

(19)



(11)

EP 2 758 249 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.04.2016 Patentblatt 2016/15

(51) Int Cl.:
B41M 5/50 ^(2006.01) *B41M 5/52* ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12745873.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/065775

(22) Anmeldetag: **12.08.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/041302 (28.03.2013 Gazette 2013/13)

(54) **AUFZEICHNUNGSMATERIAL ZUR OFFSET-BEDRUCKUNG**

RECORDING MATERIAL FOR OFFSET PRINTING

MATÉRIAU D'ENREGISTREMENT DESTINÉ À UNE IMPRESSION OFFSET

(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: **23.09.2011 DE 102011114129**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.07.2014 Patentblatt 2014/31

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

(72) Erfinder: **STORK, Gerhard**
24943 Flensburg (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 333 991 EP-A1- 2 033 801
DE-A1- 19 958 095

EP 2 758 249 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 Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial, geeignet zur Offset-Bedruckung auch mit höheren Druckgeschwindigkeiten, das insbesondere nicht über Prozess- wie Rohstoffkostenintensive Schutzschichten auf mindestens einer darunter ausgebildeten Aufzeichnungsschicht verfügt. Insbesondere zielt die vorliegende Erfindung auf Aufzeichnungsmaterialien mit mindestens einer wärme- und/oder druckempfindlichen Aufzeichnungsschicht und/oder mit einer Tintenstrahlempfangsschicht als jeweilige Aufzeichnungsschicht. Die Erfindung zielt im gleichen Maße auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials, geeignet zur Offset-Bedruckung auch mit höheren Druckgeschwindigkeiten

[0002] Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, welche geeignet sein sollen zur Offset-Bedruckung auch mit höheren Druckgeschwindigkeiten, weisen in aller Regel eine die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Schutzschicht auf.

☐ Eine solche Schutzschicht gewährleistet zum einen höhere Beständigkeiten gegenüber organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, gegebenenfalls Photoinitiatoren, wie sie bei der Bedruckung mit UV-vernetzenden Druckfarben zum Einsatz kommen, Ölen und Fetten: wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit derartigen Schutzschichten gelten teilweise als ausgesprochen bewährt und sind Gegenstand unter anderem der EP 1 333 991, der EP 1 663 662, der DE 199 58 095 und auch weiterer Patentschriften, bei denen die Schutzschicht nicht zentraler Gegenstand der Erfindungsidee zu sein hat. Die Gewährleistung hervorzuhebender Chemikalienbeständigkeiten von auszubildenden Schutzschichten auf einer gegebenen wärme- und/oder druckempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist jedoch nicht Gegenstand der hier vorliegenden Erfindung. Eine derartige Beständigkeit muss bei den hier zum Tragen kommenden Aufzeichnungsmaterialien entweder nicht notwendig oder aus der gegebenen Aufzeichnungsschicht heraus gegeben sein.

☐ Eine solche Schutzschicht gewährleistet zum anderen auch die notwendige Schichtversiegelung, damit die bei einer möglichen Bedruckung mittels Offset zu nutzenden Aufzeichnungsmaterialien den beim Druckvorgang auftretenden Zug- und Rupfkräfte, die ein Herausreißen einzelner Partikel, insbesondere einzelner Pigmentteilchen bewirken können, standhalten können.

