. Kommen dann Farbstoffvorläufer aus den Mikrokapseln mit dem Zink-Salicylat als mindestens ein Farbakzeptor innerhalb der CF-Schicht zusammen, kommt es zur Ausbildung einer Farbreaktion, die genau nur dort stattfindet, wo zuvor durch die Druckausübung die Mikrokapseln aufgebrochen sind: in der Regel geschieht dieses entlang einer Schriftlinie, die durch Beschriftung mittels Stift oder Schreibmaschine ausgebildet wird. Schließlich beinhaltet eine SC-Schicht, wie sie schon zuvor in Absatz [0004] Erwähnung gefunden hat, sowohl eingekapselte Farbstoffvorläufer wie auch mit diesen Farbstoffvorläufern nach ihrer Freisetzung reagierende Farbakzeptoren.

**[0011]** Im Zuge der dieser Erfindung vorausgegangenen Versuche zeigte sich eine Präferenz der Erfinderschaft hinsichtlich solcher, mit nach dem hier vorgeschlagenen Verfahren hergestellten CF-Aufzeichnungsmaterialien farbbildend zu verbindenden CB-Aufzeichnungsmaterialien, welche Mikrokapseln aufweisen, die hinsichtlich Größe und der darin bevorzugt verwendeten Leuko-Farbstoffe weitestgehend nicht eingeschränkt sind. Besonders bewährt sind jedoch solche Mikrokapseln, die ein Wandmaterial aus Melamin-Formaldehyd-Harz bei einer bevorzugten mittleren Kapselgröße in einem Bereich insbesondere von 4 bis 6 µm aufweisen. Als Kapselinhalt kommt bevorzugt Diisopropyl-naphtalin-Öl (KMC-Öl der Rütgers Novares GmbH, Duisburg - Deutschland) zum Einsatz, das als Farbstoffvorläufer Leuko-Farbstoffe in einem Bereich von 4 bis 7,5 Gew.-% enthält.

**[0012]** Als bahnförmiges Substrat für das hier vorgeschlagene Verfahren gilt Papier als bevorzugt, das insbesondere zum Einsatz kommt

- als nicht oberflächenbehandeltes, in der Masse geleimtes Papier,
- als ungeleimtes, aber zumindest vorderseitig und/oder rückseitig präpariertes Papier - wobei als Mittel zur Präparation bevorzugt eine Stärkelösung gegebenenfalls mit Oberflächen leimenden Zusätzen zum Einsatz kommt,
- als zumindest vorderseitig mit einer Polyolefinbeschichtung versehenes Papier.

Genauso vorstellbar als bahnförmiges Substrat ist beispielsweise eine Folie, insbesondere eine Corona-behandelte Folie.

**[0013]** Das Ausbilden des bahnförmigen Substrates in seiner Ausführung als Papier geschieht beispielsweise auf einer Papiermaschine, bei der in mindestens einer vorgeschalteten Mischbütte eine Papierpulpe aus verschiedenen Zellstoffen, gegebenenfalls Holzschliff, Füllstoffen und Wasser angesetzt wird und wo zu dieser Papierpulpe vor Ihrer Zuführung zur Papiermaschine bevorzugt weitere Bestandteile wie beispielsweise Harzleim zur Masseleimung sowie weitere übliche Zuschlagstoffe, wie Pigmente, Nuancierfarbstoffe und/oder optische Aufheller zugegeben werden. Nach einem möglichen und bevorzugten Glätten der Papierbahn als bahnförmiges Substrat kann diese am Ende der Papiermaschine als Halbfertigprodukt auf einen Tambour aufgerollt werden.

