



(11) **EP 3 109 059 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**28.12.2016 Patentblatt 2016/52**

(51) Int Cl.:  
**B41M 5/44<sup>(2006.01)</sup> B41M 5/323<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **15176526.0**

(22) Anmeldetag: **13.07.2015**

(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**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**MA**

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

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

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

(71) Anmelder: **Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH**  
**33699 Bielefeld (DE)**

(54) **WÄRMEEMPFLINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL**

(57) Vorgeschlagen wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial

- mit einem bahnförmigen Substrat (1), aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,

- mit einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3),

wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einen Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler enthält,

- mit einer vorderseitigen Oberfläche (6) des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, welche dehäsiv ausgebildet ist gegenüber Klebstoffschichten (7), die auftragbar sind auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1),

wobei das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zur Ausbildung seiner dehäsiven vorderseitigen Oberfläche (6)

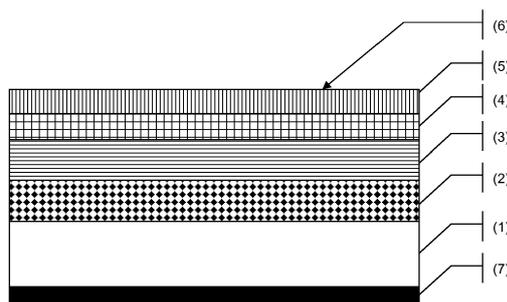
▪ eine oberhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) angeordnete mindestens ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5)

und

▪ eine zwischen der mindestens ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagung (5) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) ausgebildete Diffusionsschicht (4) aufweist

Im gleichen Maße wird ein Verfahren zur Herstellung eines solchen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials und Möglichkeiten seiner Verwendung vorgeschlagen.

Figur 1:



**EP 3 109 059 A1**

## Beschreibung

5 [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und einer vorderseitig auf dem bahnförmigen Substrat angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einem Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler enthält. Mit einem Farbstoffvorläufer reaktionsfähig zu sein bedeutet, im Sinne der vorliegenden Erfindung in all ihren hier vorgeschlagenen Ausführungsformen, dass dieser mindestens eine (Farb-)Entwickler bei ausreichender Zufuhr von externer Wärme mit diesem mindestens einem Farbstoffvorläufer unter Ausbildung eines visuell erkennbaren Druckbildes reagiert. Gattungsgemäß ist die Oberfläche des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials dehäsiv ausgebildet gegenüber Klebstoffschichten, die auftragbar sind auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats.

10 [0002] Wärmeempfindliche und auf die Zufuhr von externer Wärme farbbildend reagierende Aufzeichnungsmaterialien sind seit vielen Jahren bekannt und erfreuen sich einer im Grundsatz ungebrochenen Beliebtheit, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung für den Ticket und/oder Kaufbelege und/oder Eintrittskarten ausgebenden Geschäftsmann mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten, das sind Farbstoffvorläufer und mit ihnen bei der Zuführung von Wärme reagierende (Farb-)Entwickler - auch Farbakzeptoren genannt, bei einem derartigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die deshalb Toner- und Farbkartuschen-freien Thermodrucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr regelmäßig kontrolliert werden müssen, in großer Zahl aufgestellt werden.

20 [0003] Ausgesprochen beliebt sind in diesem Zusammenhang insbesondere solche wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, welche vorderseitig eine hinsichtlich ihrer funktionellen Bestandteile oben schon diskutierte Aufzeichnungsschicht aufweisen und rückseitig eine Klebstoffschicht, die es dem Benutzer ermöglicht, wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien als selbstklebende Tickets zu verwenden. So hat sich diese innovative Technologie in einem besonderen Maße im Einzelhandel - beispielsweise zur Auszeichnung von selbst auszuwiegenden Produkten - und auch im öffentlichen Personenverkehr - beispielsweise als Kofferaufkleber - weitgehend flächendeckend durchgesetzt.

