

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
14. August 2014 (14.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/121788 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B41M 5/337 (2006.01) *B41M 5/44* (2006.01)
B41M 5/42 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2014/100043

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Februar 2014 (07.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 002 297.5
8. Februar 2013 (08.02.2013) DE

(71) Anmelder: PAPIERFABRIK AUGUST KOEHLER SE
[DE/DE]; Hauptstraße 2, 77704 Oberkirch (DE).

(72) Erfinder: KÜHNE, Lutz; Blumenstraße 14, 77797
Ohlsbach (DE). BRASCH, Uwe; Mattenweg 5, 77656
Offenburg (DE).

(74) Anwalt: MEISSNER BOLTE & PARTNER GBR;
Widenmayerstraße 47, 80538 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(54) Bezeichnung : WÄRMEEMPFINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to a heat-sensitive recording material having a flat support, a thermal reaction layer on at least one face of the flat carrier, and optionally an intermediate layer formed between the flat support and the respective thermal reaction layer, and optionally other layers, a crosslinked biopolymer material in the form of nanoparticles being used as a binder in at least one of the layers. The invention also relates to the production and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und gegebenenfalls einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht sowie wahlweise weiteren Schichten, wobei als Bindemittel in mindestens einer der Schichten ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird, dessen Herstellung und Verwendung.



WO 2014/121788 A1

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (Thermopapier) mit einem flächigen Träger (Thermorohpapier), einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und gegebenenfalls einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht (Thermoisolationsschicht) sowie wahlweise mit weiteren Schichten. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials sowie dessen Verwendung.

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der vorstehend bezeichneten Art sind beispielsweise aus der US-A-6,759,366 und der WO 2008/006474 A1 bekannt.

Die US-A-6,759,366 beschreibt ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches auf der Ober- und der Unterseite eines Trägersubstrates jeweils eine Thermoreaktionsschicht aufweist. Das Trägersubstrat basiert vorzugsweise auf Cellulose und ist thermisch isolierend. Dadurch wird sichergestellt, dass der beim Thermodruck generierte Wärmeimpuls größtenteils zur Entwicklung der Thermoreaktionsschicht zur Verfügung steht. Vorzugsweise ist zwischen Trägersubstrat und Thermoreaktionsschicht eine sogenannte Primerschicht

ausgebildet, durch die eine bessere Haftung der Schichten und die für den Thermodruck notwendige Wärmeisolation erzielt wird.

Die WO 2008/006474 A1 offenbart ebenfalls ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht, die in einem Bindemittel eingebettete Hohlkugel-Pigmente enthält, sowie gegebenenfalls mit weiteren Schichten und/oder Oberschichten, wobei die Hohlkugel-Pigmente als Komposit-Pigment vorliegen, und wobei auf der Oberfläche eines organischen Hohlkugel-Pigments nanoskalige Pigmentteilchen haften. Das aus der WO 2008/006474 A1 bekannte Aufzeichnungsmaterial zeigt insbesondere verbesserte Isoliereigenschaften. Als Zwischenschicht wird ein Material aufgebracht, das die genannten Pigmente in einem geeigneten Bindemittel enthält. Das Bindemittel dient insbesondere dazu, die Zwischenschichten bestmöglich mit dem flächigen Träger zu verbinden und eine optimale Anbindung der nachfolgenden Schichten zu gewährleisten. Als Bindemittel kommen synthetische und/oder natürliche Polymere zum Einsatz.

Die DE 11 2007 002 203 T5 beschreibt ein thermisches Aufzeichnungsmaterial, das eine Zwischenschicht und eine thermische Aufzeichnungsschicht, die in dieser Reihenfolge auf einem Träger laminiert sind, umfasst, wobei die Zwischenschicht eine Schicht ist, die durch Auftragen einer Beschichtungsflüssigkeit, die eine quellbare Stärke und ein Pigment in dispergiertem Zustand in einem Dispergiermedium, das aus Wasser als Hauptkomponente besteht, enthält, erhalten wird, und die Zwischenschicht ein wärmeisolierendes organisches Pigment enthält, das in Form von hohlen oder becherförmigen Partikeln ist.

Bindemittel sind in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien von großer Bedeutung. Sie dienen zur Fixierung von Pigmenten und anderen Komponenten, wie Farbbildnern, Coreaktanten, Sensitizern und Gleitmitteln sowie weiteren Additiven. Auch begünstigen Bindemittel die Verbindung der verschiedenen Schichten untereinander. Als Bindemittel werden üblicherweise Stärken,

Polyvinylalkohol oder synthetische Bindemittel, wie beispielsweise Styrol/Butadien-Latices und Stryol/Acrylat-Latices, eingesetzt. Bindemittel können in reiner Form direkt ein- oder zweiseitig auf das Rohpapier als Oberflächenleimung aufgetragen oder im sogenannten Sumpfbetrieb über die Papieroberfläche in das Papier eingebracht werden (Tränkung).

Die bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien weisen jedoch verschiedene Nachteile auf, so beispielsweise hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit, insbesondere bei Einsatz von synthetischen Bindemitteln. Diese nachteiligen Effekte kommen besonders bei erhöhten Temperaturen und hoher Umgebungsfeuchte zum Tragen. Ferner kann das Ablegeverhalten der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien kritisch sein, insbesondere bei Verwendung org. Hohlkugelpigmente im Thermoisolationsstrich. Schließlich sind die in bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien üblicherweise eingesetzten synthetischen Bindemittel teuer und bringen ökologische Nachteile mit sich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, welches die Nachteile der bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien behebt. Insbesondere sollen wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien bereitgestellt werden, die hinsichtlich der Alterungsbeständigkeit sowie des Ablegeverhaltens verbesserte Eigenschaften aufweisen. Schließlich wäre es wünschenswert, die Herstellungskosten zu senken und umweltfreundliche Materialien einzusetzen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 gelöst, wonach dieses aus einem flächigen Träger und einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und gegebenenfalls einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht sowie wahlweise weiteren Schichten aufgebaut ist, wobei als Bindemittel in mindestens einer der Schichten ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln einen Quellungsgrad von kleiner als 2, vorzugsweise von kleiner als 1, auf. Der Quellungsgrad wurde wie in der DE 11 2007 002 203 T5 beschrieben ermittelt:

Der Quellungsgrad bezieht sich auf eine Volumenexpansion, wenn das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in Wasser quillt. Hierzu wird eine Probe einer wasserfreien Menge von 2 g zu 200 ml reinem Wasser gegeben, darin dispergiert und unmittelbar danach wird diese in einem gut siedenden Wasserbad für 30 Minuten erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Teil des Wassers, der verdampft wurde, wird zugesetzt und die Probe wird erneut dispergiert und 100 ml der Dispersion werden genau in einen Messzylinder gegeben. Der Messzylinder wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und ein Präzipitat wird visuell bezüglich seiner Menge (ml) gemessen und dieser Wert wird als Quellungsgrad genommen.

