



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.03.2009 Patentblatt 2009/11

(51) Int Cl.:
B41M 5/333^(2006.01) B41M 5/337^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07017651.6**

(22) Anmeldetag: **10.09.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

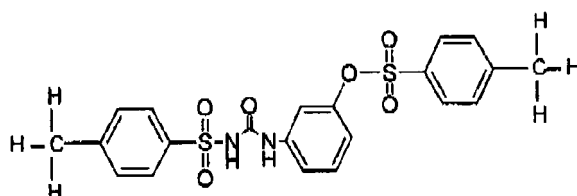
(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg GmbH**
24941 Flensburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Stork, Gerhard, Dr.**
24943 Flensburg (DE)
• **Schreiber, Annette**
24354 Kosel (DE)

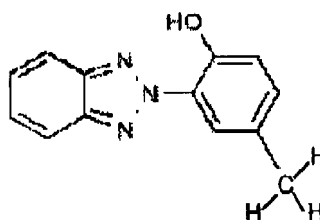
(74) Vertreter: **Hiller, Volker**
Husumer Strasse 12
24941 Flensburg (DE)

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

(57) Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird vorgeschlagen mit einem Substrat,
- das auf mindestens einer Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einem Farbstoffvorläufer und einem Farbakzeptor aufweist, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- und wobei das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-hamstoff gemäß der folgenden Formel (1):



und ferner 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der folgenden Formel (2)



als Sensibilisator aufweist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, das auf mindestens einer seiner beiden Seiten eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht trägt. Die mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weist einen Farbstoffvorläufer und einen Farbakzeptor auf, die unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren. Die Erfindung betrifft im gleichen Maße auch die Verwendung des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Ticket.

[0002] Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art mit beispielsweise einem Papierbogen, einem Synthesepapierbogen oder einer Kunststoffolie als Substrat sind seit den frühen Jahren chemisch reagierender Aufzeichnungsmaterialien bekannt und erfreuen sich einer ständig wachsenden Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung insbesondere als Ticket für den Ticketausgebenden mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten bei dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die Toner- und Farbkartuschenfreien Drucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr kontrolliert werden brauchen, in großer Zahl aufgestellt werden. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr, bei Bussen und Bahnen genauso wie im Flugverkehr, an Stadion- und Museumskassen sowie bei Parkausweisgebern durchgesetzt.

[0003] Mit dem Ziel, die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien insbesondere in ihrer Verwendung als Tickets hinsichtlich ihrer Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen wie Wärme und Feuchtigkeit zu verbessern, flossen immer wieder Neuerungen in die zugrunde liegende Chemie und die Herstellungstechnik zur Erzeugung solcher Aufzeichnungsmaterialien ein.

[0004] So ist Gegenstand der US 2005/0148467 A1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das zur Ausbildung eines irreversiblen Druckbildes mindestens die Komponenten zweier farbbildender Systeme enthält, wobei das eine System vom Chelat-Typ und das andere ein konventionelles Leuko-Farbstoff-System ist. Als mögliche Entwickler werden eine Vielzahl von Sulfonylharnstoffen, unter anderem auch N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff, genannt, die zur Erfüllung der dort gestellten Aufgabe zwangsläufig mit einem zweiten Entwickler kombiniert werden müssen.

[0005] Nachteilig an dem bekannten Aufzeichnungsmaterial der oben beschriebenen Art ist die aufwendige Nutzung zweier farbbildender Systeme, was das derart bekannte Aufzeichnungsmaterial kostenintensiv macht. Auch ist der genannten Schrift keinerlei Hinweis zu entnehmen, dass das bekannte Aufzeichnungsmaterial besonders gut zu bedrucken sei. Gerade dahingehend zielt jedoch ein Aufgabenaspekt für das neue wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial.

[0006] Die Erfinder erkannten nämlich, dass mit der beabsichtigten Nutzung des neuen Aufzeichnungsmaterials als Ticket verstärkte Marktanforderungen hinsichtlich einer guten Bedruckung im Flexo- und Offsetdruck auf der mindestens einer Seite des Aufzeichnungsmaterials, die die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufweist, bestehen. Ferner und von größter Bedeutung für das neue Aufzeichnungsmaterial soll dieses über eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen wie beispielsweise Ethanol, Wasser und Weichmacher sowie über eine hervorragende Lichtbeständigkeit bei gleichzeitig ausreichender Empfindlichkeit gegenüber zugeführter Wärme in Form eines Thermodruckbildes verfügen.

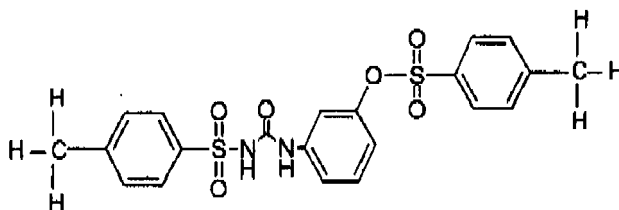
[0007] Bevorzugt ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das nur einseitig über eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht verfügt. Soll, wie hier gegeben, bei der Aufgabenstellung in bevorzugter Weise ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial berücksichtigt werden, das neben der guten Bedruckbarkeit und hervorragenden Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen (insbesondere Ethanol) und Licht auf der Seite mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auch eine sehr gute rückseitige Bedruckbarkeit aufweist, muss bedacht werden, dass die front- und rückseitigen Beschichtungen eines mittig positionierten Substrates gegenseitig aufeinander Einfluss nehmen. Zur Lösung einer derart gestalteten Aufgabe ist der Fokus der Erfindung nicht nur auf die Seite des neuen Aufzeichnungsmaterials mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, sondern auch auf seine gegenüberliegende Rückseite zu richten.