25 [0004] Die rückseitigen Klebstoffschichten können bis zu ihrer Verwendung von einem separaten Releasepapier abgedeckt sein, wesentlich beliebter und auch praktischer in ihrer Handhabung sind jedoch solche Aufzeichnungsmaterialien, die vorderseitig Oberflächen aufweisen, die dehäsiv ausgebildet sind gegenüber den rückseitigen Klebstoffschichten. In diesem Fall werden die rückseitigen Klebstoffschichten bis zu ihrer Verwendung von den vorderseitig dehäsiv ausgebildeten Oberflächen der Aufzeichnungsmaterialien selbst, aufgewickelt als Rolle, wo jeweils Vorder- und Rückseite zusammenkommen, abgedeckt.

30 [0005] So erläutert die DE 44 25 737 A1 direkt in ihrem ersten Absatz, dass zur Herstellung sogenannter Trennpapiere mit dehäsiven Eigenschaften gegenüber Klebstoffschichten Papierbahnen mit einer Silikonschicht versehen werden können. Um eine dort unerwünschte Penetration des Silikonaufrags insbesondere von wässerigen und vor allem lösmittelfreien Silikonharzen in das Papier zu verhindern, wird eine Papierbahn zur späteren Beaufschlagung mit Silikonharzen vorgeschlagen, die mit einem Wasserglasaufstrich versehen ist. Der dieser Schrift zu entnehmende Vorschlag eines Wasserglasaufstrichs ist einerseits für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien ungeeignet, andererseits erkannten die diesseitigen Erfinder nach umfangreichen Untersuchungen, dass auch die möglichst effektive Vermeidung einer Silikonpenetration in eine unter der Silikonbeaufschlagung liegende Aufzeichnungsschicht für die Ausbildung selbstklebender wärmeempfindlicher Tickets nicht zielführend ist.

35 [0006] Auch mit dem Ziel, eine eher unerwünschte Penetration eines Silikonaufrags in ein Basispapier zu verhindern, schlägt die EP 2 239 368 A1 die Oberflächenbestreichung des Basispapiers mit anschließender Glättung auf eine Oberflächenrauigkeit < 100 nm vor. Auch diese Schrift betrifft nicht wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, auch diese Schrift orientiert sich mit dem Ziel einer möglichst effektiven Vermeidung einer Silikonpenetration in eine Zielrichtung konträr zu den Vorstellungen der hier vorgeschlagenen Erfindung.

40 [0007] Gegenstand der EP 0 780 241 B1 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Oberfläche mechanisch besonders stabil gegenüber verschiedenen Druckverfahren ist sowie Vorteile hinsichtlich Wasser- und Lichtbeständigkeit und Vergrauung aufweist. Ein dort vorgeschlagenes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial weist eine Schutzschicht auf, die ein UV-härtendes Harz und ein Copolymerharz, umfassend eine Silikonkomponente als copolymerisierende Komponente aufweist. Von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für selbstklebende Tickets ist in dieser Schrift nicht die Rede, auch wenn es sich dafür als geeignet herausstellte.

45 [0008] In diesem Sinne schlägt dann die EP 1 637 339 B1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Substrat, wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht und Schutzschicht vor, bei dem die Schutzschicht neben Bindemittelharz, Füllstoff und Vernetzungsmittel insbesondere ein Trennmittel aufweist. Dieses Trennmittel wird als kugelförmige Silikonverbindung mit spezieller Formel eingeführt. Nachteilig an diesem bekannten Vorschlag ist die aufwendige und teure Herstellung mit Substrat, Aufzeichnungsschicht und abschließender Schutzschicht, wobei die Schutzschicht wegen ihrer Füllstoff- und Bindemittelbestandteile zu allem Überfluss auch noch die dynamische und statische Empfindlichkeit des bekannten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegenüber zugeführter externer Wärme zur

Ausbildung eines visuell erkennbaren Druckbildes verringert.

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

**[0010]** Zur Lösung der Aufgabe wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen

- mit einem bahnförmigen Substrat (1), aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- mit einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3), wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einen Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler enthält,
- mit einer vorderseitigen Oberfläche (6) des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, welche dehäsiv ausgebildet ist gegenüber Klebstoffschichten (7), die auftragbar sind auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1),

wobei das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet ist, dass das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zur Ausbildung seiner dehäsiven vorderseitigen Oberfläche (6)

- eine oberhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) angeordnete mindestens ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5) und
- eine zwischen der mindestens ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagung (5) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) ausgebildete Diffusionsschicht (4) aufweist.