Die Auswahl des Materials des flächigen Trägers ist nicht kritisch. Es ist jedoch bevorzugt, dass der flächige Träger auf Cellulosefasern basiert, ein synthetischer Papierträger, dessen Fasern insbesondere ganz oder teilweise aus Kunststofffasern bestehen, oder eine Kunststofffolie ist. Der flächige Träger wird vorzugsweise mit einem Flächengewicht von etwa 20 bis 600 g/m², insbesondere von etwa 30 bis 300 g/m² eingesetzt.

Auch an die Auswahl der Materialien der Thermoreaktionsschicht(en) sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Als Materialien kommen Farbbildner, Farbentwickler, weitere Bindemittel, Pigmente, Schmelzhilfsmittel, Alterungsschutzmittel und weitere Additive, etc. in Frage. Die Thermoreaktionsschicht enthält demnach die wesentlichen funktionalen Bestandteile, die letztendlich für die Entwicklung einer Schrift oder eines Bildes verantwortlich sind.

Bei der Auswahl des Farbbildners und des Farbentwicklers für die Thermoreaktionsschicht(en) des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials gibt es

keine relevante Beschränkung. Dabei werden bevorzugt Farbbildner in Form von 2-Anilino-3-methyl-6-diethyl-amino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-di-n-butylamino-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-,N-p-toluidino-amino)-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-methyl-, N-propyl-amino)-fluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-, N-isopentyl-amino)-fluoran und/oder 3,3-Bis-(4-dimethylamino-phenyl)-6-dimethyl-amino-phthalid vorliegen und die Farbentwickler in Form von Phenol- bzw. Harnstoffderivaten wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 4-Hydroxy-4'-iso-propoxy-diphenyl-sulfon, Bis-(3-allyl-4-hydroxy-phenyl)-sulfon, 2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-4-methyl-pentan, N-(Toluolsulfonyl)-N'-(3-p-toluolsulfonyl-oxy-phenyl)-harnstoff und Zinksalzen von Derivaten der Salicylsäure verwendet. Wie erwähnt, können in der (den) Thermoreaktionsschicht(en) noch verschiedene andere die Eigenschaften begünstigende Substanzen bzw. Hilfsmittel enthalten sein. Dabei kann es sich beispielsweise um sensitivierende Schmelzhilfsmittel, Gleitmittel, Rheologiehilfsmittel, fluoreszierende Substanzen und dergleichen handeln.

Die sensitivierenden Schmelzhilfsmittel liegen z.B. vor in Form von 2-Benzoyloxy-naphthalin (BON), p-Benzylbiphenyl (PBBP), Oxalsäure-dibenzylester, Oxalsäure-di-(p-methylbenzyl)-ester, 1,2-Bis-(phenoxy-methyl)-benzol, 4-(4-Tolyloxy)-biphenyl, Ethylenglykol-diphenylether, Ethylen-glykol-m-tolyether und 1,2-Bis-(3,4-dimethylphenyl)-ethan und die Gleitmittel in Form von Fettsäureamiden, wie z. B. Stearinsäureamid, Fettsäurealkanolamiden, wie z. B. Stearinsäuremethanolamid, Ethylen-bis-alkanoylamiden, wie z. B. Ethylen-bis-stearoylamid, synthetischen Wachsen, wie z. B. Paraffinwachs verschiedener Schmelzpunkte, Esterwachsen unterschiedlicher Molekulargewichte, Ethylenwachsen, Propylenwachsen unterschiedlicher Härten oder auch natürlichen Wachsen, wie z. B. Carnaubawachs und/oder Fettsäure-Metallseifen, wie z. B. Zinkstearat, Calciumstearat oder auch Behenatsalze, die Rheologiehilfsmittel in Form von wasserlöslichen Hydrokolloiden, wie z.B. Stärken, Stärkederivaten, Natriumalginaten, Polyvinylalkoholen, Methylcellulosen, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylmethylcellulosen, Carboxymethylcellulosen, Poly(meth)-acrylaten, die optischen Aufheller in Form von Weißtönern z. B. aus den Substanzgruppen Diaminostilben-disulfonsäure, Distyryl-biphenyle, Benzoxazolderivate, die

fluoreszierenden Substanzen in Form von Tageslichtleuchtpigmenten unterschiedlicher Farbtöne oder fluoreszierenden Fasern, die Alterungsschutzmittel in Form von sterisch gehinderten Phenolen, wie z.B. 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexyl-phenyl)-butan, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,1'-Bis-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan und 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugt wird/werden die Thermoreaktionsschicht(en) mit einem Flächengewicht von etwa 1 bis 8 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 6 g/m² eingesetzt.

Auch als Zwischenschicht(en) kann (können) (eine) übliche Zwischenschicht(en) herangezogen werden. Die Zwischenschicht erhöht die Bildqualität, verhindert die Wärmeleitung in das Rohpapier und unterstützt die Funktion und Sensitivitätseigenschaften der Thermoreaktionsschicht. Insbesondere trägt sie auch zu einer ausreichenden Fixierung der schmelzbaren Komponenten im Schreibvorgang bei und gewährleistet damit eine gute Lauffähigkeit im Thermodrucker.

Geeignete Materialien der Zwischenschicht(en) sind solche, die das Anhaften der Thermoreaktionsschicht am flächigen Träger erlauben bzw. zum Schutz oder zur Isolation der Thermoreaktionsschicht dienen. Als übliche Materialien kommen, neben gegebenenfalls dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln, weitere Bindemittel, Pigmente, Rheologiehilfsmittel, Dispergiermittel, optische Aufheller und Tenside zum Einsatz. Vorzugsweise liegen die Bindemittel in Form synthetischer und/oder natürlicher Polymere vor. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise um organische Hohlkugelpigmente oder anorganische Pigmente, wie beispielsweise kalziniertes Kaolin. Es können auch Gemische dieser Pigmente, aber auch CaCO₃ oder Ca-Silikate oder andere eingesetzt werden.

