



(11)

EP 3 109 059 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.06.2018 Patentblatt 2018/26

(51) Int Cl.:
B41M 5/44^(2006.01)

B41M 5/323^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15176526.0**

(22) Anmeldetag: **13.07.2015**

(54) **WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL**

HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

MATERIEL D'ENREGISTREMENT SENSIBLE A LA CHALEUR

(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

(30) Priorität: **24.06.2015 EP 15173719**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.12.2016 Patentblatt 2016/52

(73) Patentinhaber: **Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH**
33699 Bielefeld (DE)

(72) Erfinder:
• **Jagiello, Andreas**
33699 Bielefeld (DE)
• **Marx, Matthias**
24589 Nortorf (DE)
• **Schreer, Martin**
49326 Melle (DE)

(74) Vertreter: **Eisenführ Speiser**
Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbH
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2013/069581 DE-A1- 19 806 433

EP 3 109 059 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 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer vorderseitig auf dem bahnförmigen Substrat angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler enthält. Mit einem Farbstoffvorläufer reaktionsfähig zu sein bedeutet, im Sinne der vorliegenden Erfindung in all ihren hier vorgeschlagenen Ausführungsformen, dass dieser mindestens eine (Farb-)Entwickler bei ausreichender Zufuhr von externer Wärme mit diesem mindestens einem Farbstoffvorläufer unter Ausbildung eines visuell erkennbaren Druckbildes reagiert. Gattungsgemäß ist die Oberfläche des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials dehäsiv ausgebildet gegenüber Klebstoffschichten, die auftragbar sind auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats.

[0002] Wärmeempfindliche und auf die Zufuhr von externer Wärme farbbildend reagierende Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer im Grundsatz ungebrochenen Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung für den Ticket und/oder Kaufbelege und/oder Eintrittskarten ausgebenden Geschäftsmann mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten, das sind Farbstoffvorläufer und mit ihnen bei der Zuführung von Wärme reagierende (Farb-)Entwickler - auch Farbakzeptoren genannt, bei einem derartigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die deshalb Toner- und Farbkartuschen-freien Thermodrucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr regelmäßig kontrolliert werden müssen, in großer Zahl aufgestellt werden.

[0003] Ausgesprochen beliebt sind in diesem Zusammenhang insbesondere solche wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, welche vorderseitig eine hinsichtlich ihrer funktionellen Bestandteile oben schon diskutierte Aufzeichnungsschicht aufweisen und rückseitig eine Klebstoffschicht, die es dem Benutzer ermöglicht, wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien als selbstklebende Tickets zu verwenden. So hat sich diese innovative Technologie in einem besonderen Maße im Einzelhandel - beispielsweise zur Auszeichnung von selbst auszuwiegenden Produkten - und auch im öffentlichen Personenverkehr - beispielsweise als Kofferaufkleber - weitgehend flächendeckend durchgesetzt.

[0004] Die rückseitigen Klebstoffschichten können bis zu ihrer Verwendung von einem separaten Releasepapier abgedeckt sein, wesentlich beliebter und auch praktischer in ihrer Handhabung sind jedoch solche Aufzeichnungsmaterialien, die vorderseitig Oberflächen aufweisen, die dehäsiv ausgebildet sind gegenüber den rückseitigen Klebstoffschichten. In diesem Fall werden die rückseitigen Klebstoffschichten bis zu ihrer Verwendung von den vorderseitig dehäsiv ausgebildeten Oberflächen der Aufzeichnungsmaterialien selbst, aufgewickelt als Rolle, wo jeweils Vorder- und Rückseite zusammenkommen, abgedeckt.

[0005] So erläutert die DE 44 25 737 A1 direkt in ihrem ersten Absatz, dass zur Herstellung sogenannter Trennpapiere mit dehäsiven Eigenschaften gegenüber Klebstoffschichten Papierbahnen mit einer Silikonschicht versehen werden können. Um eine dort unerwünschte Penetration des Silikonaufrags insbesondere von wässerigen und vor allem lösungsmittelfreien Silikonharzen in das Papier zu verhindern, wird eine Papierbahn zur späteren Beaufschlagung mit Silikonharzen vorgeschlagen, die mit einem Wasserglasaufstrich versehen ist. Der dieser Schrift zu entnehmende Vorschlag eines Wasserglasaufstrichs ist einerseits für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien ungeeignet, andererseits erkannten die diesseitigen Erfinder nach umfangreichen Untersuchungen, dass auch die möglichst effektive Vermeidung einer Silikonpenetration in eine unter der Silikonbeaufschlagung liegende Aufzeichnungsschicht für die Ausbildung selbstklebender wärmeempfindlicher Tickets nicht zielführend ist.

[0006] Auch mit dem Ziel, eine eher unerwünschte Penetration eines Silikonaufrags in ein Basispapier zu verhindern, schlägt die EP 2 239 368 A1 die Oberflächenbestreichung des Basispapiers mit anschließender Glättung auf eine Oberflächenrauigkeit < 100 nm vor. Auch diese Schrift betrifft nicht wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, auch diese Schrift orientiert sich mit dem Ziel einer möglichst effektiven Vermeidung einer Silikonpenetration in eine Zielrichtung konträr zu den Vorstellungen der hier vorgeschlagenen Erfindung.

[0007] Gegenstand der EP 0 780 241 B1 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Oberfläche mechanisch besonders stabil gegenüber verschiedenen Druckverfahren ist sowie Vorteile hinsichtlich Wasser- und Lichtbeständigkeit und Vergrauung aufweist. Ein dort vorgeschlagenes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial weist eine Schutzschicht auf, die ein UV-härtendes Harz und ein Copolymerharz, umfassend eine Silikonkomponente als copolymerisierende Komponente aufweist. Von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für selbstklebende Tickets ist in dieser Schrift nicht die Rede, auch wenn es sich dafür als geeignet herausstellte.