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

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

**[0013]** Ein derartiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird hergestellt mit einem Verfahren, wobei das Verfahren mindestens die Verfahrensschritte enthält:

- Ausbilden eines bahnförmigen Substrats (1), aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- optional:
  - Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens Hohlkörperpigmente umfasst,
  - Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht (2),
  - Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung,
- Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung

## EP 3 109 059 A1

mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einen Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler umfasst,

- Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3),
- Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung,
- Vorbereiten einer dritten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese dritte Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Trennmittel umfasst,
- Aufbringen der vorbereiteten dritten Beschichtungszusammensetzung,
- Ausbildung einer Diffusionsschicht (4) durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens des Trennmittels aus der aufgetragenen dritten Beschichtungszusammensetzung in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3),
- Vernetzen der dritten Beschichtungszusammensetzung mittels energiereicher Strahlung zur Ausbildung der ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5),
- optional:
  - Vorbereiten einer vierten Beschichtungszusammensetzung,
  - Aufbringen der vorbereiteten vierten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1) angeordnete Klebstoffschicht (7),
  - Trocknen bzw. Vernetzen der vierten Beschichtungszusammensetzung.

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

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

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

konkomponente handelt, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist.

**[0016]** Nach Auftragung der dritten Beschichtungszusammensetzung auf die fertig ausgebildete wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) diffundiert ein Teil der dritten Beschichtungszusammensetzung in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3), wobei ein Anteil von bevorzugten 5 bis 50 Gew.-% der Gesamtheit der Trennmittel der dritten Beschichtungszusammensetzung, ganz besonders bevorzugt ein Anteil von 8 bis 32 Gew.-%, in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) eindiffundiert. Durch Trocknung bzw. bei einer Strahlungsvernetzenden dritten Beschichtungszusammensetzung durch Bestrahlung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials einschließlich der aufgetragenen dritten Beschichtungszusammensetzung mit energiereicher Strahlung wird aus der dritten Beschichtungszusammensetzung dann die ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5) fertig ausgebildet, deren Verankerung mit der unter ihr gelegenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) durch den in die Aufzeichnungsschicht eindiffundierten Teil der dritten Beschichtungszusammensetzung gewährleistet wird. Der obere Bereich der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) mit dem eindiffundierten Teil der dritten Beschichtungszusammensetzung bildet durch die oben benannte Trocknung bzw. Vernetzung dann die Diffusionsschicht (4) aus.

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

**[0018]** Zur Beeinflussung der Menge des eindiffundierten Teils der dritten Beschichtungszusammensetzung in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) kommt den Bindemitteln und Pigmenten, die in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) bevorzugt eingebunden werden, eine wichtige Rolle zu. Zum einen hat es sich herausgestellt, dass es sehr hilfreich und somit bevorzugt ist, wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein bevorzugt anorganisches Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

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

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

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

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

- Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

- Polyvinylalkohol
- Styrol-Butadien-Latex
- 5 - Styrol-Acrylat-Latex
- Stärke.

10 **[0022]** Es ist bevorzugt wenn das als Bindemittel eingesetzte Polyvinylalkohol einen Verseifungsgrad von mehr als 99 Mol.-% und eine nach DIN 53015 an einer wässrigen Lösung mit 4 Masse-% bei 20 °C gemessene Viskosität von mehr als 7 mPas, vorzugsweise mehr als 12 mPas, besonders bevorzugt mehr als 15 mPas aufweist. Insbesondere bevorzugt handelt es sich um ein Polyvinylalkohol (PVA) 15-99 oder ein entsprechendes PVA mit höherem Verseifungsgrad und/oder höherer Viskosität als PVA 15-99.

15 **[0023]** In einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Bindemittel um vernetzendes (selbst- oder fremdvernetzendes) und/oder modifiziertes Polyvinylalkohol, wobei das modifizierte Polyvinylalkohol vorzugsweise diacetonmodifiziertes Polyvinylalkohol, silanolgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol oder carboxylgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol ist, vorzugsweise diacetonmodifiziertes Polyvinylalkohol oder silanolgruppenmodifiziertes Polyvinylalkohol ist.

20 **[0024]** Insbesondere wenn als Bindemittel ein nicht selbstvernetzender Polyvinylalkohol eingesetzt wird, ist es in einer bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein Vernetzungshilfsmittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd, allein oder in Abmischung untereinander.

