



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.08.2015 Patentblatt 2015/35

(51) Int Cl.:
B41M 5/333 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14156227.2**

(22) Anmeldetag: **21.02.2014**

(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

- **Neukirch, Matthias**
24943 Flensburg (DE)
- **Becerra Siabato, Diana Valentina**
24937 Flensburg (DE)

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

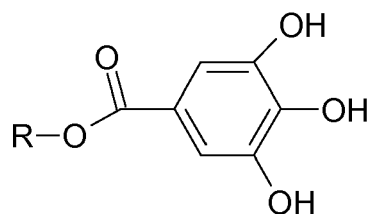
(74) Vertreter: **Hiller, Volker**
Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH
Werk Flensburg
Husumer Strasse 12
24941 Flensburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Stork, Dr., Gerhard**
24943 Flensburg (DE)

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer neuartigen Farbakzeptor-Kombination**

(57) Vorgeschlagen wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite
☐ mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats,
dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens bestehend
- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

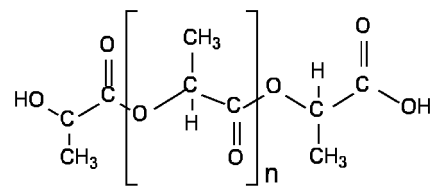
Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3)

Formel (3):



$n = 4 - 50$

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft zunächst ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem bahnförmigen Substrat und mindestens einer wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, ausgebildet auf mindestens einer der beiden

Seiten des bahnförmigen Substrats, wobei diese wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht erfindungsgemäß eine neuartige Farbakzeptor-Kombination enthält.

[0002] Wärmeempfindliche und auf die externe Zufuhr von 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 Kaufbeleg ausgebenden Geschäftsmann mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten, das sind Farbstoffvorläufer und mit ihnen bei Zuführung von Wärme reagierende Farbakzeptoren - auch (Farb-)Entwickler genannt, bei einem derartigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsverfahren in dem Aufzeichnungsmaterial selbst stecken, können die Toner- und Farbkartuschen-freien Thermodrucker, die in ihrer Funktion von niemandem mehr regelmäßig kontrolliert werden müssen, in großer Zahl aufgestellt werden. So hat sich diese innovative Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr und im Einzelhandel weitgehend flächendeckend durchgesetzt.

[0003] In der zurückliegenden näheren Vergangenheit sind jedoch vermehrt Bedenken gegen die Umweltverträglichkeit bestimmter Farbakzeptoren aufgekommen, die zwar einerseits keineswegs naturwissenschaftlich begründet sind, andererseits jedoch von der Industrie und insbesondere vom Handel nicht außer Acht gelassen werden können. So sind insbesondere

- Bisphenol-A, das ist 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan, und
- Bisphenol-S, das ist 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,

enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien in der Kritik, was in erster Linie zu einem verstärkten Einsatz von

- Pergafast® 201, das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff, der Firma BASF Corporation, und
- D8, das ist 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,

führte. In Berücksichtigung dieser in kürzester Zeit völlig veränderten Marktlage erkannten die Erfinder die Notwendigkeit nach weiteren wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, bei denen einerseits der Farbakzeptor innerhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht möglichst vollständig biologisch abbaubar und die Umwelt nicht belastend ist und die andererseits wirtschaftlich zumindest noch vertretbar hergestellt werden können, denn schließlich müssen auch die besten Produkte für den Auftraggeber und/oder für den Endverbraucher bezahlbar bleiben.

[0004] Als nächstkommender Stand der Technik gilt aus Sicht der Erfinder die EP 2 574 645 A1, welche wie der vorliegende Vorschlag auch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Substrat und einer darauf ausgebildeten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit einem Farbstoffvorläufer und einem Farbakzeptor vorschlägt, wobei letzterer ein Molekül aus einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Polymilchsäure enthält oder durch dieses Molekül gebildet ist. Der Offenbarung dieser Schrift ist gleichsam zu entnehmen, dass ein wie oben beschriebener Farbakzeptor gegebenenfalls zu kombinieren ist mit anderen Farbakzeptoren, die dann ausgesucht sind, aus der Liste, umfassend:

- Bisphenol-A, das ist 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)-Propan,
- Bisphenol-S, das ist 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
- Pergafast® 201, das ist N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff, der Firma BASF Corporation,
- D8, das ist 4-[(4-(1-methylethoxy)phenyl)sulfonyl]phenol,

jedoch wird eine solche Kombinationsmöglichkeit mit Bezug auf Bisphenol-A und Bisphenol-S in der Praxis weniger eine Rolle spielen, weil ja das Marktinteresse nach wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gerade in eine Richtung zielt, bei denen die Farbakzeptoren in einem besonderen Maße umweltfreundlich sind. Der ansonsten sehr aussagekräftigen Schrift ist keinerlei Anregung hinsichtlich der Kombination von Farbakzeptoren auf der Basis von Oligomeren der Polymilchsäure mit weiteren Farbakzeptoren jenseits der oben aufgelisteten Komponenten zu entnehmen.