[0008] In diesem Sinne schlägt dann die EP 1 637 339 B1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Substrat, wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht vor, bei dem die Schutzschicht neben Bindemittelharz, Füllstoff und Vernetzungsmittel insbesondere ein Trennmittel aufweist. Dieses Trennmittel wird als kugel- und teilchenförmige Silikonverbindung mit spezieller Formel eingeführt. Nachteilig an diesem bekannten Vorschlag ist die aufwendige und teure Herstellung mit Substrat, Aufzeichnungsschicht und abschließender Schutzschicht, wobei die Schutzschicht wegen ihrer Füllstoff- und Bindemittelbestandteile zu allem Überfluss auch noch die dynamische und statische Empfindlichkeit des bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber zugeführter externer Wärme zur

Ausbildung eines visuell erkennbaren Druckbildes Die WO2013050531 A1 offenbart ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial ähnlich dem wie es in der EP1637339 B1 beschrieben wird.

[0009] So ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit überzeugender Empfindlichkeit gegenüber zugeführter externer Wärme zur Ausbildung eines visuell erkennbaren Druckbildes zur Verfügung zu stellen, das zu moderaten Herstellungskosten hergestellt und als selbstklebendes Ticket mit rückseitiger Klebeschicht ohne zusätzliches Releasepapier ausgeführt werden kann.

[0010] Zur Lösung der Aufgabe wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen mit den Merkmalen wie in Anspruch 1 definiert.

[0011] In eigenen Untersuchungen hat sich überraschender Weise herausgestellt, dass die Diffusionsschicht (4) einen wesentlichen Beitrag zur Lagenhaftung zwischen der ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagung (5) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) leistet. Ohne die Diffusionssicht (4) traten Probleme in der Lagenhaftung zwischen der ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagung (5) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) auf, die zu Problemen bei der Verwendung des Aufzeichnungsmaterials führen.

[0012] Als fertig gebrauchsfähiges Aufzeichnungsmaterial weist es bevorzugt eine auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1) angeordnete Klebstoffschicht (7) auf. Da sowohl die dynamische wie auch die statische Empfindlichkeit der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gegenüber zugeführter externer Wärme zur Bewirkung eines visuell erkennbaren Druckbildes durch die ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5) verringert wird, was zwar nicht in einem Maße geschieht wie bei einer füllstoffhaltigen Schutzschicht aber trotzdem zumindest deutlich erkennbar, ist es vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn das diesseits vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine zwischen dem bahnförmigen Substrat (1) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) positionierte Hohlkörperpigmente aufweisende Zwischenschicht (2) aufweist.

[0013] Ein derartiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird hergestellt mit einem Verfahren, wobei das Verfahren mindestens die Verfahrensschritte wie sie in Anspruch 12 definiert werden enthält.

[0014] Aus den im Anspruch 12 definierten Verfahrensschritten ist herauszulesen, dass die Diffusionsschicht (4) ausgebildet ist durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens des Trennmittels aus der Beaufschlagung (5) in den zur Beaufschlagung (5) hin orientierten oberen Bereich der vor der Auftragung der Beaufschlagung (5) aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3). Zu diesem Zweck wird zunächst die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) aus der zweiten Beschichtungszusammensetzung entweder auf dem bahnförmigen Substrat (1) oder auf der zuvor aufgetragenen und fertig ausgebildeten Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht (2) aufgetragen und getrocknet. Auf die so fertig ausgebildete wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) wird dann bevorzugt mittels Rasterwalzen-Auftragswerk oder mittels eines Fünf-Walzen-Stuhles eine zuvor vorbereitete dritte Beschichtungszusammensetzung aufgebracht. Diese dritte Beschichtungszusammensetzung enthält mindestens ein Trennmittel, wobei das Trennmittel erfindungsgemäß eine Silikonkomponente ist. Ganz besonders bevorzugt enthält die Rezeptur für die dritte Beschichtungszusammensetzung zusätzlich zur Silikonkomponente

- mindestens ein Haftvermittler als Komponente zur Manipulation der Trennkraftwirkung des Trennmittels,
- mindestens eine Substanz, die unter dem Einfluss energiereicher Strahlung, insbesondere ultravioletter Strahlung, vernetzend reagiert und
- mindestens ein Photoinitiator.

[0015] In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung weist die Beschichtungszusammensetzung und/oder die Silikonkomponente eine Viskosität von 50 bis 1.000 mPas, vorzugsweise von 50 bis 100 mPas oder von 500 bis 1.000 mPas auf. Insbesondere bevorzugt ist es, wenn es sich bei der Silikonkomponente um eine wässrige Emulsion oder eine UV-ernetzende Silikonkomponente handelt, wobei die Vernetzung radikalisch (vorzugsweise unter Stickstoffschutzatmosphäre) oder kationisch erfolgt. Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn es sich um eine UV-ernetzende Silikonkomponente handelt, die radikalisch (nach entsprechender Einstrahlung von energiereicher Strahlung (z.B. UV-Strahlung)) vernetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, wenn es sich bei der Silikonkomponenten nicht um eine thermisch vernetzende Silikonkomponente oder um eine Silikonkomponente handelt, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist.

[0016] Nach Auftragung der dritten Beschichtungszusammensetzung auf die fertig ausgebildete wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) diffundiert ein Teil der dritten Beschichtungszusammensetzung in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3), wobei ein Anteil von 5 bis 50 Gew.-% der Gesamtheit der Trennmittel der dritten Beschichtungszusammensetzung, bevorzugt ein Anteil von 8 bis 32 Gew.-%, in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) eindiffundiert. Durch Trocknung bzw. bei einer Strahlungsvernetzenden dritten Beschichtungszusammensetzung durch Bestrahlung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials einschließlich der aufgetragenen dritten Beschichtungszusammensetzung mit energiereicher

Strahlung wird aus der dritten Beschichtungszusammensetzung dann die ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5) fertig ausgebildet, deren Verankerung mit der unter ihr gelegenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) durch den in die Aufzeichnungsschicht eindiffundierten Teil der dritten Beschichtungszusammensetzung gewährleistet wird. Der obere Bereich der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) mit dem eindiffundierten Teil der dritten Beschichtungszusammensetzung bildet durch die oben benannte Trocknung bzw. Vernetzung dann die Diffusionsschicht (4) aus.