**[0014]** Nach einem gegebenenfalls notwendigen vorgeschalteten Abrollen des bahnförmigen Substrats als Halbfertigprodukt von einem Tambour wird die erste Beschichtungszusammensetzung bevorzugt

- entweder unter Nutzung eines Druckwerks, ganz besonders bevorzugt unter Nutzung von mindestens einem Offset-Druckwerk,
- oder unter Nutzung eines Streichaggregats

auf die Vorderseite des Substrats aufgebracht, wobei das Streichaggregat bevorzugt ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Luftbürste und ganz besonders bevorzugt Vorhangbeschichter. Gerade bei der Nutzung eines Vorhangbeschichters sowohl in seiner Ausgestaltung als Schlitzgießer mit

nach unten geöffnetem Farbkopf, aus dem sich unmittelbar der Farbvorhang bildet, wie auch in seiner Ausgestaltung als Gleitflächenbeschichter, bei dem der Farbkopf die Beschichtungsmasse auf ein schräg nach unten orientiertes Ablaufblech gibt, von wo aus sich der Farbvorhang bildet, konnten besonders überzeugende Produkt- und insbesondere besonders überzeugende Maschinenlaufeigenschaften innerhalb des Streichvorgangs beobachtet werden, was schließlich zu einem besonders homogenen Erscheinungsbild der CF-Schicht aus der ersten Beschichtungszusammensetzung führt. Die zur Ausbildung einer CF-Schicht genutzte erste Beschichtungszusammensetzung ist dabei bevorzugt wässrig. Die anschließende Trocknung der ersten Beschichtungszusammensetzung geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Nach dem Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung wird die so ausgebildete CF-Schicht bevorzugt zumindest leicht satiniert. Die flächenbezogene Masse der CF-Schicht aus der ersten Beschichtungszusammensetzung liegt bevorzugt zwischen 3,2 und 7,2 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 3,4 und 4,8 g/m<sup>2</sup>.

**[0015]** Im Rahmen einer möglichen Ausführungsform, die mit allen hier vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten kombinierbar ist, kann die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CF-Schicht auch nur partiell

- in Form eines Musters oder
- in Form geometrischer Figuren, wie Quadrat, Rechteck, Ellipse oder
- in Form alphanumerischer Zeichen

aufgetragen werden, wobei die Auftragung hier bevorzugt mit Hilfe eines Druckwerks, ganz besonders bevorzugt mit Hilfe eines Offset-Druckwerks bewerkstelligt werden kann. In diesem Fall einer nur partiell aufgetragenen CF-Schicht, aber keineswegs beschränkt auf diesen Fall, gilt es als bevorzugt, wenn auf die Vorderseite des Substrates zwischen dem Substrat selbst und der CF-Schicht mit dem Zink-Salicylat

(a.) eine Stärke-Präparation gegebenfalls mit Oberflächen leimenden Zusätzen und/oder

(b.) ein pigmentierter Überzug aufgetragen wird. Dieser pigmentierte Überzug weist dann bevorzugt mindestens ein anorganisches Pigment auf, wofür sich insbesondere kalziniertes Kaolin anbietet. Jedoch auch folgende anorganische Pigmente sind als Bestandteile des pigmentierten Überzugs sehr gut geeignet: Siliziumoxid, Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar. Neben den anorganischen Pigmenten enthält der pigmentierte Überzug mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar.

**[0016]** Bevorzugt weist die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CF-Schicht neben dem Zink-Salicylat erfindungsgemäß mindestens ein anorganisches Pigment auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid. Insbesondere ist es möglich, dass die CF-Schicht eine Pigmentmischung enthält, wobei die Pigmentmischung mindestens ein anorganisches Pigment, noch besser mindestens zwei anorganische Pigmente enthält, ausgesucht bzw. jeweils ausgesucht aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid. Ganz besonders bevorzugt seitens der Erfinderschaft umfasst die CF-Schicht eine Pigmentmischung aus genau zwei stofflich verschiedenen anorganischen Pigmenten, jeweils ausgesucht aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid. Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführung enthält die CF-Schicht eine Pigmentmischung ausschließlich aus natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat. In einem solchen Fall zeigten die der Erfindung voraus gegangenen Versuche und Versuchsanfertigungen, dass eine besondere Präferenz seitens der Erfinderschaft auf eine CF-Schicht mit dem Zink-Salicylat als mindestens ein Farbakzeptor gelegt wird, bei dem als Pigment eine Pigmentmischung aus natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat enthalten ist, wobei das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis von natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat in einem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 liegt.