[0003] Die vorliegende Erfindung sieht nun einen ersten Aufgabenaspekt darin, der Öffentlichkeit ein zur Offset-Bedruckung auch mit höheren Druckgeschwindigkeiten geeignetes Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, bei dem es auf die Gewährleistung von Chemikalienbeständigkeiten einer auszubildenden Schutzschicht weniger ankommt und das dennoch über eine überzeugende Schichtversiegelung im Sinne des zweiten Aufzählungspunktes des vorherigen Absatzes verfügt. Damit einhergehend soll das neue Aufzeichnungsmaterial idealerweise und bevorzugt über eine verbesserte Kratzbeständigkeit als zweiten Aufgabenaspekt verfügen. Eine solche Kratzbeständigkeit beinhaltet, dass ein gegenseitiges Verschieben des hier vorzuschlagenden Aufzeichnungsmaterials im Stapel nicht schon zu sichtbaren Kratzspuren auf der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials und/oder zu einer sichtbaren Farbreaktion in der wärme- und/oder druckempfindlichen Aufzeichnungsschicht des hier vorzuschlagenden Aufzeichnungsmaterials führt. Entscheidenderweise muss aber das hier vorzuschlagende Aufzeichnungsmaterial möglichst besonders günstig in der Herstellung sein, um bei der derzeitigen Marktsituation noch preislich konkurrenzfähig bei überlegenen Produktmerkmalen zu sein. In einem weiteren, vierten Aufgabenaspekt ist die Erfinderschaft daran interessiert, dass das vorzuschlagende Aufzeichnungsmaterial über eine gute Bestempelbarkeit verfügen soll, was im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass ein Stempelaufdruck, wie er zur Entwertung im öffentlichen Nahverkehr bevorzugt eingesetzt wird, nach 10 Sekunden Einwirkzeit weder trocken noch feucht rückstandlos weggewischt werden kann.

[0004] Zur Lösung dieser anstehenden Aufgaben wird ein Aufzeichnungsmaterial zur Offset-Bedruckung vorgeschlagen,

- mit einem bahnförmigen Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- mit mindestens einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats,
- mit mindestens einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,

wobei das neue Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet wird, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,05 und 0,8 g/m² aufweist. Bevorzugt liegt die flächenbezogene Masse sogar nur innerhalb eines Bereichs von 0,08 und 0,5 g/m² bzw. noch weiter begrenzt innerhalb eines Bereichs von 0,15 und 0,35 g/m².

[0005] Die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden

Streichschicht und genauso die Streichschicht selbst umfasst hauptsächlich Bindemittel, das bevorzugt ausgesucht ist aus der Liste, umfassend Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH), Carboxylgruppen-, Silanol-, oder Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol sowie nicht modifizierter Polyvinylalkohol, wobei die zuvor als bevorzugt aufgezählten Bindemittel im Rahmen einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsvariante allein, im Rahmen einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsvariante in Abmischung untereinander oder im Rahmen einer dritten Ausführungsvariante in Abmischung mit anderen Bindemitteln in der Streichschicht eingebunden sein sollen.

[0006] Es gilt als bevorzugt, wenn allemal die zuvor als bevorzugt aufgezählten Bindemittel einen Anteil von 50 Gew.-% bis hin zu 100 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt einen Anteil von 75 Gew.-% bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht, ausmachen.

[0007] Optional enthält die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht und genauso die Streichschicht selbst bevorzugt mindestens ein Vernetzungshilfsmittel, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd, wobei die zuvor aufgezählten Vernetzungshilfsmittel bevorzugt allein oder in Abmischung untereinander in der Streichschicht eingebunden sein sollen. Auch ist eine Abmischung der aufgezählten Vernetzungshilfsmittel mit weiteren hier nicht genannten Vernetzungshilfsmitteln vorstellbar. Insgesamt machen die Vernetzungshilfsmittel bevorzugt einen Anteil von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht, aus.

[0008] Grundsätzlich ist es möglich, in die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht und genauso in die Streichschicht selbst Pigmente, insbesondere anorganische Pigmente einzubinden, doch stellt es eine eindeutig favorisierte Ausführungsform dar, wenn diese Streichschicht pigmentfrei bleibt. Hingegen sind mögliche weitere Inhaltsstoffe der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht und genauso der Streichschicht selbst: optische Aufheller, gegebenenfalls Entschäumer und Fließverbesserer bei einer möglichen Aufbringung der Streichschicht mittels Vorhangbeschichter.

[0009] Eine wie in den vorherigen Absätzen [0004] bis [0008] vorgeschlagene Streichschicht ist bei geringem bzw. noch vertretbarem wirtschaftlichem Aufwand in der Lage, die Rupffestigkeit des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials auf der Seite, auf der die Streichschicht mindestens aufgetragen ist, in entscheidender Weise zu erhöhen und somit die Offset-Bedruckbarkeit zu verbessern. Gleichzeitig wird die Kratzbeständigkeit des vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterials auf der Seite, auf der die Streichschicht mindestens aufgetragen ist, signifikant verbessert.

