



(10) **DE 10 2018 113 022 A1** 2019.12.05

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 113 022.8**

(22) Anmeldetag: **30.05.2018**

(43) Offenlegungstag: **05.12.2019**

(51) Int Cl.: **B41M 5/26 (2006.01)**

**B41M 5/28 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH, 33699  
Bielefeld, DE**

(72) Erfinder:

**Pophal, Jan, 24937 Flensburg, DE; Hempen,  
Christoph, 49740 Haselünne, DE**

(74) Vertreter:

**Eisenführ Speiser Patentanwälte Rechtsanwälte  
PartGmbH, 28217 Bremen, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

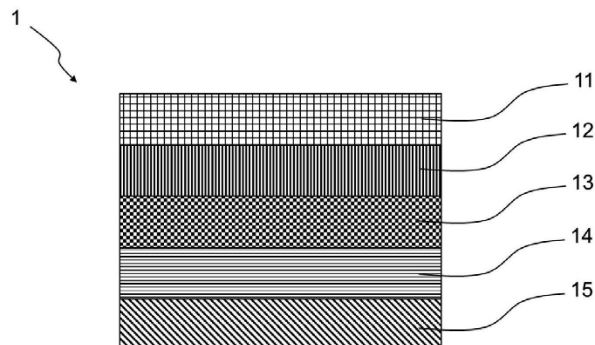
<b>JP</b>	<b>H08- 11 430</b>	<b>A</b>
<b>JP</b>	<b>2004- 58 440</b>	<b>A</b>
<b>JP</b>	<b>2004- 195 735</b>	<b>A</b>
<b>JP</b>	<b>2002- 11 956</b>	<b>A</b>

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit glänzender und bedruckbarer Rückseite und Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend die folgenden Schichten a) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, b) eine erste Trägerschicht, c) eine Klebeschicht, d) eine zweite Trägerschicht und e) eine bedruckbare Glanzschicht. Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Barcode-Etikett, Eintrittskarte, Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kaufbeleg, Bankauszug, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier oder Sicherheitspapier. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und entsprechende Produkte umfassend ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend die folgenden Schichten a) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (**11**), b) eine erste Trägerschicht (**12**), c) eine Klebeschicht (**13**), d) eine zweite Trägerschicht (**14**) und e) eine bedruckbare Glanzschicht (**15**). Die Erfindung betrifft zudem die Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Barcode-Etikett, Eintrittskarte, Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kaufbeleg, Bankauszug, medizinisches Diagrammpapier, Faxpapier oder Sicherheitspapier. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und entsprechende Produkte umfassend ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

**[0002]** Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer hohen Beliebtheit. Diese Beliebtheit ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass ihre Verwendung mit dem Vorteil verbunden ist, dass die farbbildenden Komponenten in dem Aufzeichnungsmaterial selbst enthalten sind und daher toner- und farbkartuschenfreie Drucker verwendet werden können. Es ist daher nicht mehr nötig, Toner- oder Farbkartuschen zu erwerben, zu bevorraten, zu wechseln bzw. aufzufüllen. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr und im Einzelhandel weitgehend flächendeckend durchgesetzt.

**[0003]** Häufig werden wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eingesetzt, die vollständig unbedruckt, d.h. weiß oder nahezu weiß sind. Diese unbedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien werden beispielsweise als Bonrollen in Registrierkassen oder Fahrkartenschaltern oder in wissenschaftlichen und medizinischen Messgeräten eingesetzt, wenn abhängig von der Zahl der gekauften Waren oder Dienstleistungen oder von der Zahl der gesammelten Messdaten die Länge des bedruckten Aufzeichnungsmaterials variiert.

**[0004]** Es ist allerdings von immer größerer Bedeutung, dass die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien auch den hohen ästhetischen Anforderungen der Endkunden genügen, d.h. hochwertig aussehen. Insbesondere wenn wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien als Beleg für teure Waren oder Dienstleistungen eingesetzt werden, beispielsweise als Eintrittskarte für musikalische, künstlerische, kulturelle oder sportliche Veranstaltungen, wünscht sich der Konsument, dass die Belege dem hohen Preis der Waren oder Dienstleistungen entsprechend wertig sind.

**[0005]** So werden neben den unbedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien auch bedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien - beispielsweise als Flugtickets und Eintrittskarten - eingesetzt, die insbesondere im Offsetdruckverfahren bedruckt werden. Hierbei wird zunächst das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mit allen unveränderlichen Informationen in hoher Stückzahl bedruckt, wie beispielsweise mit Unternehmenskennzeichen, Bildern und Text, sodass ein wärmeempfindlicher Rohling resultiert (z. B. ein Ticketrohling). Die erstellten wärmeempfindlichen Rohlinge werden dann am Verkaufspunkt in einen Thermodrucker eingelegt und können dann individuell thermisch mit Informationen bedruckt werden, die bei jedem Druckvorgang variieren können - wie beispielsweise Datum, Veranstaltungsname, Platznummer, Kartennummer, Masse, Preis usw. -, bevor das individualisierte Aufzeichnungsmaterial an den Endkunden übergeben wird. Es hat sich gezeigt, dass diese vorgedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, da sie entsprechend wertig aussehen, beim Endkunden auf eine höhere Akzeptanz stoßen.

**[0006]** Um die ästhetische Erscheinungsform von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zu verbessern, besteht die Möglichkeit, die Rückseite des Aufzeichnungsmaterials glänzend auszugestalten. Allerdings war es bisher nicht möglich ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereit zu stellen, das gleichzeitig einen sehr hohen Rückseitenglanz und zudem auch eine rückseitige oder beidseitige Bedruckbarkeit aufweist.

**[0007]** Die Herstellung von hochglänzenden und bedruckbaren Papieren ist bereits aus dem Stand der Technik bekannt und kann erfolgen, indem das Papier mit einer pigment- und bindemittelhaltigen Glanzschicht versehen wird und anschließend üblicherweise bei einem hohen Druck, einer hohen Temperaturen und langer Verweilzeit kalandriert wird.

**[0008]** In der DE 10 2008 041 758 A1 wird ein Verfahren zum Kalandrieren von Papier mit einem Glanz oberhalb von 65 % (Gardner) beschrieben. Das Papier wird mit einem Blade-Deckstrich versehen und anschließend durch zwei Softkalandrierer und darauf folgend durch zwei Breitnippkalandrierer geführt. Die Oberflächentemperatur der Breitnippkalandrierer beträgt 100 bis 250 °C.

**[0009]** Das resultierende Papier weist einen hohen Glanz auf. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die benötigten Drücke und Temperaturen, die zur Erzeugung des gewünschten Glanzes während des Kalandrierens aufgewendet werden müssen, eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht derart schädigen, dass sich diese schwarz oder zumindest grau färbt. Daher ist es nicht möglich, eine entsprechende hochglänzende und bedruckbare Schicht direkt auf die Rückseite eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials aufzubringen.