[0008] Aus wirtschaftlichen Überlegungen soll zwar das neue Aufzeichnungsmaterial möglichst ohne jede weitere Schutzschichtabdeckung auskommen, jedoch ist alternativ dazu auch ein Aufzeichnungsmaterial denkbar, das mit einer einfach konstruierten Schutzschicht auf der Aufzeichnungsschicht auskommt.

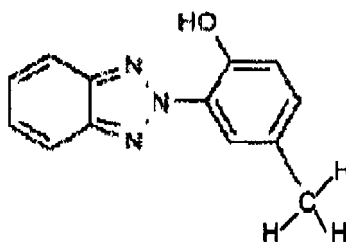
[0009] Zur Lösung dieser anstehenden Aufgaben wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat vorgeschlagen,

- das auf mindestens einer Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einem Farbstoffvorläufer und einem Farbakzeptor aufweist, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren,
- und wobei das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff ge-

mäßig der folgenden Formel (1):



und ferner 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der folgenden Formel (2)



als Sensibilisator aufweist.

[0010] Als besonders bevorzugt gilt es, wenn 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der Formel (2) alleiniger Sensibilisator in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist.

[0011] Grundsätzlich sind wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die UV-absorbierende Komponenten auf Benzotriazol-Basis aufweisen, aus der EP 0 992 363 A1 bekannt, ohne dass dort ein Sensibilisator gemäß der Formel (2) offenbart wird. Lt. dem bekannten Vorschlag soll durch die Sicherstellung eines Konzentrationsgradienten für UV-absorbierende Mittel in mehreren auf einem Substrat aufgetragenen Beschichtungen das Problem der Lichtbeständigkeit ausgebildeter Thermodruckbilder gelöst werden. Als mögliche Farbakzeptoren werden aus dem Stand der Technik bekannte und bewährte Komponenten offenbart, die auch für die vorliegende Erfindung zum Teil als Kombinationspartner zum erfindungswesentlichen Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) genannt werden, eine Offenbarung hinsichtlich N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff findet sich in der bekannten Schrift hingegen nicht. Folglich ist dieser Schrift auch keinerlei Hinweis auf die erfindungsgemäße Kombination von N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-hamstoff gemäß Formel (1) mit 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß Formel (2) lt. hier vorliegender Erfindung zu entnehmen.

[0012] Der Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) kann

- entweder in Kombination mit anderen Farbakzeptoren, insbesondere ausgesucht aus der Liste, umfassend: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid,
- oder ganz besonders bevorzugt als alleiniger Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden sein. Die ganz besondere Bevorzugung der Ausführungsform mit N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) als alleinigen Farbakzeptor resultiert aus der Tatsache, dass auf diese Art und Weise ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung gestellt werden kann, das auf der Seite mit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bevorzugt eine Weiße in einem Bereich von 82 bis 87 % bei Verwendung von Licht ohne UV-Anteil, gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470, aufweist, wobei jedoch D65-Licht verwendet wird bei einem Betrachtungswinkel von 8°.

[0013] Wird der Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-hamstoff gemäß Formel (1) in Kombination mit anderen Farbakzeptoren, insbesondere ausgesucht aus der Liste, umfassend: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol, 4-hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon, 2,4'-Dihydroxy-Diphenylsulfon und N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]-Acetamid in der wär-

meempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden, stellt es eine besonders geeignete Ausführungsform dar, wenn das auf Gew.-% (atro) bezogene Verhältnis der anderen Farbakzeptoren zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 25, noch besser in einem Bereich von 1 : 10 bis 1 : 25 und ganz besonders bevorzugt von 1 : 17,5 bis 1 : 25 liegt.

[0014] Als Verhältnis des Sensibilisators gemäß Formel (2) zum Farbakzeptor gemäß Formel (1) gilt ein Bereich von 5 : 10 bis 9 : 10 als besonders bevorzugt, wobei dieses Verhältnis unabhängig von der Tatsache, ob der Farbakzeptor gemäß Formel (1) allein oder in Kombination eingesetzt ist, einzustellen ist.

[0015] Hinsichtlich der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht erkannten die Erfinder mit Bezug auf die gestellte Aufgabe, dass die Aufzeichnungsschicht praktisch alle bekannten Farbstoffvorläufer beinhalten kann, wobei auch Kombinationen mehrerer Farbstoffvorläufer möglich sind. Als Farbstoffvorläufer sind insbesondere bevorzugt:

- 6'-(dipentylamino)-3'-methyl-2'-(phenylamino)-spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one sowie
- Spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one-6'-(diethylamino)-3'-methyl-2'-(3-tolylamino) und solche, ausgewählt aus der Gruppe der Fluoranverbindungen, wie insbesondere
- 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-methyl-N-Cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran,
- 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und
- 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)-amino-6-methyl-7-Anilinofluoran.