**[0017]** Wesentlich an einer derartigen Pigmentmischung ist die Einstellung der Porosität der CF-Schicht in entscheidender Weise über mindestens zwei, wie oben ausgeführt bevorzugt über genau zwei Pigmente, von denen das eine Pigment eine tendenziell höhere Porosität der Beschichtung gewährleistet, wobei in der bevorzugten Pigmentmischung des vorherigen Absatzes diese Aufgabe seitens des gefällten Kalziumkarbonats wahrgenommen wird, während das

andere Pigment eine tendenziell niedrigere Porosität der Beschichtung zu gewährleisten hat, im bevorzugten Beispiel durch das natürliche Kaolin gegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde erkannt, dass mittels der Porosität sowohl die Offset-Bedruckbarkeit als auch die Selbsttrenn-Verleimbarkeit des Papiers optimiert werden kann. Die Erfinderschaft konnte bei den diesbezüglich besonders überzeugenden Proben, aufweisend ein Substrat mit rückseitiger Stärkepräparation und einem vorderseitigen Beschichtungsauftrag als CF-Schicht aus einer ersten Beschichtungszusammensetzung gemäß den Eckdaten aus Tabelle 1, Bristow-Messwerte (Prüfbarkeit: Levacell violett 6 BG, verdünnt 1:500; Tintenmenge: 40 µm; schmaler Spalt) in einem bevorzugten Bereich von:

- 25,0 - 32,0 cm (Messgeschwindigkeit 1,60 mm/sec),
- 31,0 - 37,0 cm (Messgeschwindigkeit 3,45 mm/sec),
- 37,0 - 45,0 cm (Messgeschwindigkeit 8,55 mm/sec)

notieren. Nicht zuletzt, um solche bevorzugten Messwerte zu erreichen, gelten genauso Pigmentmischungen aus kalziniertem Kaolin und Aluminiumhydroxid insbesondere mit einem Mischungsverhältnis in einem Bereich von 1 : 1,8 bis 1 : 2,8 sowie aus kalziniertem Kaolin und Talkum insbesondere mit einem Mischungsverhältnis in einem Bereich von 1 : 1,2 bis 1 : 2,5 als besonders bevorzugt.

**[0018]** Neben einem anorganischen Pigment und insbesondere einer Pigmentmischung aus mindestens zwei anorganischen Pigmenten, aus gesucht aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid enthält die CF-Schicht bevorzugt mindestens ein Bindemittel, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Styrol-Butadien-Latex, Styrol-Acrylat-Latex, Stärke, Polyvinylalkohol. Die Präferenz der Erfinderschaft liegt dabei auf Styrol-Butadien-Latex, der insbesondere zusammen mit Stärke zum Einsatz kommt.

**[0019]** Innerhalb der CF-Schicht gilt es überdies als bevorzugt, wenn das Zink-Salicylat in einem Bereich von 4 bis 14 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 5,5 bis 11,0 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der CF-Schicht - in dieser Schicht eingebunden ist. Gleichzeitig wurde es als besonders vorteilhaft erkannt und gilt als bevorzugt, wenn das auf Gew.-% innerhalb der CF-Schicht bezogene Verhältnis

Zink-Salicylat<sub>gesamt</sub>: anorganisches Pigment<sub>gesamt</sub>  
in einem Bereich von 1 : 6,5 bis 1 : 14,0,  
ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 : 7,5 bis 1 : 12,5 liegt.

**[0020]** Bei der Ausgestaltung einer derartigen CF-Schicht konnten dabei besonders überzeugende Ergebnisse erzielt werden, wenn eine Rezeptur nach den Eckdaten der folgenden Tabelle 1 benutzt wurde, die als ganz besonders bevorzugt gelten:

Komponente	Menge
Gefälltes Kalziumkarbonat	Zusammen 60-80 Gew.-% mit einem Verhältnis Kalzium-karbonat: Kaolin in einem Bereich von 2:1 bis 1:2
Natürliches Kaolin	
Stärke	Zusammen 8-18 Gew.-% mit einem Verhältnis Stärke : Styrol-Butadien-Latex in einem Bereich von 1:1 bis 1:2,5
Styrol-Butadien-Latex	
Zink-Salicylat	4-14 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5,5 bis 11 Gew.-%