**[0010]** Gleichzeitig hat es sich allerdings auch gezeigt, dass das Auftragen einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf die Rückseite eines hochglänzenden Papiers die Glanzeigenschaften der glänzenden Schicht nachteilig beeinflusst. Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten müssen nämlich üblicherweise als wässrige Dispersion aufgetragen werden, was aufgrund des hohen Wassergehaltes zu einer Verschlechterung des Glanzes der glänzenden Schicht führt. Daher ist es auch nicht möglich, eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf die Rückseite eines hochglänzenden und bedruckbaren Papiers aufzutragen, ohne dass der Glanz nachteilig beeinflusst wird.

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit glänzender und bedruckbarer Rückseite bereitzustellen.

**[0012]** Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, mindestens umfassend folgende Verfahrensschritte:

- i. Bereitstellen oder Herstellen eines ersten Trägersubstrats (**12**), aufweisend eine erste Seite und eine der ersten Seite gegenüberliegende zweite Seite;
- ii. Bereitstellen oder Herstellen einer ersten Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht;
- iii. Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten ersten Beschichtungszusammensetzung auf die erste Seite des ersten Trägersubstrats (**12**);
- iv. Trocknen der aufgebrachtten ersten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (**11**);
- v. Bereitstellen oder Herstellen eines zweiten Trägersubstrats (**14**), aufweisend eine erste Seite und eine der ersten Seite gegenüberliegende zweite Seite;
- vi. Bereitstellen oder Herstellen einer zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer bedruckbaren Glanzschicht, umfassend mindestens ein Pigment und mindestens ein Bindemittel;
- vii. Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten zweiten Beschichtungszusammensetzung auf die erste Seite des bereitgestellten oder hergestellten zweiten Trägersubstrats;
- viii. Trocknen der aufgebrachtten zweiten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer bedruckbaren Glanzschicht (**15**);
- ix. Bereitstellen oder Herstellen eines Klebstoffes;
- x. Kontaktieren des bereitgestellten oder hergestellten Klebstoffes mit der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (**12**) und/oder mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (**14**);
- xi. Fügen der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (**12**) mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (**14**), wobei zwischen der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (**12**) und der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (**14**) der Klebstoff angeordnet ist;
- xii. Aushärten oder Aushärtenlassen des Klebstoffes.

**[0013]** Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass durch ein erfindungsgemäßes Verfahren ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial gewonnen werden kann, das eine glänzende und bedruckbare Rückseite aufweist.

**[0014]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (**1**) umfassend die folgenden Schichten

- a) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (**11**),
- b) eine erste Trägerschicht (**12**),
- c) eine Klebeschicht (**13**),

d) eine zweite Trägerschicht (**14**) und

e) eine bedruckbare Glanzschicht (**15**), umfassend mindestens ein Pigment und mindestens ein Bindemittel,

wobei die Schichten in der Reihenfolge a), b), c), d) und e) angeordnet sind.

**[0015]** Bevorzugt wird das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial (**1**) durch ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellt.

**[0016]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Klebstoff ein nichtmetallischer Stoff bezeichnet, der in der Lage ist, Werkstoffe durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und seine innere Festigkeit (Kohäsion) zu verbinden. Bei dem Klebstoff kann es sich um einen physikalisch abbindenden Klebstoff, um einen chemisch härtenden Klebstoff oder einen Klebstoff ohne Verfestigungsmechanismus handeln. Klebstoffe, die gleichzeitig physikalisch abbinden und chemisch härten, d. h. Klebstoffe mit kombiniertem Verfestigungsmechanismus, können ebenfalls eingesetzt werden. Aus dem eingesetzten Klebstoff resultiert eine Klebstoffschicht (**13**). Abhängig vom Verfestigungsmechanismus des Klebstoffes kann der Klebstoff und die aus dem Klebstoff resultierende Klebstoffschicht die gleiche oder eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Sofern der Klebstoff beispielsweise durch eine chemische Reaktion aushärtet oder durch das Verdampfen eines Lösungsmittels abbindet, besteht ein Unterschied zwischen eingesetztem Klebstoff und der resultierenden Klebstoffschicht. Bei der Verwendung von Schmelzklebstoffen, die nicht zusätzlich chemisch härten, ist die chemische Zusammensetzung des Klebstoffes und der resultierenden Klebstoffschicht identisch.

**[0017]** Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei dem in Verfahrensschritt ix. bereitgestellten oder hergestellten Klebstoff nicht um einen Kontaktklebstoff, einen lösemittelhaltigen Nassklebstoff oder einen Dispersionsklebstoff, das heißt, es handelt sich nicht um einen Klebstoff, der in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert ist.

**[0018]** Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei dem in Verfahrensschritt ix. bereitgestellten oder hergestellten Klebstoff um einen Klebstoff der frei von Wasser und/oder Lösungsmitteln ist.

**[0019]** In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Klebstoff um einen chemisch härtenden Klebstoff, wobei vorzugsweise eine Verfestigung des Klebstoffs, d.h. eine Ausbildung der Klebstoffschicht, durch Bildung eines Polymers erfolgt. Erfindungsgemäß bevorzugt sind dabei Cyanacrylate, Methylmethacrylate, ungesättigte Polyester, anaerob härtende Klebstoffe, strahlenhärtende Klebstoffe, Epoxidharze, Polyurethane, Silikone, Phenolharze, Polyimide, Polysulfide, Bismaeinimide, silan-modifizierte Polymere oder Silikone.

**[0020]** Die unter Verwendung eines chemisch härtenden Klebstoffes hergestellte Klebstoffschicht weist eine chemische Zusammensetzung auf, die nicht der chemischen Zusammensetzung des eingesetzten Klebstoffes entspricht. Während der Aushärtung des Klebstoffes wird aus den eingesetzten Monomeren und/oder Präpolymeren ein Polymer gebildet. Beispielsweise bei einem Cyanacrylat-Klebstoff härtet dieser unter Ausbildung eines Cyanacrylat-Polymers aus. Dem Fachmann sind solche Klebstoffe und die daraus gebildeten Klebstoffschichten gut bekannt.

**[0021]** In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei dem in Verfahrensschritt ix. bereitgestellten oder hergestellten Klebstoff um einen Schmelzklebstoff. Dieser Schmelzklebstoff wird vorzugsweise vor dem Kontaktieren des bereitgestellten oder hergestellten Klebstoffes mit der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (**12**) und/oder mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (**14**) in Schritt x. erwärmt und in einen flüssigen oder dickflüssigen Zustand überführt. In Schritt xii. härtet der Klebstoff durch Abkühlen wieder aus und eine Klebstoffschicht resultiert.

**[0022]** Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei dem in Verfahrensschritt ix. bereitgestellten oder hergestellten Klebstoff um einen Schmelzklebstoff auf Basis von Polyamid, Polyolefinen, Polyethylen, amorphen Polyalphaolefinen, Ethylvinylacetat-Copolymeren, Polyester-Elastomeren, Polyurethan-Elastomeren, Copolyamid-Elastomeren oder Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren.