[0016] Aus kommerziellen Gründen gilt 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran als der am meisten geeignete Farbstoffvorläufer, der einzeln oder in Kombination mit anderen Farbstoffvorläufern, bevorzugt ausgesucht aus den oben genannten Farbstoffvorläufern, eingesetzt wird.

[0017] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol in Verbindung mit Acrylat-Copolymer als besonders bevorzugte Bindemittel, deren Kombination als alleiniges Bindemittel zu einem Anteil von 12 bis 27,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden ist.

[0018] Zur Vermeidung des Klebens an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat und Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

[0019] Als bevorzugt gilt, wenn in der Aufzeichnungsschicht unter Einwirkung von Wärme ein permanentes Farb- bzw. Schriftbild ausgebildet werden kann.

[0020] Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt bevorzugt zwischen 2,5 und 12 g/m² und besonders bevorzugt zwischen 3 und 6,5 g/m². Als Streichwerk zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerk, Curtain-Coater und Luftbürste an.

[0021] Als bevorzugt gilt, wenn die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte Streichfarbe wässrig ist. Die anschließende Trocknung der Streichfarbe kann mittels Mikrowellenbestrahlung geschehen. Üblicherweise und bewährt ist es genauso, Wärme zuzuführen, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner geschieht. Auch denkbar ist eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren.

[0022] Als weiterhin bevorzugt gilt die Ausbildung einer pigmenthaltigen Zwischenschicht zwischen der Substratschicht und der Aufzeichnungsschicht. Als Pigmente der Zwischenschicht haben sich sowohl organische Hohlraum-Pigmente wie auch anorganische Pigmente bewährt, letztere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Eine solche Zwischenschicht kann zum einen einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Grund-

schichtoberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- und (Roll-) Raketstreichwerke. Zum anderen 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. Die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 11 g/m².

[0023] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann eine Schutzschicht aufweisen, die auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgetragen ist und diese ganz oder teilweise abdeckt. Die Schutzschicht nimmt dabei eine Aufgabe wahr, wie sie auch teilweise von einer bevorzugt vorgesehenen 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 eine nochmalige Verbesserung der Bedruckbarkeit insbesondere im Offset- und Flexodruck.

[0024] In einer ersten Ausführungsvariante weist eine solche Schutzschicht als Bindemittel ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer, ein Vernetzungsmittel und als Pigment überwiegend einen alkalisch aufbereiteten Bentonit auf, wobei

- das Pigment der Schutzschicht aus einem oder mehreren anorganischen Pigmenten besteht und mindestens 80 Gew.-% aus einem hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit gebildet sind,
- das Bindemittel der Schutzschicht aus einem oder aus mehreren wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren besteht,
- und das Bindemittel-/Pigmentverhältnis in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1 liegt.

[0025] Als selbstvernetzendes Acrylpolymer innerhalb der Schutzschicht gemäß hier beschriebener erster Ausführungsvariante ist ein selbstvernetzendes Bindemittel zu verstehen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisat, ein Acrylamidgruppen enthaltendes Copolymerisat aus Styrol/Acrylsäureester sowie ganz bevorzugt ein Copolymer auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester. Neben dem alkalisch aufbereiteten Bentonit kann als Pigment auch natürliches oder gefälltes Kalziumkarbonat, Kaolin, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid oder Titanoxid in die Schutzschicht eingebunden sein. Hinsichtlich der Vernetzungsmittel sind insbesondere solche bevorzugt, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend

- zyklischen Harnstoff,
- Methylolhamstoff,
- Amoniumzirkoniumkarbonat und
- besonders bevorzugt Polyamidepichlorhydrinharz.

[0026] Durch die Wahl eines wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren als Bindemittel und dessen Verhältnis einerseits zum Pigment in einem Bereich zwischen 7 : 1 und 9 : 1, andererseits und besonders bevorzugt zum Vernetzungsmittel größer als 5 : 1 ist schon bei einer Schutzschicht mit relativ geringer flächenbezogener Masse eine hohe Umweltresistenz des vorgeschlagen Aufzeichnungsmaterials gegeben.

[0027] Die Schutzschicht selbst kann mittels üblicher Streichwerke aufgetragen sein, wofür unter anderem eine Streichfarbe nutzbar ist, wie sie oben beschrieben ist und für die eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 1,5 bis 4,5 g/m² bevorzugt ist, oder die Schutzschicht kann alternativ auch aufgedruckt sein. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die mittels aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter dem Begriff "aktinische Strahlung" sind UV- oder ionisierende Strahlungen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

[0028] Eine alternativ zur oben beschriebenen ersten Ausführungsvariante mögliche zweite Ausführungsvariante für eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise abdeckenden Schutzschicht enthält mindestens einen Polyvinylalkohol und ein Vernetzungshilfsmittel. Es ist bevorzugt, dass der Polyvinylalkohol der Schutzschicht mit Carboxyl- oder Silanolgruppen modifiziert ist. Eine solche Schutzschicht besitzt eine hohe Affinität gegenüber der im Offset-Druckprozeß eingesetzten, bevorzugt UV-vernetzenden Druckfarbe, was entscheidend mithilft, die Forderung nach einer verbesserten Bedruckbarkeit innerhalb des Offset-Drucks zu erfüllen. Es ist weiterhin vorstellbar, Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole einzusetzen.