[0017] In verschiedenen Untersuchungen, die im Zusammenhang mit der hier vorliegenden Erfindung gemacht wurden, erkannten die Erfinder, dass für die Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5) eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 0,5 g/m² bis 3 g/m², bevorzugt 0,8 g/m² bis 1,85 g/m², besonders bevorzugt 0,85 g/m² bis 1,35 g/m², besonders geeignet sind, während gleichzeitig die Diffusionsschicht (4) als oberer Bereich in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) mit einer bevorzugten Dicke von 0,2 µm bis 0,8 µm, vorzugsweise 0,2 µm bis 0,5 µm in dem ein Teil der dritten Beschichtungszusammensetzung eindiffundiert ist mit einer bevorzugten rechnerischen flächenbezogenen Masse für die Diffusionsschicht (4) von 0,15 g/m² bis 0,65 g/m², als Optimum erkannt wurde.

[0018] Zur Beeinflussung der Menge des eindiffundierten Teils der dritten Beschichtungszusammensetzung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) kommt den Bindemitteln und Pigmenten, die in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) eingebunden werden, eine wichtige Rolle zu. Erfindungsgemäß enthält die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein anorganisches Pigment ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- Kaolinit
- Magnesiumsilikathydrat (Talk)
- Aluminiumhydroxid
- Kalziumkarbonat
- Siliziumdioxid (Kieselsäure).

[0019] Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn das anorganische Pigment plättchenförmig ausgeformt ist, wie das beispielsweise bei Kaolinit und Talk der Fall ist. Kaolinit und Talk als anorganisches Pigment sind daher besonders bevorzugt. Insbesondere ist es ebenfalls bevorzugt wenn das anorganische, plättchenförmige Pigment (insbesondere Kaolinit und Talk) ein Aspektverhältnis (auch "Aspect ratio" oder "Shape-Faktor" genannt) von 5 bis 100, vorzugsweise von 15 bis 100, insbesondere bevorzugt von 20 bis 100 aufweist. In einer bevorzugten Ausgestaltung ist das Aspektverhältnis des anorganischen Pigments größer als 20. Bei dem Aspektverhältnis handelt es sich um den Quotienten zwischen dem Durchmesser und der Dicke des Plättchens des anorganischen Pigments vor dem Vermischen mit den weiteren Komponenten. Ein Aspektverhältnis von 20 bedeutet, dass der Durchmesser des Plättchens 20 mal größer ist, als die Dicke des Plättchens.

[0020] Hinsichtlich der Menge an Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) gilt ein auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) bezogener Bereich von 8 bis 18 Gew.-% (atro) als besonders geeignet, der nach unten eingeeengt wird durch die zunehmende Gefahr möglicher Thermo-Druckkopf-Abtragungen und nach oben durch eine zunehmende Reduzierung der Empfindlichkeit gegenüber der Druckbild bewirkenden Wärme der Thermo-Druckköpfe.

[0021] Wegen der hydrophoben Eigenschaft von Silikon als Trennmittel in der dritten Beschichtungszusammensetzung, das in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) eindiffundiert, gilt es als bevorzugt wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein hydrophiles Bindemittel beinhaltet. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Bindemittel, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
- Polyvinylalkohol
- Styrol-Butadien-Latex
- Styrol-Acrylat-Latex
- Stärke.

[0022] Es ist bevorzugt wenn das als Bindemittel eingesetzte Polyvinylalkohol einen Verseifungsgrad von mehr als

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

[0023] In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Bindemittel um vernetzendes (selbst- oder fremdvernetzendes) und/oder modifiziertes Polyvinylalkohol, wobei das modifizierte Polyvinylalkohol vorzugsweise diacetonmodifiziertes Polyvinylalkohol, silanolgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol oder carboxylgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol ist, vorzugsweise diacetonmodifiziertes Polyvinylalkohol oder silanolgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol ist.

[0024] Insbesondere wenn als Bindemittel ein nicht selbstvernetzender Polyvinylalkohol eingesetzt wird, ist es in einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein Vernetzungshilfsmittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd, allein oder in Abmischung untereinander.

[0025] Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt Ethylen-Vinylacetat-Copolymer als alleiniges Bindemittel oder in Verbindung mit Polyvinylalkohol als besonders bevorzugte Bindemittel, das, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3), in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) eingebunden ist.

[0026] Das vorgeschlagene Verfahren sieht das Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) vor, wobei sich hierfür in einem besonderen Maße die Benutzung von Behälterwaagen zur genauen Zuführung und Dosierung von Schüttkomponenten und flüssigen Komponenten anbieten.

[0027] Die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) vorgesehene zweite Beschichtungszusammensetzung umfasst bevorzugt mindestens einen (Farb-)Entwickler, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff,
- Diisopropyldiphenol,
- 4,4-Sulfonyldiphenol und
- N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid,

von denen in einen ganz besonderen Maße

- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff und
- N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid

bevorzugt sind. Die genannten (Farb-)Entwickler gewährleisten einerseits eine ausreichende Stabilität gegenüber den Inhaltsstoffen der Klebstoffschicht (7), deren Eindiffundieren in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) niemals in Gänze verhindert werden kann. Andererseits gewährleisten sie auch eine ausreichende Empfindlichkeit gegenüber zugeführter externer Wärme zur Bewirkung eines visuell erkennbaren Druckbildes.

[0028] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als Farbstoffvorläufer in der zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) bevorzugt solche auf, die ausgesucht sind aus der Liste, umfassend:

3-diethylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilino-fluoran. Ganz besonders bevorzugt ist dabei 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran - auch bekannt als ODB-2.

[0029] Die zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) kann zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit mindestens einen Sensibilisator, ausgesucht aus der Liste umfassend Stearinsäureamid, Dimethylsulfon, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol und Dimethylterephthalat enthalten, die entsprechend einer ersten bevorzugten Ausführung allein, das bedeutet, nicht in Kombination mit den drei anderen genannten Sensibilisatoren aus der vorstehenden Liste, eingesetzt sind. Entsprechend einer zweiten, gleichsam bevor-

zugten Ausführung werden mindestens zwei Sensibilisatoren, ausgesucht aus der Liste umfassend Stearinsäureamid, Dimethylsulfon, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol und Dimethylterephthalat, in der zweiten Beschichtungszusammensetzung eingebunden. Von den vier genannten Sensibilisatoren gelten Dimethylsulfon einerseits und Dimethylterephthalat andererseits als ganz besonders bevorzugt.