[0010] Bei dem hier vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterial zur Offset-Bedruckung gibt es zunächst wenig einschränkende Hemmnisse, die Erfindung ist jedoch ausgerichtet hinsichtlich eines Aufzeichnungsmaterials mit mindestens einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats, wobei die Aufzeichnungsschicht bevorzugt ausgesucht sein soll aus der Liste, umfassend: wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, druckempfindliche Aufzeichnungsschicht, Tintenstrahlempfangsschicht.

[0011] Als bahnförmiges Substrat gilt Papier als bevorzugt, dass insbesondere

- als nicht oberflächenbehandeltes, idealerweise in der Masse geleimtes Papier,
- als ungeleimtes, aber zumindest einseitig präpariertes Papier,
- als zumindest einseitig mit einer Polyolefinbeschichtung versehenes Papier zum Einsatz kommt.

[0012] Die Erfindung betrifft ferner im gleichen Maße auch ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials zur Offset-Bedruckung in all den hier bereits vorgeschlagenen Ausführungsformen und -varianten. Ein derartiges Verfahren umfasst dabei mindestens die folgenden Verfahrensschritte:

- Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats,
- Trocknen der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht,
- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,

- Trocknen und/oder Vernetzen der die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,

wobei das neue Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials zur Offset-Bedruckung dadurch gekennzeichnet wird, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,05 und 0,8 g/m², ganz besonders bevorzugt zwischen 0,15 und 0,35 g/m² aufweist.

[0013] Das vorgeschlagene Verfahren sieht zunächst das Ausbilden des bahnförmigen Substrates beispielsweise und im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform auf einer Papiermaschine vor, bei der in mindestens einer vorgeschalteten Mischbütte eine Papierpulpe aus verschiedenen Zellstoffen, gegebenenfalls Holzschliff, Füllstoffen und Wasser angesetzt wird und wo zu dieser Papierpulpe vor Ihrer Zuführung zur Papiermaschine bevorzugt weitere Bestandteile wie beispielsweise Harzleim zur Masseleimung sowie weitere übliche Zuschlagstoffe, wie Pigmente, Nuancierfarbstoffe und/oder optische Aufheller zugegeben werden.

[0014] Das vorgeschlagene Verfahren sieht ferner das Vorbereiten einer Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats vor, bei dem diese Aufzeichnungsschicht bevorzugt ausgesucht sein soll aus der Liste, umfassend: wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, druckempfindliche Aufzeichnungsschicht, Tintenstrahlempfangsschicht.

[0015] Sofern im Rahmen einer möglichen Ausführungsvariante eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats aufgetragen werden soll, umfasst die zu diesem Zweck vorzubereitende Beschichtungszusammensetzung mindestens einem Farbstoffvorläufer und mindestens einem Farbakzeptor, wobei Farbstoffvorläufer und Farbakzeptor unter Einwirkung von Wärme farbbildend miteinander reagieren.

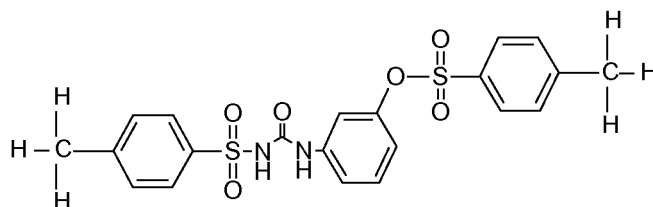
[0016] Allgemein ist als möglicher Farbakzeptor insbesondere mindestens eine der Substanzen bevorzugt, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-propan - auch bekannt als Bisphenol A,
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol - auch bekannt als D8,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-(3-p-toluensulphonyl-oxy-phenyl)-harnstoff,
- 2,4'-dihydroxy-diphenylsulfon,
- 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
- N-(2-hydroxyphenyl)-2-[(4-hydroxyphenyl)thio]acetamid,

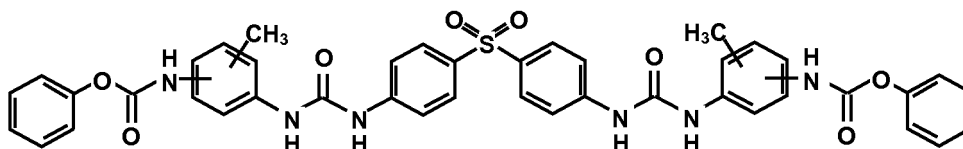
ohne auf die oberen Farbakzeptoren in irgendeiner Art und Weise beschränkt zu sein.