[0029] Als Vernetzungshilfsmittel in der Schutzschicht gemäß zweiter Ausführungsvariante bieten sich insbesondere solche an, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Polyaminepichlorhydrinharz, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzungshilfsmittel sind möglich.

[0030] Es ist bevorzugt, wenn innerhalb der Schutzschicht gemäß der zweiten Ausführungsvariante das Verhältnis

der Gew.-% des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungshilfsmittel in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 12 : 1 bis 7 : 1 liegt. Es kann gesagt werden, dass sich dabei ein Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungshilfsmittel von 100 Volumenteile zu 15 bis 30 Volumenteile bewährt hat.

[0031] Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Schutzschicht gemäß der zweiten Ausführungsvariante zusätzlich ein anorganisches Pigment enthält. Dabei empfiehlt es sich besonders, wenn das anorganische Pigment ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat, Kaolin oder einer Mischung aus den genannten anorganischen Pigmenten.

[0032] Es ist bevorzugt, die aus wirtschaftlichen Gründen möglichst einlagig auszubildende Schutzschicht gemäß der zweiten Ausführungsvariante mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,5 g/m² bis 6 g/m² und besonders zwischen 1,7 g/m² und 3 g/m² aufzutragen, ohne auf die Einlagigkeit der Schutzschicht beschränkt zu sein. Als vorteilhaft hat sich eine Glätte der Schutzschicht im Bereich von 500 und bevorzugt von 800 oder noch besser 1.000 Bekk-Sekunden (sec) bis kleiner 3.000 Bekk-sec gezeigt. Insbesondere sind Werte von 1.000 Bekk-sec bis kleiner 2.500 Bekk-sec und ganz besonders bevorzugt von 1.200 Bekk-sec bis 2.000 Bekk-sec geeignet.

[0033] Das Erscheinungsbild der Schutzschicht wird maßgeblich durch die Art der Glättung und der die Friktion im Glättwerk und Kalandrier beeinflussenden Walzenoberflächen und deren Materialien bestimmt. Insbesondere wegen bestehender Marktanforderungen liegt ein bevorzugter Bereich zwischen 30 % und 50 %, und ganz besonders bevorzugt zwischen 40 % und 48 %, gemessen nach Tappi 450 oder ISO 2813 bei einem Reflexionswinkel von 75°. Ein weiterer bevorzugter Bereich liegt zwischen 10 % und 15 %, bestimmt nach gleichen Vorschriften und Parametern.

[0034] Besonders bewährt hat sich im Rahmen der dieser Erfindung vorausgegangenen Versuchsarbeiten die Verwendung von Glättwerken, bei denen NipcoFlex™- oder zonengeregelte Nipco-P™-Walzen zum Einsatz kommen, ohne darauf in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0035] Eine besonders gute Bedruckbarkeit für das Offset-Druckverfahren liegt vor, wenn die Schutzschicht des neuen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials einen möglichst geringen polaren Anteil der als Summe aus dispersem und polarem Anteil zu bestimmenden Oberflächenspannung aufweist. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgt dabei nach Owens Wendt wie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, 1969, Seiten 1741-1747: Estimation of the Surface Free Energy of Polymers; D.K. Owens, R.C. Wendt angegeben. Ein geeigneter Bereich für die Messwerte des polaren Anteils der Oberflächenspannung liegt oberhalb von Null und unterhalb von 15 mN/m (Milli-Newton pro Meter). Besonders bevorzugt ist ein polarer Anteil der Oberflächenspannung kleiner 10 mN/m.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial eine nicht wärmeempfindliche, rückseitige Pigmentbeschichtung auf. Als Pigmente in der Rückseitenbeschichtung haben sich insbesondere Calciumcarbonat - bevorzugt mit einer Teilchengröße in einem kolloidalen Bereich von 60% < 2 µm bis 90% < 2 µm - und/oder Magnesiumcarbonat als geeignet erwiesen. Auch die folgenden Pigmente konnten mit positiven Ergebnissen überzeugen:

- natürliches wie kalziniertes Kaolin, bevorzugt im kolloidalen Teilchengrößen-Bereich von 60% bis 90% < 2 µm,
- Clay, Kieselsäure, Siliziumoxid, letzteres mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 1 bis 6 µm,
- Aluminiumhydroxid und Böhmit, letzteres mit möglichen mittleren Teilchengrößen bis hin zu 0,5 bis 3 µm, wobei jedoch ganz besonders bevorzugt solche Böhmitprodukte sind, die eine mittlere Teilchengröße in einem Bereich von 10 bis 100 nm aufweisen,
- sowie in einem besonderen Maße Talkum mit einer bevorzugten mittleren Teilchengröße in einem Bereich von 1 bis 10 µm.

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

[0037] Bevorzugt enthält die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis, bevorzugt ist ein anionisches Polyurethan in wässriger Lösung, beispielsweise Eka SP AP 29, Eka Chemicals AB, 32301 Düren.