25 **[0025]** Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt Ethylen-Vinylacetat-Copolymer als alleiniges Bindemittel oder in Verbindung mit Polyvinylalkohol als besonders bevorzugte Bindemittel, das, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3), in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) eingebunden ist.

30 **[0026]** Das vorgeschlagene Verfahren sieht das Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) vor, wobei sich hierfür in einem besonderen Maße die Benutzung von Behälterwaagen zur genauen Zuführung und Dosierung von Schüttkomponenten und flüssigen Komponenten anbieten.

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

- 35
- 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol,
  - N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff,
  - Diisopropyldiphenol,
  - 40 - 4,4-Sulfonyldiphenol und
  - N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid,

45 von denen in einen ganz besonderen Maße

- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff

und

- 50
- N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid

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

55 **[0028]** Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als Farbstoffvorläufer in der zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) bevorzugt solche auf, die ausge-

sucht sind aus der Liste, umfassend:

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

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

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

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

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

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

**[0034]** Neben den organischer Hohlkörperpigmenten und gegebenenfalls auch anorganischen Pigmenten enthält die Zwischenschicht (2) mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar. Im Rahmen von Versuchen mit verschiedenen organischen und anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Verhältnis innerhalb der Zwischenschicht zwischen 3:7 und 1:9, jeweils bezogen auf Gew.-%, eine besonders geeignete Ausführungsform vorliegt.

**[0035]** Bevorzugt wird die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht (2) mittels eines egalisierenden Streichverfahrens aufgebracht, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Streichmesser- und (Roll-)Raketstreichwerk. Gerade bei der Verwendung eines dieser genannten Streichverfahren kann die Zwischenschicht (2) einen positiven Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die aufzubrin-

gende Menge für die zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) reduziert. Die anschließende Trocknung der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht (2) geschieht üblicherweise durch Zufuhr von Wärme, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus Heißluft-Schwebetrockner und Kontaktrockner. Für die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht (2) hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m<sup>2</sup> und noch besser zwischen 7 und 12 g/m<sup>2</sup> bewährt.

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

**[0037]** Auch wenn nicht auf Papier als bahnförmiges Substrat (1) beschränkt, ist Papier und hier speziell ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier das Substrat, das sich am Markt auch mit Blick auf die gute Umweltverträglichkeit wegen der guten Recyclingfähigkeit durchgesetzt hat und das im Sinne der Erfindung bevorzugt ist. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandeltes Streichrohpapier zu verstehen. Für die Erfindung sind im gleichen Maße Folien beispielsweise aus Polypropylen, Polyolefin und mit Polyolefin beschichtete Papiere als bahnförmiges Substrat (1) möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

**[0038]** Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (GewichtsTeilen) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. In den Ausführungen zu den organischen Pigmenten der pigmenthaltigen Zwischenschicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "lutro"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

**[0039]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als selbstklebendes Ticket, selbstklebende Eintrittskarte, selbstklebenden Kaufbeleg, selbstklebendes Etikett oder selbstklebende Eintrittskarten.

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

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

Beispiel 1:

**[0042]** Als bahnförmiges Substrat wird auf einer Langsieb-Papiermaschine aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholz Zellstoffen unter Zugabe von, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt (atro) der der Papiermaschine zugeführten Pulpe, 0,8 Gew.-% AKD-Leim als Masseleimung sowie weiterer üblicher Beischlagstoffe ein Trägerpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 64 g/m<sup>2</sup> hergestellt.

**[0043]** Auf der Vorderseite wird eine kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel und neben weiteren Hilfsmitteln Stärke als Cobinder aufweisende Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m<sup>2</sup> unter Nutzung eines Streichmessers aufgebracht.