[0017] Das wegen seiner Beständigkeiten gegenüber organischen Lösungsmitteln ganz besonders bevorzugte N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff ist auch bekannt als Pergafast® 201 der Firma BASF Corporation und ist darstellbar als folgende Formel (1), wobei in manchen Darstellungen die CH₃-Gruppen auch weggelassen werden.

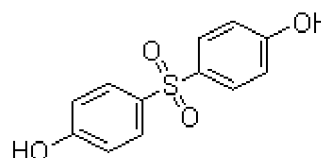
Formel (1)



[0018] Insbesondere wegen seines hohen Preises gilt es als ganz besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung, den möglicherweise als Farbakzeptor eingesetzten N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff in der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht zu kombinieren mit einer Harnstoff-Urethan-Verbindung gemäß der folgenden Formel (2):

Formel (2):

[0019] Das ebenfalls ganz besonders bevorzugte 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wird auch häufig als 4,4'-Sulfonyldiphenol bezeichnet und ist genauso unter der Handelsbezeichnung 4,4 Bisphenol S bekannt. 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon weist die chemische Summenformel C₁₂H₁₀O₄S auf und ist darstellbar als folgende Formel (3):

Formel (3):

[0020] Die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht umfasst als Farbstoffvorläufer bevorzugt solche, die ausgesucht sind aus der Liste, umfassend:

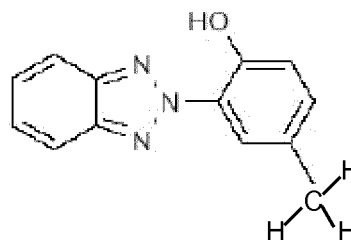
3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran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

[0021] Es ist möglich, dass die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mehr als einen Farbstoffvorläufer aufweist, dann bevorzugt jeweils ausgesucht aus den im obigen Absatz aufgelisteten Farbstoffvorläufern.

[0022] Die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthält ganz besonders bevorzugt und mit dem Ziel einer Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit mindestens einen Sensibilisator, insbesondere ausgesucht aus der Liste, umfassend Stearinsäureamid, Dimethylsulfon und 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, die entsprechend einer ersten bevorzugten Ausführungsvariante allein, das bedeutet, nicht in Kombination mit einem anderen Sensibilisator, insbesondere nicht mit einem solchen aus den drei genannten Sensibilisatoren der vorstehenden Liste, eingesetzt sind. Entsprechend einer zweiten, gleichsam bevorzugten Ausführungsvariante können auch zwei Sensibilisatoren, ausgesucht aus der Liste umfassend Stearinsäureamid, Dimethylsulfon und 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, in der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eingebunden. Von den drei genannten Sensibilisatoren gilt Dimethylsulfon als ganz besonders bevorzugt.

[0023] 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol ist dabei erhältlich als Tinuvin® der Firma BASF Corporation und lässt sich darstellen gemäß der folgenden Formel (4):

Formel (4):



[0024] Geeignete Bindemittel zur Einbindung in die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere sowie Alkalisalze von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere bieten sich als Bindemittel zur Einbindung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht an. Im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere oder Polyvinylalkohol in Verbindung mit Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren als besonders bevorzugte Bindemittel, die zusammen, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0025] Zur Verbesserung der Gleiteigenschaften an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind gegebenenfalls beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkarbonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 0 bis 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

[0026] Bevorzugt wird die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht, insbesondere ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
- druckempfindliche Aufzeichnungsschicht,
- Tintenstrahlempfangsschicht

mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter (in der Ausführung als Schlitzgießer oder Gleitflächengießer) und Luftbürste. Dabei ist die zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht genutzte Beschichtungszusammensetzung bevorzugt wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Die flächenbezogene Masse der Aufzeichnungsschicht liegt bei dem hier vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterial bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m².