Bevorzugt wird die jeweilige Zwischenschicht mit einem Flächengewicht von etwa 1 bis 14 g/m² und insbesondere von etwa 2 bis 9 g/m² eingesetzt.

Falls gewünscht, können weitere Schichten zum Einsatz kommen. So kann beispielsweise eine äußere Schicht (topcoat) aufgebracht werden, die die Funktion einer Schutzschicht hat. Eine solche besteht vorteilhafterweise aus filmbildenden Polymeren, wie Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Polyacrylaten und Polyurethanen, in die noch Pigmente eingebracht sein können, wobei es zweckmäßig ist, das filmbildende Polymer zu vernetzen. Die Funktion der Schutzschicht ist besonders dann günstig, wenn das filmbildende Polymer weitgehend vernetzt ist. Das Vernetzen findet im Allgemeinen durch Einbindung von die Vernetzung begünstigenden Mitteln, während des Trocknens der bei der Ausbildung der Schutzschicht herangezogenen Streichmasse, statt. Auch auf der Rückseite kann eine weitere Schicht vorliegen (backcoat), die zusätzlichen Schutz, beispielsweise beim Bedrucken, Laminieren etc., bringt.

Der Kern der Erfindung liegt darin, dass in mindestens einer der Schichten, vorzugsweise in der/den Thermoreaktionsschicht(en) und/oder der/den Zwischenschicht(en), und besonders bevorzugt in der/den Zwischenschicht(en), ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird.

Ein derartiges Material ist beispielsweise aus der US-A-6,677,386 und der WO 2008/022127 bekannt. Auf diese Schriften wird hier hinsichtlich des vernetzten biopolymeren Materials in Form von Nanopartikeln voll inhaltlich Bezug genommen.

Das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln wird vorzugsweise gemäß dem in der US-A-6,677,386 beschriebenen Verfahren hergestellt, wonach ein biopolymeres Material, wie beispielsweise Stärke, enthaltend Amylose und Amylopektin oder beides, mit einem Plastifizierungsmittel vermischt wird. Diese Mischung wird unter Einwirkung starker Scherkräfte unter Plastifizierung des biopolymeren Materials und Bildung einer thermoplastischen Schmelzphase vermischt, bevorzugt in einem gleichläufigen, vollständig ineinandergreifenden Doppelschneckenextruder, wodurch die kristalline Struktur des biopolymeren Materials verloren geht. Um die Nanopartikel zu vernetzen, wird während des

Mischvorgangs ein Vernetzungsmittel zugegeben. Die Nanopartikel verlassen den Extruder als Strang, der zu einem feinen Pulver gemahlen wird. Im Pulver liegen die Nanopartikel agglomeriert vor und können in einem wässrigen Medium dispergiert werden.

Bei dem biopolymeren Material kann es sich um Stärke oder andere Polysaccharide handeln, wie Cellulose und Pflanzengummis, sowie Proteine (z. B. Gelatine, Molkeprotein). Das biopolymere Material kann zuvor modifiziert werden, z. B. mit kationischen Gruppen, mit Carboxymethyl-Gruppen, durch Acylierung, Phosphorylierung, Hydroxyalkylierung, Oxidation oder ähnlichem. Stärken, Stärkederivate und Mischungen von anderen Polymeren, die mindestens 50% Stärke enthalten, sind bevorzugt. Die Stärke, entweder als Einzelkomponente oder in einer Mischung mit anderen Polymeren, und die Stärkederivate weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von mindestens 10.000 g/mol auf, und sind kein Dextran oder Dextrin. Besonders bevorzugt sind Wachsstärken, wie beispielsweise Wachsmaisstärke.

Das biopolymere Material hat bei Verfahrensbeginn bevorzugt ein Trockengewicht von mindestens etwa 50 Gew-%. Das Verfahren wird bevorzugt bei mindestens etwa 40°C durchgeführt, aber unterhalb der Zersetzungstemperatur des biopolymeren Materials, beispielsweise bei etwa 200°C.

Die Scherkräfte können derart sein, dass 100 J spezifische mechanische Energie pro g biopolymeres Material einwirken. Abhängig von der eingesetzten Apparatur kann die Mindestenergie höher sein; auch dann, wenn nicht gelatiniertes Material eingesetzt wird, kann die spezifische mechanische Energie höher sein, z. B. mindestens etwa 250 J/g, bevorzugt mindestens etwa 500 J/g.

Bei dem Plastifizierungsmittel kann es sich um Wasser oder ein Polyol (beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Polyglykole, Glycerol, Zuckeralkohole, Harnstoff, Zitronensäureester, etc.) handeln. Die Gesamtmenge an Plastifizierungsmittel liegt bevorzugt zwischen etwa 15 und 50%. Ein Gleitmittel, wie Lecithin, andere Phospholipide oder Monoglyceride können, falls

gewünscht, zugegeben werden, beispielsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis 2,5 Gew.-%. Eine Säure, bevorzugt eine feste oder halbfeste organische Säure, wie Maleinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Milchsäure, Glukonsäure oder ein Kohlenhydrat-abbauendes Enzym, wie Amylase, kann in einer Menge von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das biopolymere Material, vorhanden sein. Die Säure oder das Enzym helfen bei der geringfügigen Depolymerisierung, die bei der Herstellung von Nanopartikeln definierter Größe vorteilhaft ist.

Die Vernetzung ist bevorzugt reversibel, wobei diese teilweise oder vollständig nach der mechanischen Verarbeitung aufgehoben werden kann. Geeignete reversible Vernetzungsmittel beinhalten vorzugsweise solche, die chemische Bindungen bei niedriger Wasserkonzentration bilden und in Gegenwart einer höheren Wasserkonzentration wieder dissoziieren oder hydrolysieren. Diese Art der Vernetzung führt zu einer temporär hohen Viskosität während des Verfahrens gefolgt von einer niedrigeren Viskosität nach Abschluß des Verfahrens. Beispiele für reversible Vernetzungsmittel sind Dialdehyde und Polyaldehyde, Säureanhydride und gemischte Anhydride und dergleichen ~~bilden~~ (z. B. Succinat und Essigsäureanhydrid). Geeignete Dialdehyde und Polyaldehyde sind Glutaraldehyd, Glyoxal, Periodat-oxidierte Kohlenwasserstoffe und dergleichen. Glyoxal ist ein besonders geeignetes Vernetzungsmittel.