[0038] Neben den Pigmenten und der vernetzend wirkenden Komponente auf Polyurethanbasis umfasst die Rückseitenbeschichtung bevorzugt Bindemittel und hier insbesondere Stärke, Styrolbutadienlatex und gegebenenfalls Carboxy-Methyl-Cellulose. Auch die Mischung verschiedener Bindemittel in mitunter stark divergierenden Mischungsverhältnissen ist möglich und bevorzugt. Ferner sind optische Aufheller, Entschäumer sowie Komponenten zur Viskositätsregelung nach den jeweiligen Erfordernissen übliche Zuschlagstoffe.

[0039] Es ist bevorzugt, dass die Rückseitenbeschichtung

■ zu 75 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 77 bis 85 Gew.-% Pigmente,

■ zu 5 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

■ sowie zu 0,5 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 1,5 bis 3,5 Gew.-% Vernetzer auf Polyurethanbasis enthält.

Liegt das Bindemittel entsprechend vorherstehender Ausführungen als Mischung vor, weist die Rückseitenbeschichtung bevorzugt zu 1 bis 5 Gew.-% Stärke und dabei besonders bevorzugt Mais-Stärke und zu 4 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu 12 bis 19 Gew.-%, Styrolbutadienlatex auf.

[0040] In den dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreihen wurde herausgefunden, dass ein Rückseitenstrich mit

■ einem Pigment-Bindemittel-Verhältnis von 10:1 bis 2:1 und besser zwischen 7,5:1 bis 3:1 sowie

■ einem Bindemittel-Vernetzer-Verhältnis von 20:1 bis 1:1 und besser zwischen 10,5:1 bis 5:1

die an ihn gestellten Anforderungen besonders gut erfüllt.

[0041] Besonders positive Ergebnisse lassen sich mit einem Auftragsgewicht für die Rückseitenbeschichtung in einem Bereich von 2 bis 15 g/m² erreichen. Je nach verfügbaren Streichwerken und avisierten Einsatzzwecken des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist einerseits ein Bereich für das Auftragsgewicht der Rückseitenbeschichtung von 2,5 bis 4,5 g/m², andererseits auch ein Bereich von 8,5 bis 12 g/m² ganz besonders bevorzugt. 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.

[0042] 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, zur Substratschicht hin orientierte Lage als reiner Bindemittel-Pigmentstrich ausgebildet sein kann, während die zweite außen liegende Lage die als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis enthält. In diesem Fall ist es möglich, dass nur eine Lage mit einer egalisierenden Auftragsvorrichtung aufgetragen ist, während sich für die zweite Lage als Auftragsvorrichtung auch Luftbürste und Curtain-Coater anbietet.

[0043] Da die erfindungswesentliche wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht genauso wie die vorgeschlagene Rückseitenbeschichtung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sehr gut zu trocknen sind, kann in einem einzigen Arbeitsgang beispielsweise innerhalb einer Streichmaschine sowohl die Rückseitenbeschichtung wie auch die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gegebenenfalls einschließlich der sie vollständig abdeckenden Schutzschicht aufgetragen und getrocknet werden.

[0044] Zu diesem Zweck kann eine solche Streichmaschine (a) eine Abrollvorrichtung, (b) ein erstes Streichwerk, beispielsweise ein Curtain Coater, eine Luftbürste oder ein Rollraket-Streichwerk zur Auftragung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, (c) einen ersten kontaktlosen Schwebetrocknerkanal, (d) ein Curtain Coater oder eine Luftbürste zur Auftragung der Schutzschicht, (e) optional und je nach Bauart ein kontaktloses Bahnführungssystem, (f) ein Filmauftragswerk zur Auftragung der Rückseitenbeschichtung, (g) einen zweiten kontaktlosen Schwebetrocknerkanal, (h) eine Nachtrocknenpartie mit mehreren Trockenzylindern, (i) eine Rückbefeuchtungsanlage bzw. eine Beschichtungsanlage wie ein Filmauftragswerk zur Optimierung der Planlage bzw. zur Reduzierung der Roll-Neigung, (j) ein IR-Trocknungssystem, (k) ein oder mehrere Glättwerke mit jeweils einem oder mehreren Pressnips insbesondere unter Verwendung von zonenregelbaren- und/oder Schuhpresswalzen bzw. Bandkalandern sowie (l) eine Aufrollvorrichtung vorsehen.

[0045] Ferner ist es vorstellbar, wenn zwischen der Abrollvorrichtung und dem ersten Streichwerk (a, b) ein weiteres Streichwerk (b'), ausgeführt beispielsweise als Streichmesser-Auftragswerk mit zugeordneter Trocknungsapparatur (b''), das können Schwebetrocknerkanal und/oder Trockenzylinder sein, vorgesehen ist.

[0046] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat beschränkt, ist Papier das Substrat, die sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und die im Sinne der Erfindung bevorzugt ist.

[0047] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%), zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) und zu Komponentenverhältnissen beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. Die Abkürzung "lutro" steht für lufttrocken, und bedeutet, sofern genutzt, dass die so gekennzeichneten Komponenten in ihrer handelsüblichen Lieferform beschrieben werden.