**[0023]** Erfindungsgemäß bevorzugt umfasst der Verfahrensschritt ix. bereitgestellte oder hergestellte Klebstoff bzw. die daraus resultierende Klebeschicht einen Massenanteil von 90 bis 100 %, vorzugsweise 92 bis 99 %, besonders bevorzugt 95 bis 99 % Polyamid, Polyolefine, Polyethylen, amorphe Polyalphaolefine, Ethylvinyl-

lacetat-Copolymere, Polyester-Elastomere, Polyurethan-Elastomere, Copolyamid-Elastomere und/oder Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, bezogen auf die Gesamtmasse des Klebstoffs bzw. der Klebeschicht.

**[0024]** Eigene Untersuchungen haben überraschenderweise gezeigt, dass die unter Verwendung eines Schmelzklebstoffes in einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien besonders gute Eigenschaften aufweisen. Dies liegt insbesondere daran, dass Schmelzklebstoffe frei von Lösungsmitteln und Monomeren sind und somit keine Stoffe während des erfindungsgemäßen Verfahrens in die Trägersubstrate diffundieren können. Hierdurch werden eine ungewollte Verfärbung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und eine Verschlechterung der glänzenden Schicht vermieden.

**[0025]** Das Schmelzklebstoffe überhaupt beim Kleben von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden können, ist insbesondere überraschend, da üblicherweise davon abgesehen wird, eine heiße Substanz auf ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial aufzutragen. Der Fachmann würde nämlich erwarten, dass sich das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial schwarz oder zumindest grau verfärbt und somit unbrauchbar wird.

**[0026]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Schmelzklebstoff, der in einem Temperaturbereich von 100 bis 200 °C schmilzt, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 130 bis 150 °C schmilzt.

**[0027]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist daher ein Verfahren, das zusätzlich den Verfahrensschritt

- a. Schmelzen des bereitgestellten oder hergestellten Klebstoffs, vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 200 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 130 bis 150 °C,

umfasst und der Verfahrensschritt a. vor dem Verfahrensschritt x. erfolgt.

**[0028]** Hierbei ist es erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn der geschmolzene Klebstoff während des Aufbringens in Verfahrensschritt x. eine Temperatur von 40 bis 100 °C, vorzugsweise von 50 bis 80 °C, besonders bevorzugt von 55 bis 70 °C aufweist.

**[0029]** Es ist ebenfalls erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn der geschmolzene Klebstoff während des Fügens in Verfahrensschritt xi. eine Temperatur von 40 bis 90 °C, vorzugsweise von 50 bis 85 °C, besonders bevorzugt von 55 bis 80 °C aufweist.

**[0030]** Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn der verwendete Klebstoff ein Schmelzklebstoff auf Basis von Polyolefinen ist, besonders bevorzugt auf Basis von amorphen Polyalphaolefinen ist.

**[0031]** Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von Schmelzklebstoffen auf Basis von Polyolefinen in erfindungsgemäßen Verfahren die resultierenden erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eine besonders geringe Rollneigung bzw. eine besonders hohe Planlage aufweisen.

**[0032]** Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn der verwendete Schmelzklebstoff einen anhand des Verfahrens mit Ring und Kugel gemäß DIN EN ISO 4625-1:2006-04 bestimmten Erweichungspunkt im Bereich von 85 bis 105 °C, vorzugsweise im Bereich von 92 bis 98 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 94 bis 96 °C aufweist.

**[0033]** Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass Schmelzklebstoffe mit einem Erweichungspunkt in den oben genannten Bereichen besonders gut geeignet sind, um in einem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet zu werden. Bei einem Erweichungspunkt über 105 °C muss die Temperatur während des Auftragens in Schritt x. üblicherweise recht hoch sein, sodass es zu Verfärbungen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht kommen kann. Bei Erweichungstemperaturen von unter 85 °C besteht die Gefahr, dass der Schmelzklebstoff während der Verwendung der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien erweicht und sich die zusammengeklebten Schichten lösen. Beispielsweise beim Lagern der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien in einem in der Sonne abgestellten Auto während der Sommermonate kann sich der Innenraum des Autos auf Temperaturen von bis zu ca. 65 °C erwärmen.

**[0034]** Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn der verwendete Klebstoff bei 140 °C eine durch Anton Paar MCR 301 Rheometer bestimmte Viskosität im Bereich von 6000 bis 15000 mPa·s, vorzugsweise im Bereich von 6500 bis 11000 mPa·s, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 7000 bis 9500 mPa·s aufweist.

**[0035]** Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass entsprechende Klebstoffe besonders gut in den erfindungsgemäßen Verfahren auf die Substrate aufgetragen werden können.

**[0036]** Ein erfindungsgemäßes Verfahren ist besonders bevorzugt, bei dem Schritt x. wie folgt ausgestaltet ist:

x. Kontaktieren des bereitgestellten oder hergestellten Klebstoffes mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (**14**).

**[0037]** Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass das Aufbringen des bereitgestellten oder hergestellten Klebstoffes auf die zweite Seite des zweiten Trägersubstrates (**14**) und anschließendes Fügen der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (**12**) mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (**14**), wobei der Klebstoff nach dem Fügen zwischen der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (**12**) und der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (**14**) angeordnet ist, zu besonders guten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien führt.

**[0038]** Das Kontaktieren des bereitgestellten oder hergestellten Klebstoffes erfolgt dabei vorzugsweise über einen Zylinder.

**[0039]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren, wobei das erste Trägersubstrat und/oder das zweite Trägersubstrat ein Papier, synthetisches Papier, Karton, Pappe oder Kunststoffolie ist oder umfasst.

**[0040]** Auch wenn in der vorliegenden Erfindung das erste bzw. das zweite Trägersubstrat nicht auf Papier als Substrat beschränkt ist, ist Papier und hier speziell ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier das Trägersubstrat im Sinne der Erfindung bevorzugt. Ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier hat sich aufgrund der guten Recyclingfähigkeit und der daraus resultierenden Umweltverträglichkeit auf dem Markt durchgesetzt. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Kunststofffolien beispielsweise aus Polypropylen, Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als bahnförmiges Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

**[0041]** In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante ist das erste und/oder zweite Trägersubstrat ein Papier mit einem Anteil aus recycelten Fasern mit einem Massenanteil von mindestens 70 %, bezogen auf den Gesamtfaserstoffmassenanteil in dem Papier.

**[0042]** Das erfindungsgemäß verwendete erste Trägersubstrat und das zweite Trägersubstrat können gleich oder unterschiedlich ausgestaltet sein.

**[0043]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren, wobei das erste Trägersubstrat (**12**) ein zwei, drei, vier oder mehrschichtiges Trägersubstrat ist. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um ein Papier, welches ein oder mehrere Vorstriche bzw. Zwischenstriche umfasst. Die Vorstriche umfassen vorzugsweise Stärke.