Die Vernetzungsmittel können allein oder als Mischung aus reversiblen und nicht-reversiblen Vernetzungsmitteln eingesetzt werden. Konventionelle Vernetzungsmittel, wie Epichlorhydrin und andere Epoxide, Triphosphate, Divinylsulphon können als nicht-reversible Vernetzungsmittel für biopolymeres Material auf Basis von Polysacchariden eingesetzt werden. Dialdehyde, Thiol-Reagenzien und dergleichen können für Biopolymere auf Proteinbasis verwendet werden. Die Vernetzung kann säure- oder basenkatalysiert stattfinden. Die Menge an Vernetzungsmittel kann zwischen etwa 0,1 und 10 Gew.-%, in Bezug auf das biopolymere Material, liegen. Das Vernetzungsmittel kann schon zu Beginn der mechanischen Umsetzung vorliegen, aber im Falle eines nicht vorgelatinierten biopolymeren Materials, wie beispielsweise granularer Stärke, ist es bevorzugt,

dass das Vernetzungsmittel später zugegeben wird, beispielsweise während der mechanischen Umsetzung.

Das mechanisch behandelte, vernetzte biopolymere Material wird dann vorzugsweise in die Form eines Latex gebracht, indem es in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert wird, üblicherweise in Wasser und/oder einem anderen hydroxylischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohol, bei einer Konzentration zwischen etwa 4 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen etwa 10 und 40 Gew.-%. Vor der Dispergierung kann ein kryogener Mahlvorgang durchgeführt werden, aber Rühren bei leicht erhöhter Temperatur kann ebenso zielführend sein. Diese Verarbeitung führt zu einem Gel, das entweder spontan oder nach Induktion durch Wasseradsorption die Form eines Latex annimmt. Dieses Viskositätsverhalten kann für die Anwendung der Partikel genutzt werden, wie beispielsweise verbessertes Mischverhalten. Falls gewünscht, kann das dispergierte biopolymere Material weiter vernetzt werden, mit denselben oder anderen Vernetzungsmitteln. Das Extrudat ist dadurch gekennzeichnet, dass es in einem wässrigen Lösungsmittel aufquellt, beispielsweise in Wasser oder einer Mischung, die mindestens etwa 50% Wasser zusammen mit einem in Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie einem Alkohol, enthält, und nach einem Viskositätsabfall eine Dispersion von Nanopartikeln bildet.

Als vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln können auch Konjugate derselben eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um das vorstehend geschilderte vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln, die chemisch oder physikalisch mit einem weiteren Additiv verbunden sind. Als Additive kommen beispielsweise Titandioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumtrihydrat, Natrium-Aluminiumphosphat, Aluminiumphosphat, Natrium-Aluminium-Magnesiumsilikat, Flugasche, Zeolithe, Natrium-Aluminiumsilikat, Talgtonminerale, delaminierte Tonerde, calcinierte Kaolin-Tonerde, Montmorylonit-Tonerde, Nano-Tonerde, Silica-Partikel, Zinkoxid, Calciumcarbonat, optische Aufheller, Biocide, Stabilisatoren, etc. sowie Kombinationen davon in Frage. Derartige Konjugate sind beispielsweise in der WO 2010/065750 A1 beschrieben.

Wie erwähnt, wird das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln vorzugsweise in der/den Thermoreaktionsschicht/en und/oder der/den Zwischenschicht(en), eingesetzt. Besonders bevorzugt ist dessen Einsatz in der/den Zwischenschicht(en), da durch die verbliebene Strichporosität eine Steigerung der Isolation erzielt und damit die thermische Reaktionsempfindlichkeit verbessert werden könnte. Hinzu kommt, dass dadurch die Absorption schmelzbarer Komponenten im Schreibvorgang begünstigt wird, was insbesondere bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien ohne topcoat vorteilhaft bezüglich des Ablegeverhaltens auf der Thermoleiste ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln um Stärke, ein Stärkederivat oder ein Polymergemisch mit mindestens etwa 50 Gew.-% Stärke oder Stärkederivat, wobei Stärke und Stärkederivate besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt ist Stärke, insbesondere eine vernetzte Stärke, die nicht anderweitig modifiziert wurde.

Die durchschnittliche mittlere Partikelgröße der Nanopartikel liegt vorzugsweise zwischen etwa 10 nm und 600 nm, besonders bevorzugt zwischen etwa 40 nm und 400 nm und ganz besonders bevorzugt zwischen etwa 40 nm und 200 nm. Als vernetztes biopolymeres Material können beispielsweise Ecosphere 2240 Biolatex Binder, Ecosphere 92240, 92273, X282 Biolatex Binder und Ecosphere 2202 (alle erhältlich von EcoSynthetix Inc.) eingesetzt werden.

Das biopolymere Material in Form von Nanopartikeln liegt in der (den) jeweiligen Schicht(en) vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 2 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trockenmasse der jeweiligen Schicht, vor. Zu niedrige Mengen haben den Nachteil, dass die Anbindung der benachbarten Schichten nicht zufriedenstellend ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat der flächige Träger ein Flächengewicht von etwa 20 bis 600 g/m², insbesondere von etwa 30 bis 300 g/m², die jeweilige(n) Zwischenschicht(en) ein Flächengewicht von etwa 1 bis 14 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 9 g/m² und/oder die Thermoreaktionsschicht(en) ein Flächengewicht von etwa 1 bis 8 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 6 g/m².

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt auch in der bzw. den Schichten, in der bzw. in denen sich das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln befindet, mindestens ein weiteres Bindemittel vor. Dies hat den Vorteil, dass durch die Kombination verschiedener Bindemittel und ihrer Charakteristika das gewünschte Ergebnis den Anforderungen an das jeweilige wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial, insbesondere in Bezug auf optische Erscheinung, Isolationsverhalten und/oder weitere spezifische Merkmale, weiter angepasst werden kann. Das mindestens eine weitere Bindemittel liegt bevorzugt in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% in der jeweiligen Schicht vor.

Bei der Auswahl des mindestens einen weiteren Bindemittels ist die Erfindung im Wesentlichen frei, sofern dadurch die Eigenschaften des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nicht beeinträchtigt werden. Bevorzugt ist mindestens ein weiteres Bindemittel in Form von wasserlöslichen Stärken, Stärkederivaten, Hydroxyethylcellulosen, Polyvinylalkoholen, modifizierten Polyvinylalkoholen, Acrylamid/(Meth)acrylat-Copolymeren und/oder Acrylamid/Acrylat/Methacrylat-Terpolymeren. Derartige Materialien führen zu einer Beschichtung, die wasserlöslich ist. Andererseits gibt es auch solche, die zu einer wasserunlöslichen Struktur führen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Latices, wie Polymethacrylatester, Styrol/Acrylatester-Copolymere, Styrol/Butadien-Copolymere, Polyurethane, Acrylat/Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril/Butadien-Copolymere und dergleichen. Es liegt im fachmännischen Erwägen, hier im Einzelfall ein besonders geeignetes Bindemittel oder Bindemittelgemisch heranzuziehen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Polyvinylalkohol.