[0048] Das nachfolgende Beispiel und die nachfolgenden Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

[0049] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substratschicht eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholzzellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m² unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Frontseitig wird online innerhalb der Streichmaschine mit einem Rollraket-Streichwerk eine hauptsächlich kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrobutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht von 9 g/m² aufgebracht.

[0050] Unter Verwendung einer Streichmaschine, wie sie in Absatz [0044] in ihrem Aufbau beschrieben ist, werden auf die Zwischenschicht in dieser Reihenfolge mittels Rollraket-Streichwerk eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m², mittels Luftbürste eine Schutzschicht von 2,0 g/m² und mittels Walzenstreichwerk mit nachgeschaltetem Rollraket eine Rückseitenbeschichtung von 3 g/m² aufgetragen.

[0051] In einer Versuchsreihe werden verschiedenen Streichfarben zur Ausbildung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschichten aufgetragen, bei denen jeweils der Sensibilisator ausgetauscht und alle anderen Komponenten gleich gelassen werden (nur das erfindungsgemäße Beispiel 1 enthält Tinuvin® P, nur das Vergleichsbeispiel 2 enthält Tinuvin® 144, nur das Vergleichsbeispiel 3 enthält Tinuvin® 234, nur das Vergleichsbeispiel 4 enthält Tinuvin® 312, nur das Vergleichsbeispiel 5 enthält Tinuvin® 477 DW, nur das Vergleichsbeispiel 6 enthält BNE). In der folgenden Tabelle 1 werden die Rezepturen der fertigen Aufzeichnungsschicht wiedergegeben, dabei ist Beispiel 1 erfindungsgemäß und zur Kennzeichnung grau hinterlegt, die Beispiele 2 bis 6 sind Vergleichsbeispiele.

[0052] Zur Ausbildung der Schutzschicht wird eine Rezeptur verwendet, die

- als Pigment einen hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit mit Plättchenstruktur,
- als Bindemittel die wässrige Dispersion eines selbstvernetzenden Copolymers aus Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester
- und als Vernetzungsmittel Polyamidepichlorhydrinharz

aufweist. Es werden ein Bindemittel-/Pigmentverhältnis von 8 : 1 und ein Bindemittel-/Vernetzungsmittel-Verhältnis von 5,5 : 1 eingestellt. Durch Kalandrierbehandlung wird zudem eine Glätte des fertigen Aufzeichnungsmaterials auf der Seite mit der die Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht von 1.800 Bekk-sec erzielt.

Tabelle 1:

Beispiel	1	2	3	4	5	6	Beständig- keit gegen- über Ethanol [%]	Lichtbe- ständigkeit [%]	dynamische Druckdichte [ODU]
	Gew.-% (otro)								
Pigment: Kalziumkarbonat	13	13	13	13	13	13			
Bindemittel: Polyvinylalkohol	7	7	7	7	7	7			
Co-Binder: Acrylat-Copolymer	14	14	14	14	14	14			
Gleitmittel: Zinkstearat	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5			
Wachse	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5			
Vernetzer: Polyamidepichlorhydrinharz	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5			
Farbstoffvorläufer: 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran (OBB-2)	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5			
Farbakzeptor: N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl- Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1), das ist Pergafast® 201 der CIBA Speciality Chemicals Inc.	25	25	25	25	25	25			
Sensibilisator	2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß Formel (2), das ist Tinuvin® P der CIBA Speciality Chemicals Inc.	19	—	—	—	—	82	61	1,09
	Tinuvin® 144 der CIBA Speciality Chemicals Inc.	19	—	—	—	—	81	40	0,88
	Tinuvin® 234 der CIBA Speciality Chemicals Inc.	—	19	—	—	—	85	45	0,84
	Tinuvin® 312 der CIBA Speciality Chemicals Inc.	—	—	19	—	—	82	42	0,92
	Tinuvin® 477 DW der CIBA Speciality Chemicals Inc.	—	—	—	19	—	80	43	0,90
Benzyl-naphthylether (BNE)	—	—	—	—	—	19	77	42	1,21

[0053] Zur messtechnischen Erfassung der Beständigkeit, genauer der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes gegenüber Ethanol bzw. gegenüber Licht werden jeweils schwarz/weiß kariert-gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm² zum Einsatz kommt. Für jede Einzelbestimmung der prozentualen Beständigkeit eines Thermoprobeausdruckes wird zunächst bei einem Thermoprobeausdruck an drei Stellen die Druckdichte der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz). Anschließend erfolgt die jeweilige Behandlung des Thermoprobeausdrucks.

[0054] Diese Behandlung sieht im Falle der prozentualen Beständigkeit gegenüber Ethanol das Eintauchen des Thermoprobeausdruckes in eine 25%-tige Ethanollösung (25 Vol.-% Lösung, 23° C) über 20 Minuten vor. Der Ausdruck wird anschließend mit Löschpapier vorsichtig abgetupft und dann über 24 Stunden bei 23° und 50% Luftfeuchte ruhen lassen.