**[0044]** Auf diese pigmentierte Zwischenschicht wird mittels Rollraket-Streicheinrichtung eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 2,5 g/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 Gew.-% (atro), bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht		
Farbstoffvorläufer	3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran (ODB-2)	9
(Farb-)Entwickler	N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff (Pergafast® 201 (BASF))	20
Sensibilisator	Benzyl 2-naphthyl ether (BNE)	16
Bindemittel	Polyvinylalkohol-co-ethylen Copolymer (EVOH)	15
Cobinder	Acrylat-Copolymere	10
	Methylcellulose	2

## EP 3 109 059 A1

(fortgesetzt)

Angaben in Gew.-% (atro), bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht		
Pigment	Talk (plättchenförmig mit einem Aspektverhältnis von 25)	16
		88

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

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

**[0047]** Das hergestellte bahnförmige Substrat mit Zwischenschicht und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht wird vorderseitig (auf die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht) mittels Rasterwalzen-Auftragswerk mit einem radikalisch härtenden Standard-UV-Silikonsystem beschichtet. Das dazu verwendete lösungsmittelfreie EvonikStandard-Silikonsystem enthält eine in Tabelle 2 wiedergegebene Rezeptur. Der Silikonantrag beträgt dabei ca. 1,2 g/m<sup>2</sup>.

Tabelle 2:

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

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

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

Beispiel 2:

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

Tabelle 3:

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

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

Beispiel 3:

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

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

Schicht von der wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht löst oder dass Rückstände der Klebstoffschicht auf der ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagungs-Schicht verbleiben.

Beispiel 4:

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

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

Begriffsliste:

**[0056]**

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

## Patentansprüche

### 1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial,

- mit einem bahnförmigen Substrat (1), aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
- mit einer vorderseitig des bahnförmigen Substrats (1) angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3),  
wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einen Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler enthält,
- mit einer vorderseitigen Oberfläche (6) des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, welche dehäsiv ausgebildet ist gegenüber Klebstoffschichten (7), die auftragbar sind auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1),

**dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zur Ausbildung seiner dehäsiven vorderseitigen Oberfläche (6)

- eine oberhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) angeordnete mindestens ein Trennmittel aufweisende Beaufschlagung (5)

und

- eine zwischen der mindestens ein Trennmittel aufweisenden Beaufschlagung (5) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) ausgebildete Diffusionsschicht (4)

aufweist.

### 2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionsschicht (4) ausgebildet ist durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens des Trennmittels aus der Beaufschlagung (5) in den zur Beaufschlagung (5) hin orientierten oberen Bereich der vor der Auftragung der Beaufschlagung (5) aufgetragenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3).

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beaufschlagung (5) als das mindestens eine Trennmittel eine Silikonkomponente enthält.
- 5 4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beaufschlagung (5) UV-vernitzend ausgebildet ist.
- 10 5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine auf der Rückseite des bahnförmigen Substrats (1) angeordnete Klebstoffschicht (7) aufweist.
- 15 6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine zwischen dem bahnförmigen Substrat (1) und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3) positionierte Hohlkörperpigmente aufweisende Zwischenschicht (2) aufweist.
- 20 7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen (Farb-)Entwickler enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- 25 - 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]-Phenol,  
 - N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff,  
 - Diisopropyldiphenol,  
 - 4,4-Sulfonyldiphenol,  
 - N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid.
- 30 8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens einen (Farb-)Entwickler enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- 35 - N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff,  
 - N-[2-(3-Phenylureido)phenyl]benzensulfonamid.
- 40 9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) als Farbstoffvorläufer 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilino-fluoran enthält.
- 45 10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein hydrophiles Bindemittel enthält.
- 50 11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) als Bindemittel mindestens eine Komponente enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- 55 - Ethylen-Vinylacetat-Copolymer  
 - Polyvinylalkohol  
 - Styrol-Butadien-Latex  
 - Styrol-Acrylat-Latex  
 - Stärke.
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- Kaolinit  
 - Magnesiumsilikathydrat (Talk)  
 - Aluminiumhydroxid  
 - Kalziumkarbonat  
 - Siliziumdioxid (Kieselsäure).

13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht (3) mindestens ein plättchenförmiges Pigment enthält.