5 **[0030]** Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) bieten sich insbesondere Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) einschließlich der bevorzugten rechnerischen flächenbezogenen Masse für die Diffusionsschicht (4) von 0,15 g/m² bis 0,65 g/m² liegt dabei bevorzugt zwischen 2,5 und 6,2 g/m² und noch besser zwischen 2,4 und 4,9 g/m².

10 **[0031]** Insbesondere zur Verbesserung sowohl der dynamischen wie auch der statischen Empfindlichkeit des hier vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials weist das hier vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial bevorzugt eine zwischen dem bahnförmigen Substrat (1) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) positionierte Hohlkörperpigmente aufweisende Zwischenschicht (2) auf, wie es schon weiter vorne innerhalb der Beschreibung ausgeführt wurde. Die hohe Bedeutung der organischen Hohlkörperpigmente in die Zwischenschicht (2) wird damit begründet, dass solche organischen Pigmente in einem besonderen Maße einem hohen Wärmereflexionsvermögen der Zwischenschicht (2) zuträglich sind. Die Hohlkörperpigmente weisen in ihrem Inneren Luft auf, die einen guten Wärmeisolator darstellt. Die so als Wärmereflexionsschicht optimierte Zwischenschicht (2) erhöht insofern ganz gezielt das Ansprechverhalten der Aufzeichnungsschicht (3) gegenüber Wärme.

15 **[0032]** Neben den organischen Hohlkörperpigmenten weist die Zwischenschicht (2) ganz besonders bevorzugt auch anorganische Pigmente auf, wobei die anorganischen Pigmente einzeln oder in Kombination untereinander ausgesucht aus der Liste, umfassend: natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Der in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) die farbbildende Reaktion der Farbstoffvorläufer mit den (Farb-)Entwicklern auslösende Thermokopf bewirkt ein Schmelzen von wachsartigen Bestandteilen in der Aufzeichnungsschicht (3). Die bevorzugt eingebundenen anorganischen Pigmente der Zwischenschicht (2) bewirken auch eine Absorption dieser Schmelze. Es ist dabei besonders vorteilhaft, wenn die anorganischen Pigmente der Zwischenschicht (2) eine Ölabsorption von mindestens 80 cm³/100 g und noch besser von 100 cm³/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweisen. Diese Anforderung erfüllen die oben benannten anorganischen Pigmente.

20 **[0033]** Das Mengenverhältnis zwischen der Gesamtheit organischer Hohlkörperpigmente und der Gesamtheit anorganischer Pigmente innerhalb der Zwischenschicht (2) ist ein Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte, der besonders vorteilhaft gelöst wird, wenn die Pigmentmischung zu 5 bis 30 Gew.-% bzw. besser zu 8 bis 20 Gew.-% aus organischem und zu 95 bis 70 Gew.-% bzw. besser zu 92 bis 80 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Pigmentmischungen aus unterschiedlichen organischen und/oder aus unterschiedlichen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

25 **[0034]** Neben den organischer Hohlkörperpigmenten und gegebenenfalls auch anorganischen Pigmenten enthält die Zwischenschicht (2) 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. Im Rahmen von Versuchen mit verschiedenen organischen und anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der Zwischenschicht zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-%, eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

30 **[0035]** Bevorzugt wird die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht (2) mittels eines egalisierenden Streichverfahrens aufgebracht, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Streichmesser- und (Roll-)Raketstreichwerk. Gerade bei der Verwendung eines dieser genannten Streichverfahren kann die Zwischenschicht (2) einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die aufzubringende Menge für die zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) reduziert. Die anschließende Trocknung der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht (2) geschieht üblicherweise durch Zufuhr von Wärme, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus Heißluft-Schwebetrockner und Kontaktrockner. Für die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht (2) hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 12 g/m² bewährt.

35 **[0036]** In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird statt der Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht (2) eine Zwischenschicht zwischen dem bahnförmigen Substrat (1) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) verwendet, die keine Hohlkörperpigmente sondern anorganische Pigmente aufweist, wobei die anorganischen Pigmente vorzugsweise einzeln oder in Kombination untereinander ausgesucht sind aus der Liste, umfassend: natürliches oder kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit.

40 **[0037]** Auch wenn nicht auf Papier als bahnförmiges Substrat (1) beschränkt, ist Papier und hier speziell ein nicht

EP 3 109 059 B1

oberflächenbehandeltes Streichrohpapier das Substrat, das sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und das im Sinne der Erfindung bevorzugt ist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polypropylen, Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als bahnförmiges Substrat (1) möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

[0038] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen 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 Pigmenten der pigmenthaltigen Zwischenschicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "lutro"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

[0039] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als selbstklebendes Ticket, selbstklebende Eintrittskarte, selbstklebenden Kaufbeleg, selbstklebendes Etikett oder selbstklebende Eintrittskarten. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Silikonkomponente in einem Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wie in Anspruch 14 definiert.

[0040] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise mehrere der vorstehend als bevorzugt bezeichneten Aspekte gleichzeitig verwirklicht; insbesondere bevorzugt sind die sich aus den beigefügten Ansprüchen ergebenden Kombinationen solcher Aspekte und der entsprechenden Merkmale.

[0041] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht werden:

Beispiel 1:

[0042] Als bahnförmiges Substrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholzstoffstoffen unter Zugabe von, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, 0,8 Gew.-% AKD-Leim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 64 g/m² hergestellt.

[0043] Auf der Vorderseite wird eine kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel und neben weiteren Hilfsmitteln Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m² unter Nutzung eines Streichmessers aufgebracht.

[0044] Auf diese pigmentierte Zwischenschicht wird mittels Rollraket-Streicheinrichtung eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 2,5 g/m² aufgetragen. Die dazu verwendete wässrige Streichmasse enthält die folgenden Komponenten nach der in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezeptur:

Tabelle 1:

Angaben in Gew.-% (atro), bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht		
Farbstoffvorläufer	3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran (ODB-2)	9
(Farb-)Entwickler	N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff (Pergafast® 201 (BASF))	20
Sensibilisator	Benzyl 2-naphthyl ether (BNE)	16
Bindemittel	Polyvinylalkohol-co-ethylen Copolymer (EVOH)	15
Cobinder	Acrylat-Copolymere	10
	Methylcellulose	2
Pigment	Talk (plättchenförmig mit einem Aspektverhältnis von 25)	16
		88

[0045] Weitere nicht prozentual und bezogen auf das Gesamtgewicht in Gew.-% (atro) angegebene Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind unter anderem Dispergiermittel, Entschäumer, optische Aufheller, Verdicker, Wachse und Vernetzer.