[0055] Im Falle der Untersuchung der Lichtbeständigkeit eines Thermoprobeausdrucks sieht die Behandlung des Thermoprobeausdrucks dessen Bestrahlung mit Xenonlicht vor, wofür das Gerät Suntest CPS+ der Firma Atlas (63589 Linsengericht, Deutschland) unter Verwendung eines Filters mit UV-Durchlass (290 nm), was die Bestrahlung mit Sonnenlicht simuliert, benutzt wird. Die Bestrahlung des Thermoprobeausdrucks erfolgt solange, bis eine Energie von 64.800 kJ/m² erreicht worden ist. Anschließend wird der Ausdruck über 24 Stunden bei 23° und 50% Luftfeuchte ruhen lassen.

[0056] Nach dem Ruhen lassen erfolgt erneut die Bestimmung der dynamischen Druckdichte an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U. Die jeweiligen Mittelwerte der Messungen vor/nach dem Bad in der Ethanollösung bzw. vor/nach der Lichtbestrahlung werden gebildet und der Mittelwert nach dem Bad (nach der Bestrahlung) prozentual bezogen auf den Mittelwert vor dem Bad (vor der Bestrahlung).

[0057] Zur messtechnischen Erfassung der dynamischen Druckdichte in ODU (= Optical Density Units, gemäß DIN 16536-1, Ausgabe Mai 1997) wird ein schwarz/weiß kariert-gestalteter Thermoprobeausdruck mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 11,7 mJ/mm² zum Einsatz kommt. Die Druckdichte selbst der schwarz gefärbten Flächen werden mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz), wobei für jeden Messwert die dynamischen Druckdichten an drei Stellen gemessen und aus den drei Einzelwerten das arithmetische Mittel gebildet wird.

[0058] An den Proben lt. Beispiel 1 und lt. der Vergleichsbeispiele 2 bis 6 wurden gemäß der vorstehend beschriebenen Vorgaben die Beständigkeiten gegenüber Ethanol als Beispiel für die Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, die Beständigkeiten gegenüber Licht und die Empfindlichkeit gegenüber zugeführter Wärme in Form eines Thermodruckbildes gemessen. Die Messwerte sind den letzten drei Spalten der Tabelle 1 zu entnehmen.

[0059] Aus den Messwerten der Tabelle 1 ist zu erkennen, dass die Proben des erfindungsgemäßen Beispiels 1 eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Ethanol, eine sehr gute dynamische Empfindlichkeit und eine überlegene Lichtbeständigkeit aufweisen. Damit erfüllt nur das erfindungsgemäße Beispiel 1 die Anforderungen einer hervorragenden Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen sowie einer hervorragenden Lichtbeständigkeit bei gleichzeitig ausreichender Empfindlichkeit gegenüber zugeführter Wärme in Form eines Thermodruckbildes. Gleichzeitig wurde an den Proben des erfindungsgemäßen Beispiels 1 eine sehr gute Bedruckbarkeit, mit Blick auf die Offset-Bedruckbarkeit zudem eine hervorragende Rupffestigkeit festgestellt.

[0060] Das Vergleichsbeispiel 3 weist zwar eine höhere Beständigkeit gegenüber Ethanol als das erfindungsgemäße Beispiel 1 auf, jedoch sind die Messwerte von Vergleichsbeispiel 3 hinsichtlich der Lichtbeständigkeit und der dynamische Druckdichte viel zu schlecht:

im Sinne der Erfindung soll dabei die Lichtbeständigkeit bevorzugt einen Wert von 55 % übersteigen, die dynamische Druckdichte soll bevorzugt einen Wert von 1,0 ODU übersteigen und die Beständigkeit gegenüber Ethanol soll bevorzugt einen Wert von 80 % übersteigen - besonders bevorzugt einen Wert von mindestens 81 % aufweisen, wobei die genannten Werte mit Bezug auf die obigen Definition zur messtechnischen Erfassung der entsprechenden Messgrößen gelten.

[0061] Das Vergleichsbeispiel 6 weist zwar höhere Werte für die dynamische Druckdichte als das erfindungsgemäße Beispiel 1 auf, jedoch sind die Messwerte von Vergleichsbeispiel 6 hinsichtlich der Lichtbeständigkeit und der Beständigkeit gegenüber Ethanol viel zu schlecht - mit Blick auf die Beständigkeit gegenüber Ethanol sogar der schlechteste Wert in der Versuchsreihe.

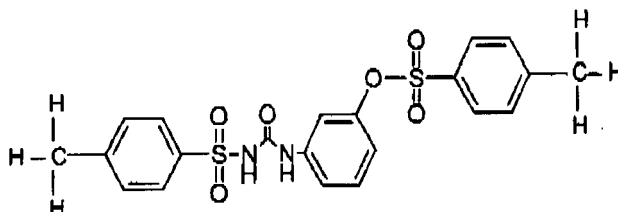
[0062] Die vorstehend beschriebenen Versuche schildern so in anschaulicher Weise die überlegenen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials.