**[0044]** In einer bevorzugten Ausgestaltung umfasst das erste Trägersubstrat (**12**) einen Zwischenstrich, und dieser Zwischenstrich umfasst Pigmente, vorzugsweise anorganisch oder organische Pigment, und ein Bindemittel. Besonders bevorzugt handelt es sich bei diesen Pigmenten um organische Hohlkörperpigmente.

**[0045]** Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Einbindung von organischen Pigmenten in den Zwischenstrich vorteilhaft ist, da organische Pigmente ein hohes Wärmereflexionsvermögen aufweisen. Durch eine gesteigerte Wärmereflexion des mit organischen Pigmenten ausgestalteten Zwischenstrichs wird das Ansprechverhalten der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gegenüber Wärme erhöht, da die eingestrahlte Wärme zumindest teilweise in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reflektiert wird, statt sie an das Trägersubstrat zu leiten. Dadurch wird die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials deutlich erhöht und ferner die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker gesteigert. Zudem kann der Energieverbrauch während des Druckvorgangs gesenkt werden, was insbesondere bei mobilen Geräten vorteilhaft ist. Hohlkörperpigmente weisen in ihrem Inneren Luft auf, wodurch sie üblicherweise eine noch höhere Wärmereflexion aufweisen. Die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials können dadurch noch weiter erhöht werden.

**[0046]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren, wobei das zweite Trägersubstrat (**14**) ein zwei-, drei-, vier- oder mehrschichtiges Trägersubstrat ist. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um ein Papier, welches ein oder mehrere Vorstriche bzw. Zwischenstriche umfasst. Die Vorstriche umfassen vorzugsweise Stärke.

**[0047]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Verfahren, wobei das erste Trägersubstrat (**12**) und/oder das zweite Trägersubstrat (**14**) ein Flächenbezogenes Gewicht im Bereich von 40 bis 250 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 150 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 g/m<sup>2</sup> aufweist bzw. aufweisen.

**[0048]** Der Begriff „Beschichtungszusammensetzung“ bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung und übereinstimmend mit dem allgemeinen Verständnis auf dem Gebiet der Papiertechnologie Anstrichmittel, enthaltend oder bestehend aus Pigmenten bzw. Matrix-Pigmenten, Bindemitteln und Additiven, die auf die Papieroberfläche oder auf bereits auf Papieroberflächen aufgebraute Schichten mit speziellen Streichvorrichtungen zur Oberflächenveredelung oder -modifizierung des Papiers aufgetragen („gestrichen“) werden. Auf diese Weise hergestellte Papiere werden als „gestrichene Papiere“ bezeichnet und zeichnen sich z.B. durch eine bessere Haptik aus. Der Begriff „Beschichtungszusammensetzung“ ist somit der Oberbegriff für alle streichfähigen Beschichtungsmassen, Zubereitungen und/oder Lösungen in der Papierindustrie zur Behandlung, Modifizierung oder Veredelung einer Papieroberfläche.

**[0049]** Zum Auftragen der Beschichtungszusammensetzung auf ein Trägersubstrat oder eine Zwischenschicht kennt der Fachmann verschiedene Techniken des Streichens, beispielsweise: Bladestreichen, Streichen mit Filmpresse, Gussstreichen, Vorhangstreichen („Curtain Coating“), Rakelstreichen, Luftbürstenstreichen oder Sprühstreichen. Alle diese bekannten vorgenannten Techniken des Streichens sind geeignet, um die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen auf ein Substrat, vorzugsweise ein Papier, welches einen oder mehrere Vorstriche bzw. Zwischenstriche umfasst oder welches auch keinen Vorstrich bzw. Zwischenstrich umfasst, aufzutragen. Als gussgestrichenes-Papier wird Papier bezeichnet, dessen hochglänzender Strich (in der Regel einseitig) durch Kontaktrocknung an verchromtem, hochglanzpoliertem Metallzylinder erzielt wird, beispielsweise „Chromolux“.

**[0050]** Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem die erste Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht einen Farbstoffvorläufer und einen Farbentwickler umfasst und der Farbentwickler bei Wärmeeinwirkung eine Farbbildung im Farbstoffvorläufer induzieren kann.

**[0051]** Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei dem Farbstoffvorläufer um einen Farbstoffvorläufer, der ausgewählt ist aus Derivaten von Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Fluoran, Phthalid, Lactam, Triphenylmethan, Phenothiazin und Spiropyran.

**[0052]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Farbstoffvorläufer um einen Farbstoffvorläufer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-(3'-methylphenylamino)fluoran (6'-(diethylamino)-3'-methyl-2'-(m-tolylamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one; ODB-7), 3-Di-n-pentyl-amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(Diethylamino)-6-Methyl-7-(3-Methylphenylamino)fluoran, 3-Di-n-butylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-chloranilino)fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-xylydino-fluoran, 3-Diethylamino-7-(2-carbomethoxyphenylamino)fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-(4-n-butyl-phenylamino)fluoran, 3-Piperidino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-N-n-Dibutylamin-6-methyl-7-anilino-fluoran (ODB-2), 3-(N-Methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Methyl-N-tetrahydrofurfuryl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-Ethyl-4-toluidino)-6-methyl-7-(4-toluidino)fluoran und 3-(N-Cyclopentyl-N-ethyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran.

**[0053]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt umfasst die erste Beschichtungszusammensetzung einen Farbstoffvorläufer, wobei der Farbstoffvorläufer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 3-N-Di-n-butylamin-6-methyl-7-anilino-fluoran (ODB-2) und 3-(N-Ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran.

**[0054]** Erfindungsgemäß bevorzugt umfasst die erste Beschichtungszusammensetzung einen Farbentwickler, wobei der Farbentwickler ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (CAS 80-09-1; Bisphenol-S), 4-[2-(4-Hydroxyphenyl)propan-2-yl]phenol (Bisphenol-A), N-(4-Methylphenylsulfonyl)-N'-(3-(4-methylphenylsulfonyloxy)phenyl)harnstoff (Pergafast 201), 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon (D8) und N-{2-[(Phenylcarbonyl)amino]phenyl}benzolsulfonamid (NKK), 4,4'-Isopropylidene-di-o-cresol (CAS 79-97-0; Bisphenol C), 2,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,4'-Sulfonyldiphenol (CAS 5397-34-2; 2,4'-Bisphenol S), Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]sulfon, 2,2'-[sulphonylbis(4,1-phenyleneoxy)]bisethanol (CAS 27205-03-4), Diphenylsulfon (CAS 127-63-9, DPS).

**[0055]** In erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten ersten Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei dem Farbentwickler um einen Farbenwickler oder um ein Gemisch aus zwei oder mehr Farbenwicklern.