[0027] Die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht wird ganz besonders bevorzugt mittels eines Streichaggregats aufgebracht, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Vorhangbeschichter (in der Ausführung als Schlitzgießer oder Gleitflächengießer) und Luftbürste. Anschließend wird diese aufgetragene Beschichtungszusammensetzung je nach gegebenem Komponenteneintrag vernetzt und/oder mittels Wärmezufuhr getrocknet.

[0028] Gerade mit Blick auf den zugrunde liegenden Aufgabenaspekt einer wirtschaftlich möglichst günstigen Herstellung sieht das vorgeschlagene Verfahren bevorzugt vor, dass

- (a.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats und
- (b.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht

im Rahmen genau eines Maschinendurchlaufs geschieht. Dieses kann im Rahmen einer ersten bevorzugten Ausführungsvariante derart geschehen, dass auf einer Papier- oder Streichmaschine zunächst die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht aufgetragen und getrocknet wird und anschließend die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung jener die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht aufgetragen und getrocknet wird. Im Rahmen einer zweiten bevorzugten Ausführungsvariante wird zunächst die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht und direkt anschließend (nassin-nass) die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung jener die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht aufgetragen. Die gemeinsame Trocknung der beiden aufgetragenen Schichten schließt sich daran an. In einer Abart der zweiten bevorzugten Ausführungsvariante werden die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht und die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung jener die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht gemeinsam aufgebracht, wozu ein Vorhangbeschichter in Ausführung eines Gleitflächengießers zum Einsatz kommt.

[0029] Es stellt eine weiterhin bevorzugte Ausführungsform des vorgeschlagenen Verfahrens dar, wenn das Verfahren die mindestens zwei zusätzlichen Verfahrensschritte umfasst:

- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer zwischen Substrat und Aufzeichnungsschicht angeordneten pigmentierten Zwischenschicht,
- Trocknen der pigmentierten Zwischenschicht,

wobei diese mindestens zwei zusätzlichen Verfahrensschritte vor den Verfahrensschritt "Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats" einzuschieben sind.

[0030] Die zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht bevorzugt eingesetzten Streichaggregate sind insbesondere egalisierende Streichaggregate, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Streichmesser oder (Roll-)Rakelstreichwerk. Gerade bei einem Verfahren unter Verwendung eines dieser genannten Streichverfahren kann eine solche pigmentierte Zwischenschicht einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an aufzubringender Masse einer meist teuren Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht reduziert. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht geschieht erneut und hier üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Für die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 12 g/m² bewährt.

[0031] Diese Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht enthält Bindemittel sowie bevorzugt eine Mischung aus organischen Pigmenten und anorganischen Pigmenten. Die anorganischen Pigmente sind dabei bevorzugt, einzeln oder in Kombination untereinander, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Silizium(di)oxid, Bentonit, Talkum, kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit. Aus dieser vorstehenden Liste gelten gleichsam als ganz besonders bevorzugt die folgenden anorganischen Pigmente, einzeln oder in Kombination untereinander, ausgesucht aus der Liste, umfassend: kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumoxid und hier besonders Böhmit.

[0032] Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht 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.

[0033] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) 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.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial zur Offset-Bedruckung

- mit einem bahnförmigen Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,

- mit mindestens einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats,
- mit mindestens einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass

die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,15 und 0,35 g/m² aufweist und die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Streichschicht pigmentfrei ist.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Streichschicht mindestens ein Bindemittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH),
- Carboxylgruppen-, Silanol-, oder Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol,
- nicht modifizierter Polyvinylalkohol,

allein oder in Abmischung untereinander.

3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Streichschicht mindestens ein Vernetzungshilfsmittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd, allein oder in Abmischung untereinander.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats eine Aufzeichnungsschicht ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
druckempfindliche Aufzeichnungsschicht,
Tintenstrahlempfangsschicht.

5. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials zur Offset-Bedruckung, wobei das Verfahren mindestens die Verfahrensschritte aufweist:

- Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats,
- Trocknen der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht,
- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,
- Trocknen und/oder Vernetzen der die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass

die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,15 und 0,35 g/m² aufweist und die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Streichschicht pigmentfrei ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die mindestens zwei zusätzlichen Verfahrensschritte umfasst:

- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer zwischen Substrat und Aufzeichnungsschicht angeordneten pigmentierten Zwischenschicht,
- Trocknen der pigmentierten Zwischenschicht,

wobei diese mindestens zwei zusätzlichen Verfahrensschritte vor den Verfahrensschritt "Aufbringen einer vorbe-

reiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats" einzuschieben sind.

7. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 5 und 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats eine Aufzeichnungsschicht ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
- druckempfindliche Aufzeichnungsschicht,
- Tintenstrahlmpfangsschicht.

8. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter und Luftbürste.

9. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Vorhangbeschichter und Luftbürste.

10. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 5 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- (a.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats und
- (b.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht im Rahmen genau eines Maschinendurchlaufs geschieht.

11. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das bahnförmige Substrat Papier ist.

12. Verwendung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Offset-Bedruckung.

Claims

1. Recording material for offset printing

- with a web-form substrate, having a front side and a rear side opposite the front side,
- with at least one recording layer on at least one side of the substrate,
- with at least one coating layer that covers the entire surface of the recording layer,

characterised in that

the at least one coating layer that covers the entire surface of the recording layer has a mass per unit area between 0.15 and 0.35 g/m² and the at least one coating layer that covers the entire surface of the recording layer is pigment-free.

2. Recording material according to claim 1,

characterised in that the at least one coating layer that covers the entire surface of the recording layer contains at least one binder, selected from the list comprising:

- ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH),
- polyvinyl alcohol modified with carboxy groups, with silanol or with diacetone,
- non-modified polyvinyl alcohol,

alone or in admixture with one another.

3. Recording material according to either one of claims 1 and 2, **characterised in that** the at least one coating layer that covers the entire surface of the recording layer contains at least one crosslinking auxiliary, selected from the list comprising:

boric acid, polyamine, epoxy resin, dialdehyde, formaldehyde oligomers, epichlorohydrin resin, adipic acid dihydrazide, dimethylurea, melamine formaldehyde, alone or in admixture with one another.

4. Recording material according to either one of claims 1 and 2, **characterised in that** the at least one recording layer on at least one side of the substrate is a recording layer selected from the list comprising:

heat-sensitive recording layer,
pressure-sensitive recording layer,
inkjet receiving layer.

5. Method of producing a recording material for offset printing, the method having at least the method steps:

- forming a web-form substrate, having a front side and a rear side opposite the front side,
- applying a prepared coating composition to form a recording layer on at least one side of the substrate,
- drying the coating composition to form a recording layer,
- applying a prepared coating composition to form a coating layer that covers the entire surface of the recording layer,
- drying and/or crosslinking the coating layer that covers the entire surface of the recording layer,

characterised in that

the at least one coating layer that covers the entire surface of the recording layer has a mass per unit area between 0.15 and 0.35 g/m² and the at least one coating layer that covers the entire surface of the recording layer is pigment-free.

6. Method of producing a recording material according to patent claim 5, **characterised in that** the method comprises the at least two additional method steps:

- applying a prepared coating composition to form a pigmented intermediate layer arranged between the substrate and the recording layer,
- drying the pigmented intermediate layer,

wherein those at least two additional method steps are to be inserted before the method step "applying a prepared coating composition to form a recording layer on at least one side of the substrate".

7. Method of producing a recording material according to either one of patent claims 5 and 6, **characterised in that** the at least one recording layer on at least one side of the substrate is a recording layer selected from the list comprising:

- heat-sensitive recording layer,
- pressure-sensitive recording layer,
- inkjet receiving layer.

8. Method of producing a recording material according to any one of patent claims 5 to 7, **characterised in that** the coating composition for forming the recording layer is applied by means of a coating unit, selected from the list comprising: doctor roller coating device, blade coating device, curtain coater and airbrush.

9. Method of producing a recording material according to any one of patent claims 5 to 8, **characterised in that** the coating composition for forming a coating layer that covers the entire surface of the recording layer is applied by means of a coating unit, selected from the list comprising: roller coating device, curtain coater and airbrush.

10. Method of producing a recording material according to any one of patent claims 5 to 9, **characterised in that**

(a.) the application of a prepared coating composition to form a recording layer on at least one side of the substrate

and

(b.) the application of a prepared coating composition to form a coating layer that covers the entire surface of the recording layer takes place in the course of just one pass through the machine.