[0046] Nach der Auftragung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wird diese getrocknet und geglättet, wobei hier ein Wert von 500 Bekk/Sek (DIN ISO 53107) für die vorderseitige Oberflächenglätte gemessen wird.

[0047] Das hergestellte bahnförmige Substrat mit Zwischenschicht und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht wird vorderseitig (auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht) mittels Rasterwalzen-Auftragswerk mit einem ra-

EP 3 109 059 B1

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

Tabelle 2:

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

[0048] Die so erhaltene Trennmittel aufweisende Beaufschlagung wird mit einer UV-Lampe (80 W/cm) unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff ausgehärtet.

[0049] Man erhält ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, bei dem sich die Trennmittel aufweisende Beaufschlagungs-Schicht nicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht löst. Auch nach einer Lagerung von 30 Tagen lässt sich die Trennmittel aufweisende Beaufschlagungs-Schicht nicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht lösen. Das hergestellte Aufzeichnungsmaterial weist eine gute Sensitivität auf.

Beispiel 2:

[0050] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass die Zusammensetzung der pigmentierte Zwischenschicht geändert wurde. Die geänderte Zusammensetzung der pigmentierten Zwischenschicht ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3:

Wasser	100 Gew.-Teile
30%ige Dispersion feiner Hohlpartikel (Partikelgröße: 0,45 µm)	300 Gew.-Teile
25%ige Lösung oxidierter Stärke	24 Gew.-Teile
48%iger Latex (Glasübergangstemperatur: 0°C)	25 Gew.-Teile

[0051] Man erhält ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, bei dem sich die Trennmittel aufweisende Beaufschlagungs-Schicht nicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht löst. Auch nach einer Lagerung von 30 Tagen lässt sich die Trennmittel aufweisende Beaufschlagungs-Schicht nicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht lösen. Das hergestellte Aufzeichnungsmaterial weist eine sehr gute Sensitivität auf.

Beispiel 3:

[0052] Auf die Rückseite des bahnförmigen Substrats der in Beispiel 1 hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wurde durch Auftragen eines Polyacrylharzklebers eine Klebstoffschicht hergestellt.

[0053] Das bahnförmige Substrat wurde anschließend aufgerollt, sodass die Klebstoffschicht auf der ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagungs-Schicht liegt. Auch nach einer Lagerung von 30 Tagen lassen sich einzelne Lagen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials abrollen, ohne dass sich die Trennmittel aufweisende Beaufschlagungs-Schicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht löst oder dass Rückstände der Klebstoffschicht auf der ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagungs-Schicht verbleiben.

Beispiel 4:

[0054] Auf die Rückseite des bahnförmigen Substrats der in Beispiel 2 hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wurde durch Auftragen eines Polyacrylharzklebers eine Klebstoffschicht hergestellt.

[0055] Das bahnförmige Substrat wurde anschließend aufgerollt, sodass die Klebstoffschicht auf der ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagungs-Schicht liegt. Auch nach einer Lagerung von 30 Tagen lassen sich einzelne Lagen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials abrollen, ohne dass sich die Trennmittel aufweisende Beaufschlagungs-Schicht von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht löst oder dass Rückstände der Klebstoffschicht auf der ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagungs-Schicht verbleiben.

Begriffsliste:

[0056]

- 5 (1) Substrat
 (2) Hohlkörperpigmente aufweisende Zwischenschicht
 (3) wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht
 (4) Diffusionsschicht
 (5) Trennmittel aufweisende Beaufschlagung
 10 (6) vorderseitige Oberfläche
 (7) Klebstoffschicht

Patentansprüche

- 15 1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial,
- mit einem bahnförmigen Substrat (1), aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
 20 - mit einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3),
 wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einen Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler enthält,
 - mit einer vorderseitigen Oberfläche (6) des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, welche dehävis ausgebildet ist gegenüber Klebstoffschichten (7), die auftragbar sind auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1), wobei das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zur Ausbildung seiner dehäsiven vorderseitigen Oberfläche (6)
- 25
- eine oberhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) angeordnete mindestens ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5), wobei die Beaufschlagung (5) als das mindestens eine Trennmittel eine Silikonkomponente enthält,
 und
 - eine zwischen der mindestens ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagung (5) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) ausgebildete Diffusionsschicht (4)
- 30 aufweist,
- 35 wobei die Diffusionsschicht (4) ausgebildet ist durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens des Trennmittels aus der Beaufschlagung (5) in den zur Beaufschlagung (5) hin orientierten oberen Bereich der vor der Auftragung der Beaufschlagung (5) aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) und wobei ein Anteil von 5 bis 50 Gew.-% der Gesamtheit der Trennmittel der Beaufschlagung (5), in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) eindiffundiert ist,
 40 wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein anorganisches Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend Kaolinit, Magnesiumsilikathydrat (Talk), Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat und Siliziumdioxid (Kieselsäure).
- 45
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Anteil von 8 bis 32 Gew.-% der Gesamtheit der Trennmittel der Beaufschlagung (5), in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) eindiffundiert ist.
- 50
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein plättchenförmiges Pigment enthält und das plättchenförmige Pigment vorzugsweise ein Aspektverhältnis von 5 bis 100 aufweist, weiter bevorzugt ein Aspektverhältnis von 15 bis 100, insbesondere bevorzugt von 20 bis 100 aufweist.
- 55
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** a) die Silikonkomponente radikalisch oder kationisch vernetzt wurde und/oder b) die Beaufschlagung (5) mittels energiereicher Strahlung vernetzt ist und/oder und/oder c) die Beaufschlagung (5) UVvernetzend ausgebildet ist.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1) angeordnete Klebstoffschicht (7) aufweist.
- 5 6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine zwischen dem bahnförmigen Substrat (1) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) positionierte Hohlkörperpigmente aufweisende Zwischenschicht (2) aufweist.
- 10 7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen (Farb-)Entwickler enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol,
 - 15 - N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff,
 - Diisopropyldiphenol,
 - 4,4-Sulfonyldiphenol,
 - N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid.
- 20 8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen (Farb-)Entwickler enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff,
 - 25 - N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid.
9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) als Farbstoffvorläufer 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran enthält.
- 30 10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein hydrophiles Bindemittel enthält.
- 35 11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) als Bindemittel mindestens eine Komponente enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
 - Polyvinylalkohol
 - 40 - Styrol-Butadien-Latex
 - Styrol-Acrylat-Latex
 - Stärke.
- 45 12. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, wobei das Verfahren mindestens die Verfahrensschritte enthält:
- Ausbilden eines bahnförmigen Substrats (1), aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
 - optional:
 - 50 - Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens Hohlkörperpigmente umfasst,
 - Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht (2),
 - 55 - Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung,
 - Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einen Farbstoff-

vorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler umfasst und wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens ein anorganisches Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend Kaolinit, Magnesiumsilikathydrat (Talk), Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat und Siliziumdioxid (Kieselsäure),

- Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3),

- Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung,

- Vorbereiten einer dritten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese dritte Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Trennmittel umfasst, wobei das Trennmittel eine Silikonkomponente ist,

- Aufbringen der vorbereiteten dritten Beschichtungszusammensetzung,

- Ausbildung einer Diffusionsschicht (4) durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens des Trennmittels aus der aufgetragenen dritten Beschichtungszusammensetzung in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3), wobei ein Anteil von 5 bis 50 Gew.-% der Gesamtheit der Trennmittel der dritten Beschichtungszusammensetzung, in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) eindiffundiert,

- Vernetzen der dritten Beschichtungszusammensetzung mittels energiereicher Strahlung zur Ausbildung der ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5),

- optional:

- Vorbereiten einer vierten Beschichtungszusammensetzung,

- Aufbringen der vorbereiteten vierten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1) angeordnete Klebstoffschicht (7),

- Trocknen bzw. Vernetzen der vierten Beschichtungszusammensetzung.

13. Verwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 11 als selbstklebendes Ticket.

14. Verwendung einer Silikonkomponente in einem Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 12, wobei eine Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer mindestens ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aufgebracht wird, wobei das Trennmittel eine Silikonkomponente ist, und eine Diffusionsschicht (4) ausgebildet wird durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens des Trennmittels aus der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3), wobei ein Anteil von 5 bis 50 Gew.-% der Gesamtheit der Trennmittel der Beschichtungszusammensetzung, in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) eindiffundiert.

Claims

1. Heat-sensitive recording material

- having a web-shaped substrate (1), comprising a front side and a reverse side opposite the front side,

- having a heat-sensitive recording layer (3) disposed to the front side of the web-shaped substrate (1), this heat-sensitive recording layer (3) comprising at least one dye precursor and at least one (colour) developer which is reactive with this at least one dye precursor,

- having a front-side surface (6) of the heat-sensitive recording material that is formed adhesively with respect to layers (7) of adhesive which can be applied to the reverse side of the web-shaped substrate (1),

where the heat-sensitive recording material, for the formation of its adhesive front-side surface (6),

■ comprises a furnish (5) which is disposed above the heat-sensitive recording layer (3) and comprises at least one release agent, the furnish (5) comprising, as the at least one release agent, a silicone component, and

■ a diffusion layer (4), which is formed between the at least one release agent-comprising furnish (5) and the heat-sensitive recording layer (3),

where the diffusion layer (4) is formed by areal diffusion of parts at least of the release agent from the furnish (5) into the upper region, oriented toward the furnish (5), of the heat-sensitive recording layer (3) applied before the application of the furnish (5), and where a fraction of 5 to 50 wt% of the entirety of the release agents of the furnish

(5) diffuse into the upper region of the heat-sensitive recording layer (3) formed, where the heat-sensitive recording layer (3) comprises at least one inorganic pigment selected from the list encompassing kaolinite, magnesium silicate hydrate (talc), aluminium hydroxide, calcium carbonate and silicon dioxide (silica).

- 5
2. Heat-sensitive recording material according to Claim 1, **characterized in that** a fraction of 8 to 32 wt% of the entirety of the release agents of the furnish (5) has diffused into the upper region of the heat-sensitive recording layer (3) formed.
- 10
3. Heat-sensitive recording material according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer (3) comprises at least one platelet-shaped pigment and the platelet-shaped pigment preferably has an aspect ratio of 5 to 100, more preferably an aspect ratio of 15 to 100, especially preferably of 20 to 100.
- 15
4. Heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** a) the silicone component has been radically or cationically crosslinked and/or b) the furnish (5) is crosslinked by means of high-energy radiation and/or c) the furnish (5) is UV-crosslinking.
- 20
5. Heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the heat-sensitive recording material has a layer (7) of adhesive disposed on the reverse side of the web-shaped substrate (1).
6. Heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the heat-sensitive recording material has an interlayer (2) comprising hollow pigments and positioned between the web-shaped substrate (1) and the heat-sensitive recording layer (3).
- 25
7. Heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer (3) comprises at least one (colour) developer selected from the list encompassing:
- 30
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,
 - N-(p-toluenesulfonyl)-N'-3-(p-toluenesulfonyloxyphenyl)urea,
 - diisopropyldiphenol,
 - 4,4-sulfonyldiphenol,
 - N-[2-(3-phenylureido)phenyl]benzenesulfonamide.
- 35
8. Heat-sensitive recording material according to Claim 7, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer (3) comprises at least one (colour) developer selected from the list encompassing:
- 40
- N-(p-toluenesulfonyl)-N'-3-(p-toluenesulfonyloxyphenyl)urea,
 - N-[2-(3-phenylureido)phenyl]benzenesulfonamide.
9. Heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer (3) comprises as dye precursor 3-dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran.
- 45
10. Heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer (3) comprises at least one hydrophilic binder.
11. Heat-sensitive recording material according to Claim 10, **characterized in that** the heat-sensitive recording layer (3) comprises as binder at least one component selected from the list encompassing:
- 50
- ethylene-vinyl acetate copolymer
 - polyvinyl alcohol
 - styrene-butadiene latex
 - styrene-acrylate latex
 - starch.
- 55
12. Method for producing a heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 11, the method comprising at least the following steps:
- forming a web-shaped substrate (1), having a front side and a reverse side opposite the front side,