**[0056]** In erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten ersten Beschichtungszusammensetzungen umfasst die erste Beschichtungszusammensetzung einen Sensibilisator, vorzugsweise einen Sensibilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fettsäuresalzen, Fettsäureester und Fettsäureamiden (z.B. Zinkstearat, Stearinsäureamid, Palmitinsäureamid, Oleinsäureamid, Laurinsäureamid, Ethylen- und Methylenbisstearinsäureamid, Methylolstearinsäureamid), Naphthalinderivaten, Biphenylderivaten, Phtalaten und Terephthalaten.

**[0057]** In erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzten ersten Beschichtungszusammensetzungen umfasst die erste Beschichtungszusammensetzung einen Sensibilisator, wobei der Sensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Bis(3-methylphenoxy)ethan, 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-p-cresol, 2,2'-Bis(4-methoxyphenoxy)diethylether, 4,4'-Diallyloxydiphenylsulfon, 4-Acetylacetophenon, 4-Benzylbiphenyl, Acetoessigsäureaniliden, Benzyl-2-naphthylether, Benzyl-naphthylether, Benzyl-4-(benzyloxy)benzoat, Benzylparaben, Bis(4-chlorbenzyl)oxalatester, Bis(4-methoxyphenyl)ether, Dibenzylloxalat, Dibenzylterephthalat, Dimethylterephthalat, Dimethylsulfon, Diphenyladipat, Diphenylsulfon, Ethylenbisstearinsäureamid, Fettsäureaniliden, m-Terpenyl, N-Hydroxymethylstearinsäureamid, N-Methylolstearamid, N-Stearylharnstoff, N-Stearylstearinsäureamid, p-Benzylbiphenyl, Phenylbenzolsulfonatester, Salicylsäureanilid, Stearamid und  $\alpha,\alpha'$ -Diphenoxyxyten, wobei Benzyl-2-naphthylether, Benzyl-naphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Diphenoxyethan besonders bevorzugt sind.

**[0058]** In erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzten ersten Beschichtungszusammensetzungen umfasst die erste Beschichtungszusammensetzung ein Bindemittel, vorzugsweise ein vernetztes oder unernetztes Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylalkohol, acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol, carboxylgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, einer Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, silanolgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, diaceton-modifiziertem Polyvinylalkohol, Acrylat-Copolymer und filmbildenden Acrylcopolymeren. Besonders bevorzugt ist ein acetoacetyl-modifiziertes Polyvinylalkohol als Bindemittel vorgesehen.

**[0059]** Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Bindemittel besonders gut für den Einsatz in erfindungsgemäßen Verfahren und den daraus resultierenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind.

**[0060]** Die oben beschriebenen Ausgestaltungen einer in einem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten ersten Beschichtungszusammensetzung enthaltenen Komponenten gelten entsprechend für die aus der ersten Beschichtungszusammensetzung resultierende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht.

**[0061]** In einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wird die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollständig oder teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt. Durch die Anordnung einer die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht abdeckenden Schutzschicht ist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auch nach außen abgeschirmt, sodass ein Schutz vor äußeren Einflüssen erfolgt.

**[0062]** Eine derartige Schutzschicht hat neben dem Schutz der unter der Schutzschicht angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen häufig den zusätzlichen positiven Effekt, dass die Bedruckbarkeit des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials insbesondere im Indigo-, Offset- und Flexodruck verbessert wird. Aus diesem Grund kann es für bestimmte Anwendungsfälle erwünscht sein, dass das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Schutzschicht aufweist, obwohl die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bereits eine hohe Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen aufweist.

**[0063]** Bevorzugt enthält die Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ein oder mehrere vernetzte oder unernetzte Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mit Carboxylgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, mit Silanolgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, Diaceton-modifizierten Polyvinylalkoholen, teil- und vollverseiften Polyvinylalkoholen und filmbildenden Acrylcopolymeren.



**[0064]** Bevorzugt, sofern vorhanden, enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben einem oder mehreren Bindemitteln ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel. Bevorzugt ist das Vernetzungsmittel dann ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydligomeren, Epichlorhydrinharzen, Adipinsäuredihydrazid, Melaminformaldehyd, Harnstoff, Methylolharnstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat, Polyamidepichlorhydrinharzen und Dihydroxybis(ammonium lactato)titanium(IV) Tyzor® LA (CAS-Nr. 65104-06-5).

**[0065]** Ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Schutzschicht aus einer solchen Beschichtungsmasse enthaltend ein oder mehrere Bindemittel und ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel gebildet ist, enthält in der Schutzschicht ein oder mehrere durch Umsetzung mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln vernetzte Bindemittel, wobei das oder die Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydligomeren, Epichlorhydrinharzen, Adipinsäuredihydrazid Melaminformaldehyd, Harnstoff, Methylolharnstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat, Polyamidepichlorhydrinharzen und Dihydroxybis(ammonium lactato)titanium(IV) Tyzor® LA (CAS-Nr. 65104-06-5). Unter „vernetztes Bindemittel“ wird dabei das durch Umsetzung eines Bindemittels mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln gebildete Reaktionsprodukt verstanden.

**[0066]** In einer ersten Ausführungsvariante ist die die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise abdeckende Schutzschicht erhältlich aus einer Beschichtungsmasse umfassend einen oder mehrere Polyvinylalkohole und ein oder mehrere Vernetzungsmittel. Es ist bevorzugt, dass der Polyvinylalkohol der Schutzschicht mit Carboxyl- oder insbesondere Silanolgruppen modifiziert ist. Auch Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole sind bevorzugt einsetzbar. Eine solche Schutzschicht besitzt eine hohe Affinität gegenüber der im Offset-Druckprozess eingesetzten, bevorzugt UV-vernetzenden Druckfarbe. Dies unterstützt entscheidend dabei, die Forderung nach einer hervorragenden Bedruckbarkeit innerhalb des Offset-Drucks zu erfüllen.

**[0067]** Das oder die Vernetzungsmittel für die Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydligomeren, Polyaminepichlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Melaminformaldehyd und Dihydroxybis(ammonium lactato)titanium(IV) Tyzor® LA (CAS-Nr. 65104-06-5). Auch Mischungen verschiedener Vernetzungsmittel sind möglich.

**[0068]** Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Schutzschicht ein anorganisches Pigment enthält. Dabei ist das anorganische Pigment vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid, Bentonit, Aluminiumhydroxid, Kalziumcarbonat, Kaolin und Mischungen aus den genannten anorganischen Pigmenten.

**[0069]** Erfindungsgemäß bevorzugt ist daher ein Verfahren, dass zusätzlich folgende Verfahrensschritte

- b. Bereitstellen oder Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Schutzschicht;
- c. Aufbringen der in Schritt b. bereitgestellten oder hergestellten Beschichtungszusammensetzung auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (11);
- d. Trocknen der aufgetragenen Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer Schutzschicht;

umfasst und die Verfahrensschritte a. bis d. nach dem Verfahrensschritt iv. und vor dem Verfahrensschritt x. erfolgen.