**[0021]** Entsprechend der dieser Erfindung zugrunde liegenden Entwicklungs- und Produktionsarbeiten zeigte sich überdies eine besondere Präferenz der Erfinderschaft hinsichtlich des Einsatzes von Zink-Salicylat ER-054 des Herstellers Sanko Co., Ltd., Japan, welches in allen hier aufgezeigten Ausführungsformen und -varianten als bevorzugt gilt.

**[0022]** Es stellt eine bevorzugte Ausführung der hier vorgeschlagenen Erfindung dar, wenn das Substrat auf seiner Rückseite eine Beschichtung aus einer zweiten Beschichtungszusammensetzung trägt, die ganz besonders bevorzugt mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel,
- Mittel zur Hydrophobierung dieser pigmentierten Beschichtung auf der Rückseite des Substrats.

**[0023]** Als anorganisches Pigment innerhalb dieser rückseitigen Beschichtung bietet sich Kieselsäure, Kaolin, Aluminium(hydr)oxid und insbesondere natürliches und auch gefälltes Kalziumkarbonat an, auch eine Mischung dieser genannten anorganischen Pigmente bevorzugt untereinander oder aber auch mit anderen anorganischen Pigmenten ist vorstellbar. Sofern neben den zuvor offenbarten Pigmenten auch andere Pigmente innerhalb der rückseitigen Beschichtung zum Einsatz kommen sollen, gilt es als bevorzugt, wenn diese anderen anorganischen Pigmente in einem auf Gew.-% bezogenen Mischungsverhältnis zu Kieselsäure, Aluminium(hydr)oxid oder insbesondere natürlichem bzw. auch gefälltem Kalziumkarbonat zwischen 1 : 4 und 1 : 25 innerhalb der zweiten Beschichtungszusammensetzung eingebunden sind.

**[0024]** Als Bindemittel innerhalb dieser rückseitigen Beschichtung bietet sich Styrol-Acrylat-Latex, Stärke, Polyvinylalkohol und ganz besonders bevorzugt Styrol-Butadien-Latex an. Als Mittel zur Hydrophobierung der pigmentierten Beschichtung kommen insbesondere Wachs und/oder AKD-Leim zum Einsatz.

**[0025]** Die Aufbringung der zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten und bevorzugt hydrophoben Beschichtung auf der Rückseite des Substrats geschieht bevorzugt mittels eines Streichaggregats, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Vorhangbeschichter, Streichmesser- und (Roll-)Rakelstreichwerk. Die zur Ausbildung dieser pigmentierten Rückseitenbeschichtung genutzte zweite Beschichtungszusammensetzung ist ebenfalls bevorzugt wässrig. Die sich nach der Aufbringung anschließende Trocknung der zweiten Beschichtungszusammensetzung geschieht erneut üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Die flächenbezogene Masse der pigmentierten Rückseitenbeschichtung aus der zweiten Beschichtungszusammensetzung liegt bevorzugt zwischen 2,5 und 4,2 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 2,7 und 3,7 g/m<sup>2</sup>.

**[0026]** Die nachfolgenden Beispiele werden zusammen mit den nachfolgenden Vergleichsbeispielen die Erfindung weiter verdeutlichen:

**[0027]** Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als bahnförmiges Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholzcellulosestoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 47 g/m<sup>2</sup> unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen und insbesondere unter Zusatz von Harzleim zur Masseleimung hergestellt und am Ende der Papiermaschine als Halbfertigprodukt auf einen Tambour aufgerollt.