- optionally:

- providing a first coating composition, this first coating composition comprising at least hollow pigments,
- applying the provided first coating composition to form an interlayer (2) comprising hollow pigments,
- drying the first coating composition,

- providing a second coating composition, this second coating composition comprising at least one dye precursor and at least one (colour) developer which is reactive with this at least one dye precursor, and this second coating composition comprising at least one inorganic pigment selected from the list encompassing kaolinite, magnesium silicate hydrate (talc), aluminium hydroxide, calcium carbonate and silicon dioxide (silica),

- applying the provided second coating composition to form a heat-sensitive recording layer (3) disposed to the front side of the web-shaped substrate (1),

- drying the second coating composition,

- providing a third coating composition, this third coating composition comprising at least one release agent, the release agent being a silicone component,

- applying the provided third coating composition,

- forming a diffusion layer (4) by areal diffusion of parts at least of the release agent from the applied third coating composition into the upper region of the heat-sensitive recording layer (3) formed, a fraction of 5 to 50 wt% of the entirety of the release agents of the third coating composition diffusing into the upper region of the heat-sensitive recording layer (3) formed,

- crosslinking the third coating composition by means of high-energy radiation to form the furnish (5) comprising a release agent,

- optionally:

- providing a fourth coating composition,

- applying the provided fourth coating composition to form a layer (7) of adhesive disposed on the reverse side of the web-shaped substrate (1),

- drying and/or crosslinking the fourth coating composition.

13. Use of a heat-sensitive recording material according to any of Claims 1 to 11 as a self-adhesive ticket.

14. Use of a silicone component in a method for producing a heat-sensitive recording material according to Claim 12, where a coating composition is applied to the heat-sensitive recording layer to form a furnish comprising at least one release agent, the release agent being a silicone component, and a diffusion layer (4) is formed by areal diffusion of parts at least of the release agent from the applied coating composition into the upper region of the heat-sensitive recording layer (3) formed, a fraction of 5 to 50 wt% of the entirety of the release agents of the coating composition diffusing into the upper region of the heat-sensitive recording layer (3) formed.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement thermosensible, comprenant

- un substrat (1) en forme de feuille continue, présentant une face avant et une face arrière opposée à la face avant,

- une couche d'enregistrement thermosensible (3), disposée côté face avant du substrat (1) en forme de feuille continue,

ce matériau d'enregistrement thermosensible (3) contenant au moins un précurseur de colorant et au moins un révélateur (chromogène) pouvant réagir avec cet au moins un précurseur de colorant,

- une surface (6) côté face avant du matériau d'enregistrement thermosensible, qui a une structure déhésive vis-à-vis de couches adhésives (7), qui peuvent être appliquées sur la face arrière du substrat (1) en forme de feuille continue,

le matériau d'enregistrement thermosensible présentant, pour la réalisation de sa surface déhésive (6) côté face avant,

- une couche de couverture (5), disposée par-dessus la couche d'enregistrement thermosensible (3), présentant au moins un agent antiadhésif, la couche de couverture (5) contenant, en tant qu'un ou plusieurs agents anti-

EP 3 109 059 B1

adhésifs, un composant silicone,
et

- une couche de diffusion (4), formée entre la couche de couverture (5) présentant au moins un agent antiadhésif et la couche d'enregistrement thermosensible (3),

5

la couche de diffusion (4) étant formée par pénétration par diffusion en pleine surface de parties du ou des agents antiadhésifs provenant de la couche de couverture (5) dans la zone supérieure, orientée vers la couche de couverture (5), de la couche d'enregistrement thermosensible (3) appliquée avant application de la couche de couverture (5), et une proportion de 5 à 50 % en poids de la totalité des agents antiadhésifs de la couche de couverture (5) pénétrant par diffusion dans la zone supérieure de la couche d'enregistrement thermosensible (3) formée, la couche d'enregistrement thermosensible (3) contenant au moins un pigment inorganique choisi dans la liste consistant en la kaolinite, le silicate de magnésium hydraté (talc), l'hydroxyde d'aluminium, le carbonate de calcium et le dioxyde de silicium (silice).

10

15 **2.** Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** a fait pénétrer par diffusion dans la zone supérieure de la couche d'enregistrement thermosensible (3) formée une proportion de 8 à 32 % en poids de la totalité des agents antiadhésifs de la couche de couverture (5).

20 **3.** Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement thermosensible (3) contient au moins un pigment lamellaire, et que le pigment lamellaire présente de préférence un rapport d'aspect de 5 à 100, plus préférentiellement un rapport d'aspect de 15 à 100, d'une manière particulièrement préférée de 20 à 100.

25 **4.** Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** a) le composant silicone a été soumis à une réticulation radicalaire ou cationique, et/ou b) **en ce que** la couche de couverture (5) est réticulée à l'aide d'un rayonnement de haute énergie, et/ou c) la couche de couverture (5) est réalisée réticulable aux UV.

30 **5.** Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement thermosensible présente une couche adhésive (7) disposée sur la face arrière du substrat (1) en forme de feuille continue.

35 **6.** Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement thermosensible présente une couche intermédiaire (2), présentant des pigments à corps creux positionnés entre le substrat (1) en forme de feuille continue et la couche d'enregistrement thermosensible (3).

7. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible (3) contient au moins un révélateur (chromogène) choisi dans la liste comprenant :

- 40
- le 4-[(4-1-méthyléthoxy)phényl]sulfonyl]-phénol,
 - la N-(p-toluènesulfonyl)-N'-3-(p-toluènesulfonyl-oxy-phényl)-urée,
 - le diisopropyldiphénol,
 - le 4,4'-sulfonyldiphénol,
 - le N-[2-(3-phényluréido)phényl]benzènesulfonamide

45

8. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible (3) contient au moins un révélateur (chromogène) choisi dans la liste comprenant :

- 50
- la N-(p-toluènesulfonyl)-N'-3-(p-toluènesulfonyl-oxy-phényl)-urée,
 - le N-[2-(3-phényluréido)phényl]benzènesulfonamide

9. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible (3) contient en tant que précurseur de colorant du 3-dibutylamino-6-méthyl-7-anilino-fluorane.