**[0070]** Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem das Pigment der zweiten Beschichtungszusammensetzung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumsilikat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat, Bentonit, Böhmit, natürlichem Calciumcarbonat, gefälltem Calciumcarbonat, Diatomeenerde, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, natürlichem Kaolin, kalziniertem Kaolin, Kaolinit oder calciniertem Kaolinit, Kieselgur, Kieselsäure, vorzugsweise gefällter Kieselsäure, Magnesiumsilikat, Magnesiumcarbonat, Satinweiß, Siliziumoxid, Talkum, Titanoxid, Tonerde, aktivierte Tonerde und Zinkoxid.

**[0071]** In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung, handelt es sich bei dem Pigment der zweiten Beschichtungszusammensetzung um eine Mischung aus zwei, drei, vier oder mehr Pigmenten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumsilikat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Bariumsulfat, Bentonit, Böhmit, natürlichem Calciumcarbonat, gefälltem Calciumcarbonat, Diatomeenerde, Harnstoff-Formaldehyd-

hyd-Harz, natürlichem Kaolin, kalziniertem Kaolin, Kaolinit oder calciniertem Kaolinit, Kieselgur, Kieselsäure, vorzugsweise gefällter Kieselsäure, Magnesiumsilikat, Magnesiumcarbonat, Satinweiß, Siliziumoxid, Talkum, Titanoxid, Tonerde, aktivierte Tonerde und Zinkoxid.

**[0072]** Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem die zweite Beschichtungszusammensetzung einen Masseanteil (otro) an Pigmenten von 50 bis 95 % aufweist, vorzugsweise von 60 bis 90 %, besonders bevorzugt von 70 bis 80 % aufweist, bezogen auf die Trockenmasse der Beschichtungszusammensetzung nach Ofentrocknung.

**[0073]** Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass besonders gute Glanzeigenschaften erhalten werden, wenn die zweite Beschichtungszusammensetzung eine Mischung aus Calciumcarbonat und Kaolin aufweist, insbesondere eine Mischung aus natürlichem Calciumcarbonat und natürlichem Kaolin, eine Mischung aus gefälltem Calciumcarbonat und natürlichem Kaolin, eine Mischung aus natürlichem Calciumcarbonat und kalziniertem Kaolin oder eine Mischung aus gefälltem Calciumcarbonat und kalziniertem Kaolin aufweist.

**[0074]** Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt, bei dem das Bindemittel der zweiten Beschichtungszusammensetzung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stärke, Polyvinylalkohol, acetoacetyl-modifiziertem Polyvinylalkohol, carboxylgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, Styrol-Butadien-Copolymer, einer Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, einer Kombination aus Stärke und Styrol-Butadien-Copolymer, silanolgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol, diaceton-modifiziertem Polyvinylalkohol, Acrylat-Copolymer und filmbildenden Acrylcopolymeren. Eine Kombination aus Stärke und Styrol-Butadien-Copolymer als Bindemittel der zweiten Beschichtungszusammensetzung ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

**[0075]** Ein Verfahren ist erfindungsgemäß bevorzugt bei dem die zweite Beschichtungszusammensetzung zusätzlich weitere Additive enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bioziden, Nassfestmitteln, Releasemitteln, Dispergiemitteln, Entschäumern, optische Aufhellern, Verdickern, Wachsen und Vernetzern.

**[0076]** Ein erfindungsgemäßes Verfahren ist bevorzugt, bei dem nach dem Aufbringen der zweiten Beschichtungszusammensetzung ein Glättzylinder auf die zweite Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer bedruckbaren Glanzschicht **(15)** einwirkt.

**[0077]** Erfindungsgemäß bevorzugt handelt es sich bei dem Glättzylinder um einen polierten Guss-Streichzylinder (Hochglanzzylinder). Dieses Verfahren wird auch als Guss-Streichtechnik oder Gussstreichen bezeichnet.

**[0078]** In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die bereitgestellte oder hergestellte zweite Beschichtungszusammensetzung zunächst auf den Glättzylinder aufgetragen und über den Glättzylinder auf das Papier aufgetragen. Anschließend erfolgt die Trocknung in Schritt ix. durch den Glättzylinder.

**[0079]** In einer alternativen bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die bereitgestellte oder hergestellte zweite Beschichtungszusammensetzung zunächst auf die erste Seite des bereitgestellten oder hergestellten zweiten Trägersubstrats aufgebracht und anschließend wirkt ein Glättzylinder auf die zweite Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer bedruckbaren Glanzschicht **(15)** ein.

**[0080]** In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die bereitgestellte oder hergestellte zweite Beschichtungszusammensetzung auf das Papier aufgebracht, egalisiert und mit einem beheizten Glättzylinder, insbesondere Hochglanzzylinder unter gleichzeitiger Trocknung zur Ausbildung eines hochglänzenden Striches kontaktiert.

**[0081]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Glättzylinder, insbesondere der polierte Guss-Streichzylinder, eine Oberflächentemperatur im Bereich von 100 bis 200 °C aufweist vorzugsweise eine Oberflächentemperatur im Bereich von 120 bis 180 °C aufweist, besonders bevorzugt eine Oberflächentemperatur im Bereich von 135 bis 165 °C aufweist.

**[0082]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die bedruckbare Glanzschicht **(15)** einen Glanzwert von  $\geq 40$  %, vorzugsweise  $\geq 45$  %, besonders bevorzugt  $\geq 50$  % aufweist, gemessen nach DIN 67530 bei einem spezifischen Messwinkel von 20°.

**[0083]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die bedruckbare Glanzschicht **(15)** eine nach DIN 53107:2016-05 (Titel: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Glätte nach Bekk) bestimmte Bekk-Glätte von 100 bis 2000 Sekunden, vorzugsweise von 400 bis 1800 Sekunden aufweist. Abweichend von der DIN 53107:2016-05 erfolgt die Messung der Bekk-Glätte nicht beidseitig vom Papier, sondern lediglich auf der bedruckbaren Glanzschicht **(15)**.

**[0084]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das Fügen der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats **(12)** mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats **(14)** in Schritt xi. mit einem Anpressdruck im Bereich von 100 bis 200 kg erfolgt, vorzugsweise mit einem Anpressdruck im Bereich von 120 bis 180 kg erfolgt, besonders bevorzugt mit einem Anpressdruck im Bereich von 135 bis 165 kg erfolgt.

**[0085]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das Fügen durch Kalandrieren mit einem Anpressdruck im Bereich von 100 bis 200 kg erfolgt, vorzugsweise mit einem Anpressdruck im Bereich von 120 bis 180 kg erfolgt, besonders bevorzugt mit einem Anpressdruck im Bereich von 135 bis 165 kg erfolgt.