Das mindestens eine weitere Bindemittel kann in allen Schichten, bevorzugt in der/den Thermoreaktionsschicht(en) und/oder der/den Zwischenschicht(en) vorliegen, wobei dessen Einsatz in der/den Zwischenschicht(en) besonders bevorzugt ist, da hierdurch die gewünschten Eigenschaften besonders verbessert werden können.

Unter einem weiteren Bindemittel wird hier ein Bindemittel verstanden, das zusätzlich zu dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln in der bzw. den Schichten, in der bzw. denen das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln vorliegt, eingesetzt wird. Es ist selbstverständlich, dass in denjenigen Schichten, in denen das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln nicht zum Einsatz kommt, ein oder mehrere übliche Bindemittel vorliegen können.

D. h. in dem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial können ein oder mehrere übliche Bindemittel vollständig oder teilweise durch ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln ersetzt sein. Dies gilt für alle Schichten.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial um ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten, wobei als Bindemittel in mindestens einer der Schichten ein biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial einen flächigen Träger, eine Thermoreaktionsschicht sowie eine zwischen dem flächigen Träger und der Thermoreaktionsschicht ausgebildete Zwischenschicht, wobei in der Zwischenschicht neben dem vernetzten biopolymeren Material in Form von Nanopartikeln unter anderem mindestens ein

Pigment, vorzugsweise mindestens ein Hohlkugelpigment, und mindestens ein Co-Bindemittel, vorzugsweise Polyvinylalkohol, Latex oder Stärke (hierbei handelt es sich um eine andere Stärke als die Stärke die als vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt werden kann, beispielsweise um natürliche enzymatisch oder oxidativ abgebaute Stärken, Stärkeester oder Stärkeether), besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, vorliegen. Anstelle eines Hohlkugelpigments kann auch ein anorganisches Pigment oder eine Abmischung aus beiden eingesetzt werden. Besonders geeignete Hohlkugelpigmente sind Styrol/Acrylat-Copolymere. Das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln liegt hierbei vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, das Pigment(gemisch) vorzugsweise in einer Menge von etwa 50 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 60 bis 90 Gew.-%, und das Co-Bindemittel vorzugsweise in einer Menge von etwa 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 1 bis 9 Gew.-%, vor.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln erhältlich mittels eines Verfahrens bei dem ein biopolymeres Material unter Einsatz von Scherkräften und in Anwesenheit eines Vernetzungsmittels plastifiziert und gegebenenfalls anschließend in einem hydroxylierten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, dispergiert wird.

Dem Fachmann stehen vielfältige Verfahren zur Verfügung, um das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung herzustellen. So können beispielsweise On-line in der Papiermaschine beide Seiten des Trägersubstrats gleichzeitig mit der Streichmasse zur Ausbildung der Zwischenschichten versehen werden. Auch ist es möglich, zunächst die eine und dann die andere Seite des Trägersubstrats mit Zwischenschichten zu versehen. Das jeweilige Auftragsverfahren unterliegt also keinen Einschränkungen und kann in üblicher Weise vorgenommen werden. Gleiches gilt auch für die Ausbildung der Thermoreaktionsschicht, bei der eine wässrige Dispersion, die die notwendigen und begünstigenden Bestandteile enthält, in üblicher Weise aufgetragen und

getrocknet wird. Der Fachmann benötigt demzufolge keine weiteren technischen Anweisungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend geschilderten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, bei dem ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln, vorzugsweise als Pulver, besonders bevorzugt direkt im Farbansatz, eingesetzt wird.

Dies hat den Vorteil, dass gegenüber herkömmlichen Kochstärken, größere Mengen an dem biopolymeren Material eingesetzt und dass höhere Streichfarbenfeststoffgehalte bereit gestellt werden können, ohne dass hierdurch die rheologischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.

Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kann in vielen Bereichen eingesetzt werden, beispielsweise als Papier für den Faxdruck, den Druck von Kassenbons oder Quittungen, Parkscheinen, Eintritts- und Fahrkarten, medizinischen Untersuchungsprotokollen und Barcodeetiketten.

Die Erkenntnisse bzw. Vorteile, die mit der vorliegenden Erfindung verbunden sind, lassen sich im Wesentlichen wie folgt zusammenfassen:

Bindemittel bzw. vermutlich besonders deren niedermolekulare Begleitstoffe aus allen Schichten, können die Alterungsbeständigkeit beeinträchtigen. Diese negativen Effekte nehmen mit zunehmender Lagerdauer des Papiers bei erhöhten Temperaturen sowie erhöhter Umgebungsfeuchte, wie dies beispielsweise in den Tropen der Fall ist, zu. Hierbei spielen wahrscheinlich Migrationsvorgänge, insbesondere der niedermolekularen Begleitstoffe eine Rolle. Besonders der Einsatz synthetischer Latices hat einen negativen Einfluss auf die Schreibleistung und die Schriftbeständigkeit.

Die vorliegende Erfindung, insbesondere der Einsatz eines vernetzten biopolymeren Materials in Form von Nanopartikeln, führt zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, dessen Alterungsbeständigkeit

deutlich verbessert ist. Die Alterungsbeständigkeit betrifft sowohl die Alterung vor Beschriftung, d.h. die Alterung des nicht bedruckten Thermopapiers, wie auch die Alterung nach Beschriftung, also die Alterung des Thermodrucks. Ebenso ist die Hintergrundweiße des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach Alterung sehr günstig.

Deutlich positive Effekte zeigt das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial auch hinsichtlich des sogenannten Ablegeverhaltens auf der Thermoleiste. Hierbei handelt es sich um ein wichtiges Eigenschaftsmerkmal von Thermopapieren, welches den Grad der Verschmutzung einer Thermoleiste im Anwendungsfall wiedergibt. Bei Erwärmung eines Thermopapiers im Thermodrucker kommt es zu einem Schmelzvorgang, wobei die sich bildende Schmelze zu Ablagerungen auf der Thermoleiste des Druckers führen kann. Hierbei ist es von entscheidender Bedeutung, ob die Thermoschmelze in ausreichendem Maß in den Thermofunktionsschichten fixiert wird. Eine zentrale Rolle nimmt hierbei die Aufnahmefähigkeit der Zwischenschicht ein, wobei eine poröse Strichstruktur sehr hilfreich ist. Der Einsatz eines vernetzten biopolymeren Materials in Form von Nanopartikeln in der Zwischenschicht führt zu einer solchen Strichporosität, wodurch eine verminderte Verschmutzungsneigung des Thermodruckkopfs erreicht werden kann, insbesondere bei Einsatz eines wenig absorptiven Hohlkugelpigments als Pigment in der Zwischenschicht.