Patentansprüche

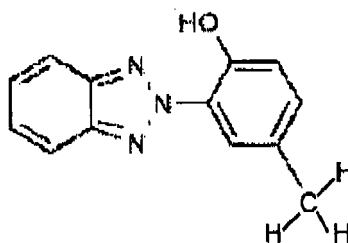
1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat, das auf mindestens einer Seite eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einem Farbstoffvorläufer und einem Farbakzeptor aufweist, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren

dadurch gekennzeichnet, dass

die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß der folgenden Formel (1):



und ferner 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der folgenden Formel (2)



als Sensibilisator aufweist.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol gemäß der Formel (2) alleiniger Sensibilisator in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff gemäß Formel (1) alleiniger Farbakzeptor in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis des Sensibilisators gemäß Formel (2) zum Farbakzeptor gemäß Formel (1) in einem Bereich von 5 : 10 bis 9 : 10 liegt.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran als Farbstoffvorläufer aufweist.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel ausschließlich Polyvinylalkohol in Verbindung mit einem Acrylat-Copolymer enthält.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht eine pigmentierte Zwischenschicht enthält.
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise mit einer Schutzschicht abgedeckt ist, wobei die

Schutzschicht als Bindemittel Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole enthält.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schutzschicht Vernetzungshilfsmittel enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial eine nicht wärmeempfindliche, rückseitige Pigmentbeschichtung aufweist.

11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Rückseitenbeschichtung mindestens eine als Vernetzer wirkende Komponente auf Polyurethanbasis enthält.

12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung

- ein Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend Calciumcarbonat, natürliches wie kalziniertes Kaolin, Clay, Kieselsäure, Siliziumoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit und Talkum.

- sowie ein Bindemittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend Stärke, Styrolbutadienlatex und gegebenenfalls Carboxy-Methyl-Cellulose.

13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung

■ zu 75 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 77 bis 85 Gew.-% Pigmente,

■ zu 5 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

■ sowie zu 0,5 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 1,5 bis 3,5 Gew.-% Vernetzer auf Polyurethanbasis enthält.

14. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseitenbeschichtung

- ein Pigment-Bindemittel-Verhältnis von 10:1 bis 2:1 und besser zwischen 7,5:1 bis 3:1 sowie

- ein Bindemittel-Vernetzer-Verhältnis von 20:1 bis 1:1 und besser zwischen 10,5:1 bis 5:1

aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 01 7651

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	DATABASE WPI Week 200702 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2007-011754 XP002459688 & JP 2006 297840 A (NIPPON SODA CO) 2. November 2006 (2006-11-02) * Zusammenfassung * -----	1-14	INV. B41M5/333 B41M5/337
A	EP 0 159 874 A (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 30. Oktober 1985 (1985-10-30) * Seite 16; Beispiele 1-16 * -----	1-14	
A	WO 2006/080293 A (OJI PAPER CO [JP]; ISHIBASHI YOSHIMI [JP]; MORI YUKIE [JP]) 3. August 2006 (2006-08-03) * Seite 8, Zeile 27 * * Absätze [0033], [0034] * die oben erwähnten Text Referenzen beziehen sich auf EP 1842688 -----	1-13	
A	EP 1 738 920 A (OJI PAPER CO [JP]) 3. Januar 2007 (2007-01-03) * Seite 9, Zeilen 52,53, Absätze 92,94 * -----	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B41M
D,A	WO 03/031194 A (JUJO THERMAL OY [FI]; MAEKITALO JOUKO [FI]; MATTILA ELINA [FI]; PYLVAE) 17. April 2003 (2003-04-17) * Seite 10, Zeile 16 * * Seite 25 - Seite 27 * -----	1-14	
A	EP 1 637 337 A (ASAHI CHEMICAL CORP [JP]) 22. März 2006 (2006-03-22) * Seite 12, Zeilen 41,42, Absätze 44,67 * -----	1-14	
A	EP 1 707 399 A (JUJO PAPER CO LTD [JP]) 4. Oktober 2006 (2006-10-04) * Seite 10, Zeile 52 - Zeile 53 * * Seite 12, Zeile 8 * -----	1-14	
2 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 23. November 2007	Prüfer SPYROPOULOU, E
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 07 01 7651

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

23-11-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2006297840 A	02-11-2006	KEINE	
EP 0159874 A	30-10-1985	AU 580034 B2	22-12-1988
		AU 3980085 A	24-10-1985
		BR 8501734 A	10-12-1985
		CA 1236299 A1	10-05-1988
		DE 3583524 D1	29-08-1991
		JP 1943582 C	23-06-1995
		JP 6071823 B	14-09-1994
		JP 60234885 A	21-11-1985
WO 2006080293 A	03-08-2006	EP 1842688 A1	10-10-2007
EP 1738920 A	03-01-2007	CN 1946566 A	11-04-2007
		WO 2005102725 A1	03-11-2005
		US 2007173406 A1	26-07-2007
WO 03031194 A	17-04-2003	AT 366668 T	15-08-2007
		EP 1448397 A1	25-08-2004
		FI 110677 B1	14-03-2003
		US 2005148467 A1	07-07-2005
EP 1637337 A	22-03-2006	WO 2005000597 A1	06-01-2005
		US 2007099130 A1	03-05-2007
EP 1707399 A	04-10-2006	WO 2005068208 A1	28-07-2005

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20050148467 A1 [0004]
- EP 0992363 A1 [0011]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol. 13, 1741-1747 [0035]