**[0086]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft Produkte, vorzugsweise Eintrittskarten, TITO-Tickets (Ticket-in, Ticket-out), Flug-, Bahn-, Schiff- oder Bustickets, Glücksspielbelege, Parktickets, Etiketten, Kassenbons, Bankauszüge, Selbstklebeetiketten, medizinisches und/oder technisches Diagrammpapier, Faxpapier, Sicherheitspapier oder Barcode-Etiketten, umfassend ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

**[0087]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Barcode-Etikett, selbstklebendes Ticket, selbstklebende Eintrittskarte, selbstklebenden Kaufbeleg, selbstklebendes Etikett, selbstklebende Eintrittskarte, Eintrittskarte, TITO-Tickets (Ticket-in, Ticket-out), Flug-, Bahn-, Schiff- oder Bustickets, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszug, medizinisches und/oder technisches Diagrammpapier, Faxpapier oder Sicherheitspapier.

**[0088]** Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials. Hierbei ist **(11)** eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, **(12)** ein erstes Trägersubstrat, **(13)** eine Klebeschicht, **(14)** eine zweite Trägerschicht und **(15)** eine bedruckbare Glanzschicht. In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials umfasst die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht einen Farbstoffvorläufer und einen Farbentwickler und der Farbentwickler bei Wärmeeinwirkung eine Farbbildung im Farbstoffvorläufer induzieren kann. Bei den Trägersubstraten **(12)** und **(14)** handelt es sich um ein Papiersubstrat, dass jeweils beidseitig mit einem stärkeumfassenden Vorstrich beschichtet ist. Die Klebstoffschicht ist in der vorliegenden Ausgestaltung aus einem Schmelzkleber ausgebildet, der Polyolefine als Basis aufweist. Die bedruckbare Glanzschicht **(15)** weist einen Glanzwert von  $\geq 55$  % auf, gemessen nach DIN 67530 bei einem spezifischen Messwinkel von  $20^\circ$ .

**[0089]** Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

**[0090]** In der Papierherstellung werden drei Grade für den Trockengehalt von Papier und Zellstoff unterschieden „atro“ (absolut trocken), „lutro“ (lufttrocken) und „otro“ (ofentrocken). Die Angabe erfolgt jeweils in „% atro“, „% lutro“ und „% otro“, wobei „atro“ für ein Papier oder Zellstoff mit 0 % Wassergehalt steht. Für „lutro“ wird hierbei ein „normaler“ (für das Papier grundsätzlich notwendiger) Feuchtigkeitsgehalt als Basis der Berechnung eingesetzt. Bei Zellstoff und Holzschliff bezieht sich die Rechnungsmasse in der Regel auf 90:100, das heißt 90 Teile Stoff, 10 Teile Wasser. Der Zustand von Papier oder Zellstoff nach der Trocknung unter festgelegten, definierten Bedingungen wird als „otro“ bezeichnet.

Beispiel:

**[0091]** Als erstes Trägersubstrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe von, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, mit einem Massenanteil von 0,6-10 % AKD-Leim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 59-69 g/m<sup>2</sup> hergestellt.

**[0092]** Auf der Vorderseite wird eine Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 7-11 g/m<sup>2</sup> unter Nutzung eines Streichmessers aufgebracht. Die Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung der Zwischenschicht umfasst die folgenden Komponenten:

78-88 Massenanteile kalziniertes Aluminiumsilikat als Pigment,

10-14 Massenanteile Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel,

2-3 Massenanteile Stärke als Cobinder,

1,5-3,5 Massenanteile weitere Hilfsstoffe (Biozid 0,0-0,1 Massenanteile, Dispergiermittel 0,2-0,5 Massenanteile, Methylcellulose 0,1-0,3 Massenanteile, Verdicker 0,1-0,3 Massenanteile) und

Wasser.

**[0093]** Auf dieses erhaltene erste Trägersubstrat (12), das einen Zwischenstrich umfasst, wird mithilfe einer Rollraket-Streicheinrichtung eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 2,8-3,4 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die dazu verwendete wässrige Streichmasse enthält die folgenden Komponenten nach der in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezeptur:

Tabelle 1:

Angaben in Massenanteilen [%] (atro), bezogen auf die Gesamtmasse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht		
Farbstoffvorläufer	3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran (ODB-2)	8-10
Farbentwickler	N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff (Pergafast 201 (BASF))	15-25
Sensibilisator	Benzyl 2-naphthyl ether (BNE)	13-19
Bindemittel	Polyvinylalkohol-co-ethylen Copolymer (EVOH)	13-17
Cobinder	Acrylat-Copolymere	8-12
	Methylcellulose	1,5-2,5
Pigment	Talk (plättchenförmig mit einem Aspektverhältnis von 25)	14-18
		83-93

**[0094]** Weitere nicht prozentual und bezogen auf die Gesamtmasse in Massenanteilen [%] (atro) angegebene Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind unter anderem Dispergiermittel, Entschäumer, optische Aufheller, Verdicker, Wachse und Vernetzer.

**[0095]** Nach der Auftragung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht wird diese getrocknet und geglättet, wobei hier ein Wert von 500 Bekk/Sek nach DIN 53107:2016-05 (Titel: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Glätte nach Bekk) für die vorderseitige Oberflächenglätte gemessen wird.

**[0096]** Als zweites Trägersubstrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe von, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, mit einem Massenanteil von 0,8 % AKD-Leim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 64 g/m<sup>2</sup> hergestellt.

**[0097]** Auf der Vorderseite des zweiten Trägersubstrats wird eine bedruckbare Glanzschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 25-30 g/m<sup>2</sup> unter Nutzung eines Streichaggregats aufgebracht, die zweite Beschichtungszusammensetzung aufgebracht, die folgende Zusammensetzung aufweist.:

78-88 Massenanteile Calciumcarbonat als erstes Pigment,

78-88 Massenanteile Kaolin als zweites Pigment,

10-14 Massenanteile Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel,

4-7 Massenanteile Stärke als Cobinder,

1,5-3,5 Massenanteile weitere Hilfsstoffe (Biozid 0,0-0,1 Massenanteile, Dispergiermittel 0,2-0,5 Massenanteile, Methylcellulose 0,1-0,3 Massenanteile, Verdicker 0,1-0,3 Massenanteile, 0,1-3,0 Massenanteile Releasemittel) und

Wasser.

**[0098]** Nach der Auftragung der bedruckbaren Glanzschicht wird diese mit einem Glättzylinder bei einer Oberflächentemperatur von 80-100 °C getrocknet und geglättet, wobei hier ein Wert von >300 Bekk/Sek nach DIN 53107:2016-05 (Titel: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Glätte nach Bekk) und ein Glanzwert von >40%, gemessen nach DIN 67530 bei einem spezifischen Messwinkel von 20° für die Glanzschicht gemessen wird. Das so gefertigte Papier wird auch als gussgestrichenes-Papier bezeichnet, dessen hochglänzender Strich (in der Regel einseitig) durch Kontakttrocknung an verchromtem, hochglanzpoliertem Metallzylinder, insbesondere Glättzylindern, erzielt wird. Unter dem eingesetzten Gussstreichverfahren ist die sogenannte „direkte Methode“ zu verstehen, das heißt ein Gussstreichverfahren, bei dem die mit egalisierten, aber noch nassen Strich versehene Warenbahn mit der beheizten Oberfläche eines Hochglanzzylinders in Kontakt gebracht wird.