Schließlich ist das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial kostengünstiger herzustellen und der Einsatz von synthetischen Bindemitteln, die aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden müssen, kann vermindert werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von nicht beschränkten Beispielen im Detail erläutert.

Beispiele

Herstellung wärmeempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien:

Eine Zwischenschicht-Rezeptur gemäß Tabelle 1 (Rezeptur 1) beziehungsweise eine Zwischenschicht-Rezeptur nach Tabelle 2 (Rezeptur 2) wurde mit einem Trockenauftrag von etwa 3 g/m^2 mittels Rakel auf einen üblichen flächigen Träger (Thermorohpapier) mit einem jeweiligen Flächengewicht von 44 g/m^2 aufgebracht und getrocknet.

Anschließend wurden die so hergestellten Papiersubstrate mit einer Thermo-Streichmasse gemäß Tabelle 3 (Rezeptur 3) beschichtet. Der Strichauftrag betrug etwa $4,5 \text{ g/m}^2$ (otro) mittels Rakel. Die dort genannte Beschichtungsdispersion A wurde durch Mahlen von 30 Gew.-Teilen 2-Anilino-3-methyl-6-di-n-butylamino-fluoran mit 55 Gew.-Teilen einer 15% wässrigen Polyvinylalkohollösung in einer Kugelmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgröße von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Die Beschichtungsdispersion B wurde durch Mahlen von 65 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan zusammen mit 35 Gew.-Teilen Benzyl-Naphthyl-Ether 75 Gew.-Teilen einer 15%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung und 90 Gew.-Teilen Wasser in einer Mühle auf eine durchschnittliche Partikelgröße von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ hergestellt.

Tabelle 1

Rezeptur 1	TG	Nassmasse 100%	Ofentrocken (otro)
Komponente	%	g	g
Wasser		5,50	---
Ropaque HP-1055 * ¹	27	71,08	19,19
Styron-Latex* ²	48	14,66	7,04
PV-OH * ³	20	8,58	1,72
Rheologiehilfsmittel * ⁴	31	0,18	0,06
		100,00	28,00

pH-Wert = 8,2; Brookfield Viskosität (100 U/min; Spindel 3; 20°C) = 380 mPas

*¹ Hohlkugelpigment Fa. Dow (Styrol/Acrylat-Copolymer)

*² Bindemittel vom Typ Styrol/Butadien-Latex (Fa. Styron)

*³ Polyvinylalkohol niedrigviskos, hochverseift (Fa. Kuraray)

*⁴ Rheocoat-Typ der Fa. Coatex (Acrylatcopolymer)

Tabelle 2

Rezeptur 2	TG	Nassmasse 100%	Ofentrocken (otro)
Komponente	%	g	g
Wasser		13,73	---
Ropaque HP-1055 * ¹	27	70,43	19,02
Ecosphere 2240	95	7,35	6,98
PV-OH * ³	20	8,49	1,70
		100,00	27,70

pH-Wert = 8,8; Brookfield Viskosität (100 U/min; Spindel 4; 20°C) = 1400 mPas

*¹ Hohlkugelpigment Fa. Dow (Styrol/Acrylat-Copolymer)

*² vernetzte Stärke, EcoSphere[®]-Qualität (Fa. Ecosynthetix)

*³ Polyvinylalkohol niedrigviskos, hochverseift (Fa. Kuraray)

Tabelle 3

Rezeptur 3	Nassmasse 100%	Ofentrocken (otro)
Komponente	g	g
Wasser	12,35	---
PVA hochviskos, hochverseift (10%)	10,44	1,04
Leukophor UO (31,3%)* ¹	0,22	0,07
PCC-Slurry (55%)* ²	28,92	15,91
Dispersion B	25,52	10,72
Stearinsäureamid-Dispersion* ³	11,12	2,78
Zn-Stearat-Dispersion* ³	4,84	1,45
Dispersion A	5,92	2,66
Rheologiehilfsmittel (25%)* ⁴	0,67	0,16
	100,00	34,8

pH-Wert: 8,3; Brookfield-Viskosität (100 U/min, Spindel 3, 20°C) = 480 mPas;
Oberflächenspannung (statische Ringmethode nach Du Noüy) 48 mN/m; Trocken-
gehalt etwa 35 Gew.-%

*¹ optischer Aufheller (anionisches Stilben-Derivat) (Fa. Clariant)

*² d₅₀: 1,0 µ, Calcit-Typ,

*³ Fa. Chukyo

*⁴ Sterocoll-Typ (Fa. BASF) (Copolymerisat von Acrylsäureestern und
Carbonsäuren)

Alterung nach Beschriftung

Die so erhaltenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurden einem Alterungstest (Alterung nach Beschriftung) bei zwei definierten Klimata über einen Zeitraum von mehreren Wochen unterworfen. Die Bildbeständigkeit wurde wöchentlich bestimmt.