**[0028]** Innerhalb einer Streichmaschine wird nach dem notwendigen Abrollen des bahnförmigen Substrats als Halbfertigprodukt vom Tambour vorderseitig unter Verwendung eines Vorhangbeschichters in seiner Ausgestaltung als Schlitzgießer eine erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CF-Schicht und rückseitig unter Verwendung eines weiteren Vorhangbeschichters in seiner Ausgestaltung als Schlitzgießer eine zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten und hydrophoben Beschichtung aufgebracht und jeweils getrocknet. Dabei enthält die zweite Beschichtungszusammensetzung als Hauptbestandteile natürliches Kalziumkarbonat als Pigment, Styrol-Acrylat-Latex und Stärke als Bindemittelmischung und AKD-Leim als Mittel zur Hydrophobierung der pigmentierten Rückseitenbeschichtung. Während die rückseitige Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von 3,0 g/m<sup>2</sup> aufgetragen wird, liegt die flächenbezogene Masse für die CF-Schicht bei 4,0 g/m<sup>2</sup>.

**[0029]** Innerhalb der drei erfindungsgemäßen Beispiele und der vier Vergleichsbeispiele wird die CF-Schicht alternativ aus sieben verschiedenen ersten Beschichtungszusammensetzungen ausgebildet, wobei sich diese Beschichtungszusammensetzungen unterscheiden wie wiedergegeben in der nachfolgenden Tabelle 2.

Tabelle 2

Komponente	Menge [Gew.-%]						
	Erfindungsgemäßes Beispiel 1	Erfindungsgemäßes Beispiel 2	Erfindungsgemäßes Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Gefälltes Kalziumkarbonat	37,8	---	---	37,8	36,6	75,4	---
Natürliches Kaolin	37,8	---	---	37,8	36,6	---	75,4
kalziniertes Kaolin	---	23,0	31,0	---	---	---	---
Aluminiumhydroxid	---	53,7	---	---	---	---	---
Talkum	---	---	46,5	---	---	---	---
Stärke	4,5	3,8	---	4,5	4,4	4,5	4,5
Styrol-Butadien-Latex	7,6	---	6,2	7,5	7,3	7,5	7,5
Styrol-Acrylat-Latex	---	6,9	---	---	---	---	---
Polyvinylalkohol	---	---	3,9	---	---	---	---
Zink-Salicylat	9,1	9,1	9,1	---	---	9,1	9,1
Phenolharz	---	---	---	9,1	11,7	---	---

**[0030]** Bei der Betrachtung fertig gestellter Proben einerseits der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 und andererseits der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Beispiele hinsichtlich der zuvor definierten Aufgabenaspekte

(i.-1) Kurzzeit-Farbentwicklung,

(i.-2) Farbintensität,

(ii.) Selbsttrennverleimbarkeit,

(iii.) Offset-Bedruckbarkeit und

(iv.) Runnability

im Zusammenspiel mit einem jeweils gleichen, dem Stand der Technik entsprechenden CB-Aufzeichnungsmaterial schnell klar. Es ergeben sich Beurteilungen gemäß Tabelle 3:

Aspekt	Erfindungsgemäßes Beispiel 1	Erfindungsgemäßes Beispiel 2	Erfindungsgemäßes Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
(i.-1)	++	++	++	0	0	+	0
(i.-2)	++	++	++	0	0	+	+
(ii.)	++	++	++	0	+	++	-
(iii.)	++	++	++	+	+	--	--
(iv.)	++	++	++	++	0	+	++

**[0031]** Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes, mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfassend:

- Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;

- Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel,
- Zink-Salicylat;

- Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer Farb-Reaktionsschicht;

- Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

- Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der Farb-Reaktionsschicht.

**dadurch gekennzeichnet,**

- **dass** die Farb-Reaktionsschicht ausgebildet wird als CF-Schicht und

- **dass** das Verfahren ferner vor dem Verfahrensschritt des Aufrollens des bahnförmigen Substrats mit der als CF-Schicht ausgebildeten Farb-Reaktionsschicht mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel
- und bevorzugt zusätzlich Mittel zur Hydrophobierung;

- Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer pigmentierten und bevorzugt hydrophoben Beschichtung auf der Rückseite des Substrats;
- Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung.