55

10. Matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible (3) contient au moins un liant hydrophile.

11. Matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la couche d'enregistrement thermosensible (3) contient en tant que liant au moins un composant choisi dans la liste comprenant :

- un copolymère éthylène-acétate de vinyle
- un poly(alcool vinylique)
- un latex de styrène-butadiène
- un latex de styrène-acrylate
- de l'amidon

5

12. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 11, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- réalisation d'un substrat (1) en forme de feuille continue, présentant une face avant et une face arrière opposée à la face avant,

15

- en option :

- préparation d'une première composition de revêtement, cette première composition de revêtement comprenant au moins des pigments à corps creux,
- application de la première composition de revêtement préparée, pour réaliser une couche intermédiaire (2) présentant des pigments à corps creux,
- séchage de la première composition de revêtement,

20

- préparation d'une deuxième composition de revêtement, cette deuxième composition de revêtement comprenant au moins un précurseur de colorant et au moins un révélateur (chromogène) pouvant réagir avec cet au moins un précurseur de colorant, cette deuxième composition de revêtement contenant au moins un pigment inorganique choisi dans la liste consistant en la kaolinite, le silicate de magnésium hydraté (talc), l'hydroxyde d'aluminium, le carbonate de calcium et le dioxyde de silicium (silice),

25

- application de la deuxième composition de revêtement préparée, pour réaliser une couche d'enregistrement thermosensible (3), disposée côté face avant du substrat (1) en forme de feuille continue,

30

- séchage de la deuxième composition de revêtement,

- préparation d'une troisième composition de revêtement, cette troisième composition de revêtement comprenant au moins un agent antiadhésif, l'agent antiadhésif étant un composant silicone,

35

- application de la troisième composition de revêtement préparée,

- réalisation d'une couche de diffusion (4) par pénétration par diffusion en pleine surface de parties au moins de l'agent antiadhésif provenant de la troisième composition de revêtement appliquée, dans la zone supérieure de la couche d'enregistrement thermosensible (3) formée, une proportion de 5 à 50 % en poids de la totalité des agents antiadhésifs de la troisième composition de revêtement appliquée pénétrant par diffusion dans la zone supérieure de la couche d'enregistrement thermosensible (3) formée,

40

- réticulation de la troisième composition de revêtement à l'aide d'un rayonnement de haute énergie, pour réaliser la couche de couverture (5) présentant un agent antiadhésif,

- en option :

- préparation d'une quatrième composition de revêtement,
- application de la quatrième composition de revêtement préparée pour réaliser une couche adhésive (7) disposée sur la face arrière du substrat (1) en forme de feuille continue,
- séchage ou la réticulation de la quatrième composition de revêtement.

45

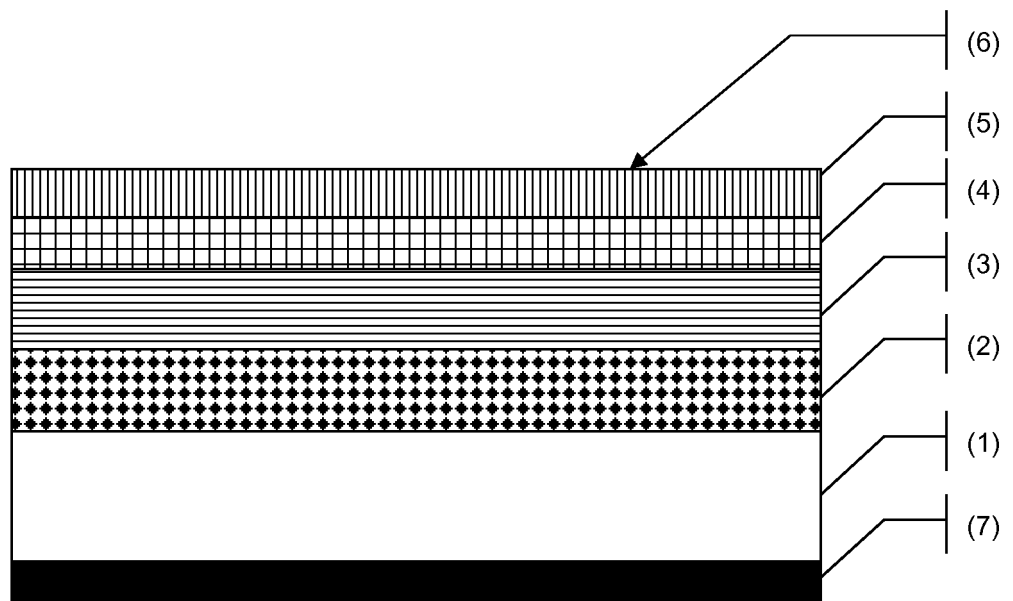
13. Utilisation en tant que ticket autoadhésif d'un matériau d'enregistrement thermosensible selon l'une des revendications 1 à 11.

50

14. Utilisation d'un composant silicone dans un procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement thermosensible selon la revendication 12, dans lequel on applique sur la couche d'enregistrement thermosensible une composition de revêtement pour la réalisation d'une couche de revêtement présentant au moins un agent antiadhésif, l'agent antiadhésif étant un composant silicone, et une couche de diffusion (4) étant réalisée par introduction par diffusion en pleine surface de parties d'au moins l'agent antiadhésif provenant de la composition de revêtement appliquée, dans la zone supérieure de la couche d'enregistrement thermosensible (3) formée, une proportion de 5 à 50 % en poids de la totalité des agents antiadhésifs de la composition de revêtement pénétrant par diffusion dans la zone supérieure de la couche d'enregistrement thermosensible (3) formée.

55

Figur 1:



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 4425737 A1 [0005]
- EP 2239368 A1 [0006]
- EP 0780241 B1 [0007]
- EP 1637339 B1 [0008]
- WO 2013050531 A1 [0008]