Hierzu wurde auf einem Thermodrucker ein Schriftbild generiert und dessen optische Dichte vor Alterung bestimmt. Danach wurde das Material freihängend in unterschiedlichen Klimata über einen bestimmten Zeitraum gealtert. Klimata waren Trockenwärme (50°C) und Feuchtwärme (40°C / 80% r.F.) jeweils über eine Zeitspanne von 1, 2, 4, 6 und 9 Wochen. Nach Alterung wurde die verbliebene optische Dichte gemessen und der Abfall der Bildbeständigkeit in % bestimmt: $(OD^{nach} / OD^{vor} - 1) \cdot 100$. Desweiteren wurde die Hintergrundweiße der jeweiligen Papierproben nach Alterung bestimmt. Die Weißmessung erfolgte von der Oberseite mit einem Elrepho 3000 Reflexionsphotometer (Fa. Datacolor). Bestimmt wurde hierbei der Weißgrad mit Filter R 457 (ISO 2470) ohne UV-Filter.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Bildbeständigkeit nach Alterung	Test-Dauer	% - Abfall der opt. Dichte nach x Wochen Alterung				Hintergrundweiße % nach x Wochen Alterung	
		0,25 mJ/dot		0,45 mJ/dot			
Zwischenschicht nach:		50°C	40°C/ 80% r.F.	50°C	40°C/ 80% r.F.	50°C	40°C/ 80% r.F.
Rezeptur 1	1Wo.	-24,1	-25,5	-1,6	-3,9	77,2	81,3
	2Wo.	-28,4	-36,4	-6,6	-6,3	74,3	76,4
	4Wo.	-40,5	-42,7	-18,0	-11,8	72,2	72,2
	6Wo.	-46,6	-50,9	-27,0	-18,1	68,5	70,3
	9Wo.	-49,1	-56,4	-31,1	-19,7	67,3	69,5
Rezeptur 2	1Wo.	-17,6	-21,8	1,7	2,5	78,0	82,6
	2Wo.	-21,6	-22,8	-0,8	-0,8	76,5	82,7
	4Wo.	-28,4	-28,7	-6,8	-0,8	75,3	81,7
	6Wo.	-30,4	-39,6	-12,7	-5,8	71,6	80,4
	9Wo.	-35,3	-38,6	-14,4	-6,6	72,3	80,9

Die Ergebnisse zeigen ein stabileres Alterungsverhalten des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei Verwendung der Rezeptur 2 im Vergleich zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial bei Verwendung der Rezeptur 1.

Die erhöhte Stabilität des Hintergrunds ist besonders bei längerer Lagerungsdauer zu sehen. Dieser Trend zeigt sich besonders verstärkt unter feuchtwarmen Klimabedingungen.

Ablegeverhalten:

Die Prüfung des Ablegeverhaltens erfolgte auf zwei marktüblichen Thermodruckern (Epson TM-T88II und Mettler-Waage Type L2-RT) und wurde nach visueller Begutachtung mit Noten von 0 bis 3 bewertet:

Tabelle 5 zeigt die Bewertung des Ablegens auf der Thermoleiste:

Tabelle 5

Bemerkung	Drucker A	Drucker B
Rezeptur 1	2 -3	2-3
Rezeptur 2	0,5-1	0,5-1

0=keine Ablagerungen, 1=leicht/erkennbar, 2=mittel, 3=stark

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit der Rezeptur 2 zeigte ein signifikant besseres Ablegeverhalten als das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit der Rezeptur 1.

Alterung vor Beschriftung:

Zur Bestimmung der Lagerstabilität, d. h. der Stabilität eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials vor Beschriftung, wurde ein übliches Thermopapier mit seiner Thermoreaktionsschicht (Referenzpapier) in Kontakt mit einer reinen Bindemittelschicht gebracht, welches auf ein Rohpapier aufgetragen wurde (Konterpapier). Bei dem Referenzpapier ~~bzw. dem Konterpapier~~ handelte es sich um ein Standard POS-Papier (erhältlich von der Papierfabrik August Koehler SE). Das zu untersuchende Bindemittel wurde als Lösung bzw. als Dispersion bereitgestellt. Die Bindemittel-Lösung bzw. Dispersion wurde auf ein

Thermorohpapier mittels Rakel aufgebracht und getrocknet. Das Auftragsgewicht lag im Bereich von 2 bis 3 g/m² (trocken). Das Papier wurde dann bei 35°C/75% r.F. zwischen Plexiglasplatten bei einem definierten Druck von 7kg gelagert. Nach definierten Zeitabständen von 4, 8, 12 16, 20, 28 Wochen wurde jeweils ein Muster entnommen und auf einem Thermodrucker bedruckt, um die verbliebene Schreibleistung zu bestimmen. Hierzu wurde die optische Dichte vor bzw. nach Alterung des Papiers gemessen und die Schreibleistung $[(OD^{nach}/OD^{vor}) \cdot 100]$ bestimmt. Diese Testmethodik zielt auf den Einfluss des Bindemittels auf die Alterung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ab. Die Ergebnisse können Tabelle 6 entnommen werden. Es ist ersichtlich, dass das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial unter Verwendung eines vernetzten biopolymeren Materials in Form von Nanopartikeln (Nr. 2) eine deutlich verbesserte Lagerstabilität im Vergleich zu wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit bekannten Bindemitteln aufweist.

Tabelle 6

Alterung vor Beschriftung		Schreibleistung [%]						Schreibleistung [%]					
Nr.	Bindemittel	0,25 mJ/dot; 35°C/75% r.F.						0,45 mJ/dot; 35°C/75% r.F.					
		4 Wo.	8 Wo.	12 Wo.	16 Wo.	20 Wo.	28 Wo.	4 Wo.	8 Wo.	12 Wo.	16 Wo.	20 Wo.	28 Wo.
1	Referenz ohne Kontakt zum Konterpapier	97,0	92,9	99,0	93,9	92,9	93,9	97,7	97,7	100,8	95,5	99,2	98,5
2	Referenzpapier im Kontakt zu Ecosphere 2240	97,0	91,9	99,0	89,9	90,9	93,9	99,2	94,7	99,2	94,0	92,5	92,5
3	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 1	89,8	80,8	80,8	76,8	70,7	62,6	91,7	88,0	80,5	79,7	77,4	56,4
4	Referenzpapier im Kontakt zu SA-Latex 1	81,8	66,7	72,7	50,5	39,4	40,4	88,0	68,4	75,2	49,6	42,1	37,6
5	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 2	87,6	84,3	75,2	66,9	70,3	--	95,0	90,7	84,9	77,0	69,8	--
6	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 3	90,9	79,3	76,9	71,9	57,9	--	97,1	89,2	80,6	79,9	61,9	--
7	Referenzpapier im Kontakt zu SB-Latex 4	86,0	81,0	81,0	70,3	73,6	--	95,0	90,7	87,8	77,7	79,9	--
8	Referenzpapier im Kontakt zu SA-Latex 2	67,8	44,6	28,1	29,8	21,5	--	66,9	38,9	34,5	25,2	23,7	--
9	Referenzpapier im Kontakt zu PV-OH	92,9	86,9	88,9	79,8	77,8	74,7	97,7	87,2	91,9	85,0	75,2	77,4

SB-Latex 1 = XZ34946.01 Styrol-Butadien Copolymer (Fa. Styron)

SB-Latex 2 = Synthomer 76M10 (Fa. Synthomer)

SB-Latex 3 = Litex PX9366 (Fa. Polymer Latex)

SB-Latex 4 = XZ9182.00 (Fa. Styron)