- 5     **2.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste.
- 10    **3.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Beschichtungszusammensetzung mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Vorhangbeschichter, Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerk.
- 15    **4.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zink-Salicylat in einem Bereich von 4 bis 14 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der CF-Schicht - in dieser CF-Schicht eingebunden ist.
- 20    **5.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zink-Salicylat in einem Bereich von 5,5 bis 11,0 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der CF-Schicht - in dieser CF-Schicht eingebunden ist.
- 25    **6.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Schicht zusätzlich mindestens ein anorganisches Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid.
- 30    **7.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% innerhalb der CF-Schicht bezogene Verhältnis  
Zink-Salicylat<sub>gesamt</sub>: anorganisches Pigment<sub>gesamt</sub> in einem Bereich von 1 : 6,5 bis 1 : 14,0 liegt.
- 35    **8.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Schicht als anorganisches Pigment eine Pigmentmischung aus natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat enthält.
- 40    **9.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis von natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat in einem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 liegt.
- 45    **10.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Schicht zusätzlich mindestens ein Bindemittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Styrol-Butadien-Latex, Styrol-Acrylat-Latex, Stärke, Polyvinylalkohol.
- 50    **11.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Schicht nur partiell aufgetragen ist.
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 12 15 5798

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	US 4 257 935 A (SEKIGUCHI SADA0 ET AL) 24. März 1981 (1981-03-24) * Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 44 * * Spalte 2, Zeile 21 - Spalte 3, Zeile 15 * * Spalte 3, Zeile 52 - Zeile 61 * * Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 42 * * Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 12 * * Anspruch 1; Beispiel 1 * -----	1-11	INV. B41M5/155
A,D	EP 0 485 064 A1 (STANDARD REGISTER CO [US]) 13. Mai 1992 (1992-05-13) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 27 * * Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 21 * * Seite 4, Zeile 47 - Zeile 50 * * Seite 5, Zeile 11 - Zeile 19 * * Seite 5, Zeile 38 - Zeile 52 * * Seite 6, Zeile 41 - Zeile 52 * * Ansprüche 1-10 * -----	1-11	
A,D	EP 0 360 522 A2 (MEAD CORP [US]) 28. März 1990 (1990-03-28) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 18 * * Seite 6, Zeile 22 - Zeile 29 * * Seite 7, Zeile 17 - Zeile 27 * * Ansprüche 1-6, 15, 16 * -----	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17. April 2012	Prüfer Bacon, Alan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 12 15 5798

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

17-04-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4257935 A	24-03-1981	AU 501155 B2	14-06-1979
		AU 2004876 A	01-06-1978
		BE 848829 A1	26-05-1977
		BR 7607954 A	08-11-1977
		CA 1075463 A1	15-04-1980
		CH 628575 A5	15-03-1982
		DE 2653822 A1	08-06-1977
		DK 531976 A	29-05-1977
		FR 2336259 A1	22-07-1977
		GB 1557887 A	12-12-1979
		IT 1069144 B	25-03-1985
		JP 1239549 C	13-11-1984
		JP 52066009 A	01-06-1977
		JP 58019475 B	18-04-1983
		US 4125675 A	14-11-1978
US 4257935 A	24-03-1981		
EP 0485064 A1	13-05-1992	AT 140188 T	15-07-1996
		AU 637521 B2	27-05-1993
		CA 2050550 A1	08-05-1992
		DE 69120772 D1	14-08-1996
		DE 69120772 T2	19-12-1996
		DK 0485064 T3	12-08-1996
		EP 0485064 A1	13-05-1992
		ES 2089145 T3	01-10-1996
		HK 1006014 A1	05-02-1999
		JP 2052006 C	10-05-1996
		JP 4266974 A	22-09-1992
		JP 7091497 B	04-10-1995
		NZ 239556 A	27-07-1993
US 5102856 A	07-04-1992		
EP 0360522 A2	28-03-1990	CN 1041227 A	11-04-1990
		DK 455089 A	17-03-1990
		EP 0360522 A2	28-03-1990
		JP 2140745 A	30-05-1990
		US 4970193 A	13-11-1990

EPO FORM P/461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 1375182 A1 [0002]
- EP 2161255 A1 [0002]
- US 4257935 A [0003]
- EP 0485064 A1 [0004]
- EP 0360522 A2 [0005]