11. Method of producing a heat-sensitive recording material according to any one of patent claims 5 to 10, **characterised in that** the web-form substrate is paper.

12. Use of a recording material according to any one of claims 1 to 4 in offset printing.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement pour impression offset, comportant

- un substrat en feuille continue, présentant un recto et un verso opposé au recto,
- au moins une couche d'enregistrement sur au moins une face du substrat,
- au moins une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement,

caractérisé en ce que la au moins une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement présente une masse surfacique comprise entre 0,15 et 0,35 g/m², et la au moins une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement est exempte de pigments.

2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la au moins une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement contient au moins un liant, choisi dans la liste comprenant :

- un copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH),
- un poly(alcool vinylique) modifié par des groupes carboxyle, un silanol ou une diacétone,
- un poly(alcool vinylique) non modifié,

seuls ou en mélange les uns avec les autres.

3. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la au moins une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement contient au moins un auxiliaire de réticulation, choisi dans la liste comprenant l'acide borique, une polyamine, une résine époxy, un dialdéhyde, des oligomères du formaldéhyde, une résine d'épichlorhydrine, le dihydrazide de l'acide adipique, la diméthylurée, le mélamine formaldéhyde, seuls ou en mélange les uns avec les autres.

4. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la au moins une couche d'enregistrement sur au moins une face du substrat est une couche d'enregistrement choisie dans la liste comprenant une couche d'enregistrement sensible à la chaleur, une couche d'enregistrement sensible à la pression, une couche réceptrice d'encre pour jet d'encre.

5. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement pour impression offset, le procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- constitution d'un substrat en feuille continue, présentant un recto et un verso opposé au recto,
- application d'une composition de revêtement préparée au préalable, pour former une couche d'enregistrement sur au moins une face du substrat,
- séchage de la composition de revêtement pour former une couche d'enregistrement,
- application d'une composition de revêtement préparée au préalable pour former une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement,
- séchage et/ou réticulation de la couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement,

caractérisé en ce que

la au moins une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement présente une masse surfacique comprise entre 0,15 et 0,35 g/m², et

la au moins une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement est exempte de pigments.

- 5 6. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le procédé comprend les au moins deux étapes supplémentaires suivantes :

- application d'une composition de revêtement préparée au préalable, pour former une couche intermédiaire pigmentée disposée entre le substrat et la couche d'enregistrement,
- séchage de la couche intermédiaire pigmentée,

10 ces au moins deux étapes supplémentaires devant être insérées avant l'étape "application d'une composition de revêtement préparée au préalable, pour former une couche d'enregistrement sur au moins une face du substrat".

- 15 7. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 5 et 6, **caractérisé en ce que** la au moins une couche d'enregistrement sur au moins une face du substrat est une couche d'enregistrement choisie dans la liste comprenant :

- une couche d'enregistrement sensible à la chaleur,
- une couche d'enregistrement sensible à la pression,
- une couche réceptrice d'encre pour jet d'encre.

- 25 8. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement pour former la couche d'enregistrement est appliquée à l'aide d'une coucheuse choisie dans la liste comprenant une coucheuse à racle tournante, une coucheuse à racles, une coucheuse à rideau et un aérographe.

- 30 9. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 5 à 8, **caractérisé en ce que** la composition de revêtement pour former une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement est appliquée à l'aide d'une coucheuse choisie dans la liste comprenant une coucheuse à rouleau, une coucheuse à rideau et un aérographe.

- 35 10. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 5 à 9, **caractérisé en ce que**

- (a) l'application d'une composition de revêtement préparée au préalable a lieu sur au moins une face du substrat, et
- (b) l'application d'une composition de revêtement préparée au préalable pour former une couche de couchage recouvrant sur toute sa surface la couche d'enregistrement a lieu exactement dans le cadre d'une passe de la machine.

- 40 11. Procédé de fabrication d'un matériau d'enregistrement sensible à la chaleur selon l'une des revendications 5 à 10, **caractérisé en ce que** le substrat en feuille continue est un papier.

- 45 12. Utilisation d'un matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 4 pour une impression offset.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1333991 A [0002]
- EP 1663662 A [0002]
- DE 19958095 [0002]