**[0099]** Die Hergestellten beschichteten Substrate werden mit einem Heißkleber (TECHNOMELT DM 1010 der Firma Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf) zusammengeklebt, sodass ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial resultiert.

**[0100]** Das resultierende wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist einen auf der Glanzschicht ein eine Bekk-Glätte von 1100 Bekk/Sek nach DIN 53107:2016-05 (Titel: Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Glätte nach Bekk) und ein Glanzwert von 58 %, gemessen nach DIN 67530 bei einem spezifischen Messwinkel von 20° auf. Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ist weiß und zeichnet sich durch eine hohe Sensitivität aus. Beide Seiten des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials lassen sich sehr gut durch Offset-Druck bedrucken. Das Aufzeichnungsmaterial zeigt eine hohe Planlage d.h. eine geringe Rollneigung auf.

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- DE 102008041758 A1 [0008]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- DIN EN ISO 4625-1:2006-04 [0032]
- DIN 53107:2016-05 [0083, 0095, 0098, 0100]
- DIN 67530 [0098, 0100]

**Patentansprüche**

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial (1) umfassend die folgenden Schichten
  - a) eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (11),
  - b) eine erste Trägerschicht (12),
  - c) eine Klebeschicht (13),
  - d) eine zweite Trägerschicht (14) und
  - e) eine bedruckbare Glanzschicht (15), wobei die Schichten in der Reihenfolge a), b), c), d) und e) angeordnet sind.
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei die Klebstoffschicht (13) eine Schmelzklebstoffschicht ist.
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, wobei die Schmelzklebstoffschicht ein Polyamid, Polyolefinen, Polyethylen, amorphen Polyalphaolefinen, Ethylvinylacetat-Copolymeren, Polyester-Elastomeren, Polyurethan-Elastomeren, Copolyamid-Elastomeren oder Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren gebildet umfasst.
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, wobei die Schmelzklebstoffschicht ein Polyolefin umfasst, vorzugsweise ein amorphes Polyalphaolefin umfasst.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (11) einen Farbstoffvorläufer und einen Farbentwickler umfasst und der Farbentwickler bei Wärmeeinwirkung eine Farbbildung im Farbstoffvorläufer induzieren kann.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das erste Trägersubstrat (12) und/oder das zweite Trägersubstrat (14) ein Papier, synthetisches Papier, Karton, Pappe oder Kunststoffolie ist oder umfasst.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die bedruckbare Glanzschicht (15) einen Glanzwert von  $\geq 40\%$ , vorzugsweise  $\geq 45\%$ , besonders bevorzugt  $\geq 50\%$  aufweist, gemessen nach DIN 67530 bei einem spezifischen Messwinkel von  $20^\circ$ .
8. Produkte, vorzugsweise Eintrittskarten, TITO-Tickets (Ticket-in, Ticket-out), Flug-, Bahn-, Schiff- oder Bustickets, Glücksspielbelege, Parktickets, Etiketten, Kassenbons, Bankauszüge, Selbstklebeetiketten, medizinisches und/oder technisches Diagrammpapier, Faxpapier, Sicherheitspapier oder Barcode-Etiketten, umfassend ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial.
9. Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als Barcode-Etikett, selbstklebendes Ticket, selbstklebende Eintrittskarte, selbstklebenden Kaufbeleg, selbstklebendes Etikett, selbstklebende Eintrittskarte, Eintrittskarte, TITO-Ticket (Ticket-in, Ticket-out), Flug-, Bahn-, Schiff- oder Busticket, Glücksspielbeleg, Parkticket, Etikett, Kassenbon, Bankauszug, medizinisches und/oder technisches Diagrammpapier, Faxpapier oder Sicherheitspapier.
10. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, mindestens umfassend folgende Verfahrensschritte:
  - i. Bereitstellen oder Herstellen eines ersten Trägersubstrats (12), aufweisend eine erste Seite und eine der ersten Seite gegenüberliegende zweite Seite;
  - ii. Bereitstellen oder Herstellen einer ersten Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht;
  - iii. Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten ersten Beschichtungszusammensetzung auf die erste Seite des ersten Trägersubstrats (12);
  - iv. Trocknen der aufgetragenen ersten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (11);
  - v. Bereitstellen oder Herstellen eines zweiten Trägersubstrats (14), aufweisend eine erste Seite und eine der ersten Seite gegenüberliegende zweite Seite;
  - vi. Bereitstellen oder Herstellen einer zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer bedruckbaren Glanzschicht, umfassend mindestens ein Pigment und mindestens ein Bindemittel;
  - vii. Aufbringen der bereitgestellten oder hergestellten zweiten Beschichtungszusammensetzung auf die erste Seite des bereitgestellten oder hergestellten zweiten Trägersubstrats;

- viii. Trocknen der aufgetragenen zweiten Beschichtungszusammensetzung unter Ausbildung einer bedruckbaren Glanzschicht (15);
- ix. Bereitstellen oder Herstellen eines Klebstoffes;
- x. Kontaktieren des bereitgestellten oder hergestellten Klebstoffes mit der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (12) und/oder mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (14);
- xi. Fügen der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (12) mit der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (14), wobei zwischen der zweiten Seite des ersten Trägersubstrats (12) und der zweiten Seite des zweiten Trägersubstrats (14) der Klebstoff angeordnet ist;
- xii. Aushärten oder Aushärtenlassen des Klebstoffes.

Es folgt eine Seite Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

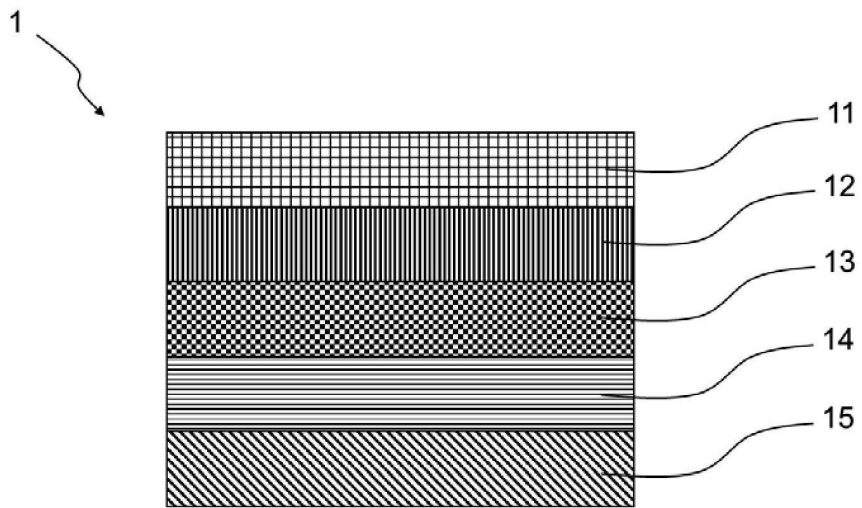


FIG. 1