5 14. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 1 bis 13, wobei das Verfahren mindestens die Verfahrensschritte enthält:

- Ausbilden eines bahnförmigen Substrats (1), aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,

- optional:

10       ▪ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens Hohlkörperpigmente umfasst,

      ▪ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Hohlkörperpigmente aufweisenden Zwischenschicht (2),

15       ▪ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung,

- Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese zweite Beschichtungszusammensetzung mindestens einen Farbstoffvorläufer und mindestens einen mit diesem mindestens einen Farbstoffvorläufer reaktionsfähigen (Farb-)Entwickler umfasst,

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

- Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung,

- Vorbereiten einer dritten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese dritte Beschichtungszusammensetzung mindestens ein Trennmittel umfasst,

25 - Aufbringen der vorbereiteten dritten Beschichtungszusammensetzung,

- Ausbildung einer Diffusionsschicht (4) durch flächiges Eindiffundieren von Teilen mindestens des Trennmittels aus der aufgetragenen dritten Beschichtungszusammensetzung in den oberen Bereich der ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht (3),

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

- optional:

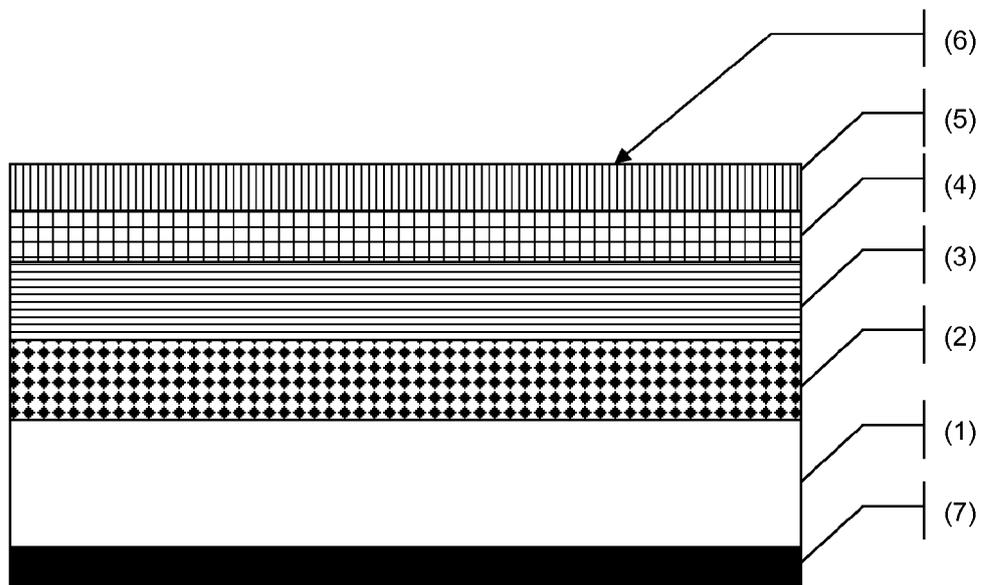
      ▪ Vorbereiten einer vierten Beschichtungszusammensetzung,

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

      ▪ Trocknen bzw. Vernetzen der vierten Beschichtungszusammensetzung.

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

Figur 1:





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 15 17 6526

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2013/069581 A1 (RICOH CO LTD [JP]; IKEDA TOSHIAKI [JP]; KUGA YUTAKA [JP]; KUGOH TOMOYU) 16. Mai 2013 (2013-05-16) * Seite 25, Zeile 1 - Zeile 15 * * Seite 29, Zeile 16 - Seite 32, Zeile 3 * * Seite 45, Zeile 21 - Seite 50, Zeile 4 * -----	1-15	INV. B41M5/44  ADD. B41M5/323
A	DE 198 06 433 A1 (STORA SPEZIALPAPIERE GMBH [DE]) 19. August 1999 (1999-08-19) * das ganze Dokument * -----	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>19. November 2015</b>	Prüfer <b>Pulver, Michael</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 15 17 6526

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-11-2015

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	WO 2013069581 A1	16-05-2013	AU 2012336896 A1	20-02-2014
			CN 103782334 A	07-05-2014
			EP 2724334 A1	30-04-2014
			KR 20140063705 A	27-05-2014
			US 2014234558 A1	21-08-2014
			WO 2013069581 A1	16-05-2013
20	DE 19806433 A1	19-08-1999	AT 217583 T	15-06-2002
			DE 19806433 A1	19-08-1999
			EP 1056602 A1	06-12-2000
			ES 2177266 T3	01-12-2002
			JP 2002503573 A	05-02-2002
			NO 20000768 A	24-03-2000
25			US 6623852 B1	23-09-2003
			WO 9942298 A1	26-08-1999
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

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