SA-Latex 1 = Makrovil SE348 (Fa. Indulor)

SA-Latex 2 = DAL 7294 (Fa. Styron)

PV-OH = Polyvinylalkohol niedrigviskos, hochverseift (Fa. Kuraray)

Ecosphere 2240 = vernetzte Stärke, EcoSphere[®]-Qualität (Fa. Ecosynthetix)

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem flächigen Träger, einer Thermoreaktionsschicht auf mindestens einer Seite des flächigen Trägers und gegebenenfalls einer zwischen dem flächigen Träger und der jeweiligen Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht sowie wahlweise weiteren Schichten, wobei als Bindemittel in mindestens einer der Schichten ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln eingesetzt wird.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln einen Quellungsgrad, bestimmt wie in der Beschreibung beschrieben, von kleiner als 2, vorzugsweise von kleiner als 1, aufweist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in der/den Thermoreaktionsschicht(en) und/oder der/den Zwischenschicht(en) eingesetzt wird.
4. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in der/den Zwischenschicht(en) eingesetzt wird.
5. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln eine Stärke, ein Stärkederivat oder ein Polymergemisch mit mindestens etwa 50 Gew.-% Stärke oder Stärkederivat, ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln Stärke ist.
7. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche mittlere Partikelgröße der Nanopartikel zwischen etwa 10 nm und 600 nm, bevorzugt zwischen etwa 40 nm und 400 nm, und ganz besonders bevorzugt zwischen etwa 40 und 200 nm, liegt.
8. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln in der/den jeweiligen Schicht(en) in einer Menge von etwa 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 40 Gew.% und besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 2 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Schicht, vorliegt.
9. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der flächige Träger ein Flächengewicht von etwa 20 bis 600 g/m², insbesondere von etwa 30 bis 300 g/m², die jeweilige(n) Zwischenschicht(en) ein Flächengewicht von etwa 1 bis 14 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 9 g/m² und/oder die Thermoreaktionsschicht(en) ein Flächengewicht von etwa 1 bis 8 g/m², insbesondere von etwa 2 bis 6 g/m² aufweisen.
10. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der (den) Schicht(en), in denen das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln vorliegt, zusätzlich mindestens ein weiteres Bindemittel vorliegt.
11. Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieses einen flächigen Träger, eine

Thermoreaktionsschicht sowie eine zwischen dem flächigen Träger und der Thermoreaktionsschicht ausgebildeten Zwischenschicht umfasst, wobei die Zwischenschicht als vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln Stärke oder ein Stärkederivat, ein Hohlkugelpigment oder ein anorganisches Pigment oder eine Abmischung aus beiden und ein Co-Bindemittel, vorzugsweise Polyvinylalkohol, Latex oder eine Stärke, die sich von der als vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln einsetzbaren Stärke unterscheidet, besonders bevorzugt Polyvinylalkohol, enthält.

12. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte biopolymere Material in Form von Nanopartikeln erhältlich ist mittels eines Verfahrens bei dem ein biopolymeres Material unter Einsatz von Scherkräften und in Anwesenheit eines Vernetzungsmittels plastifiziert und gegebenenfalls anschließend in einem hydroxyliischen Lösungsmittel dispergiert wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein vernetztes biopolymeres Material in Form von Nanopartikeln, vorzugsweise als Pulver eingesetzt wird.
14. Verwendung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche 1 bis 12 als Papier für den Faxdruck, den Druck von Kassenbons oder Quittungen, Parkscheinen, Eintritts- und Fahrkarten, medizinischen Untersuchungsprotokolle und Barcodeetiketten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2014/100043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B41M5/337 B41M5/42 B41M5/44
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 11 2007 002203 T5 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD [JP]) 30 July 2009 (2009-07-30) cited in the application the whole document	1-14
A	----- GB 2 187 297 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 3 September 1987 (1987-09-03) abstract page 1, line 46 - line 57	1-14
A	----- JP H06 92029 A (RICOH KK) 5 April 1994 (1994-04-05) abstract	1-14
A	----- EP 2 130 681 A2 (JUJO PAPER CO LTD [JP]) 9 December 2009 (2009-12-09) abstract paragraph [0010] - paragraph [0015] -----	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2014

Date of mailing of the international search report

07/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogel, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2014/100043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 112007002203 T5	30-07-2009	DE 112007002203 T5	30-07-2009
		JP 5291466 B2	18-09-2013
		US 2010062195 A1	11-03-2010
		WO 2008035798 A1	27-03-2008

GB 2187297 A	03-09-1987	GB 2187297 A	03-09-1987
		JP S62170386 A	27-07-1987
		US 4797385 A	10-01-1989

JP H0692029 A	05-04-1994	JP 3083895 B2	04-09-2000
		JP H0692029 A	05-04-1994

EP 2130681 A2	09-12-2009	AT 518661 T	15-08-2011
		CN 101652253 A	17-02-2010
		EP 2130681 A2	09-12-2009
		JP 4726987 B2	20-07-2011
		US 2010062935 A1	11-03-2010
		WO 2008126635 A2	23-10-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B41M5/337 B41M5/42 B41M5/44
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B41M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 11 2007 002203 T5 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD [JP]) 30. Juli 2009 (2009-07-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
A	GB 2 187 297 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 3. September 1987 (1987-09-03) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 46 - Zeile 57	1-14
A	JP H06 92029 A (RICOH KK) 5. April 1994 (1994-04-05) Zusammenfassung	1-14
A	EP 2 130 681 A2 (JUJO PAPER CO LTD [JP]) 9. Dezember 2009 (2009-12-09) Zusammenfassung Absatz [0010] - Absatz [0015]	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juni 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vogel, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2014/100043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 112007002203 T5	30-07-2009	DE 112007002203 T5	30-07-2009
		JP 5291466 B2	18-09-2013
		US 2010062195 A1	11-03-2010
		WO 2008035798 A1	27-03-2008

GB 2187297 A	03-09-1987	GB 2187297 A	03-09-1987
		JP S62170386 A	27-07-1987
		US 4797385 A	10-01-1989

JP H0692029 A	05-04-1994	JP 3083895 B2	04-09-2000
		JP H0692029 A	05-04-1994

EP 2130681 A2	09-12-2009	AT 518661 T	15-08-2011
		CN 101652253 A	17-02-2010
		EP 2130681 A2	09-12-2009
		JP 4726987 B2	20-07-2011
		US 2010062935 A1	11-03-2010
		WO 2008126635 A2	23-10-2008