[0005] Aus der US 2005 282,704 A1 ist der Hinweis auf die mögliche Verwendung von Copolymeren der Polymilchsäure als Energieabsorber in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien zu entnehmen. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 22 53 772 A1 schlägt schließlich einen Aufzeichnungsbogen mit einer Farentwicklerschicht vor, die neben einem sauren Polymer ein Metallsalz oder eine organische Carbonsäure, beispielsweise eine aliphatische Carbonsäure, hier unter anderem genannt die 2-Hydroxy-2,4-dimethylpentansäure, enthält.

[0006] Die US 2004 / 258,857 A1 schlägt schließlich ein nicht reaktives Aufzeichnungsmaterial vor, dessen elastisches Substrat Polymilchsäure enthält. Aus der US 2005 / 112,302 A1 wiederum ist ein Tintenstrahlaufzeichnungselement bekannt, dessen eine Tinten-durchlässige Beschichtung ein Polymilchsäure basierendes Material enthält.

[0007] Die Lösung der vorstehend genannten Aufgabe geschieht unter Berücksichtigung und Würdigung des zuvor wiedergegebenen Standes der Technik mittels eines diesseits vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, umfassend

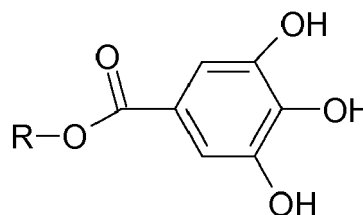
☐ ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite

☐ mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats,

dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens bestehend

- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

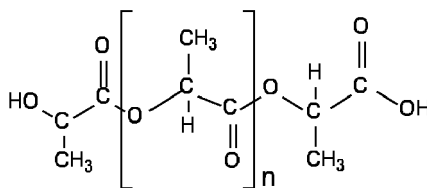
Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3)

Formel (3):



$n = 4 - 50$

[0008] Bevorzugt ist das R in Formel (1) eine Alkylgruppe umfassend 1 bis 25 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatome. Bekannt und im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ganz besonders bevorzugt ist eine solche Farbakzeptor-Verbindung unter dem Namen Gallussäurestearylester oder auch Stearyl-gallat. Verbindungen der Formel (1) sind Substanzen, die aufgebaut sind aus in der Natur vorkommenden Stoffen und die insbesondere als Antioxidanzien in Lebensmitteln eingesetzt werden, wozu beispielsweise Ethylgallat (E 313), Propylgallat (E 310), Octylgallat (E 311) und Dodecylgallat (E 312) zur Verwendung unter anderem in Backwaren, Margarine, Marzipan, Nougat, Trockensuppen und Chips zählen.

[0009] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geschieht die Lösung der zugrundeliegenden Aufgabe mittels eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, umfassend

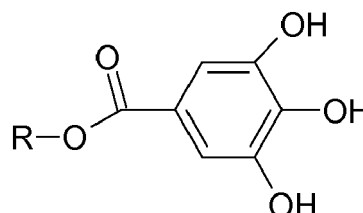
☐ ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite

□ mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats,

dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens bestehend

- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

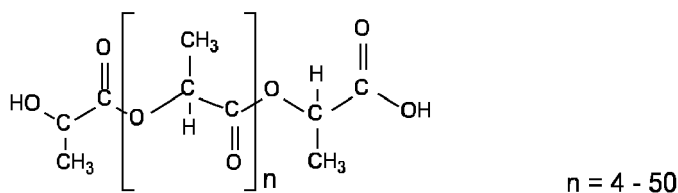
Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

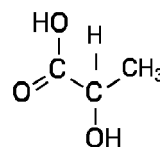
- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3).

Formel (3):

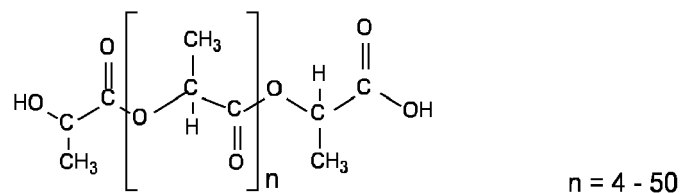


[0010] Zum weiteren Verständnis der vorliegenden Erfindung sei zunächst ausgeführt, dass Milchsäure darstellbar ist entsprechend Formel (2)

Formel (2):



[0011] Polymilchsäure zeichnet sich dadurch aus, dass sie ein vollständig biologisch abbaubarer Kunststoff als spezifische Ausführungsform des Polyesters ist, was insbesondere gilt, wenn es sich bei der Polymilchsäure um eine Verbindung aus rechtsdrehenden Milchsäuren (L+Milchsäure) handelt, was im Sinne der vorliegenden Erfindung als ganz besonders bevorzugt gilt. Da Polymilchsäure jeweils eine nicht nutzbare Hydroxylgruppe und auch nur eine mit den Farbstoffvorläufern als reaktiv anzusehende Carboxylgruppe an den beiden Enden der langen Polymermoleküle enthält, stellt es eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar, wenn Oligomere der Milchsäure als Sekundär-Farbakzeptor oder als Teil des Sekundär-Farbakzeptors eingesetzt werden. Dabei sind die Oligomere der Milchsäure darstellbar entsprechend Formel (3):

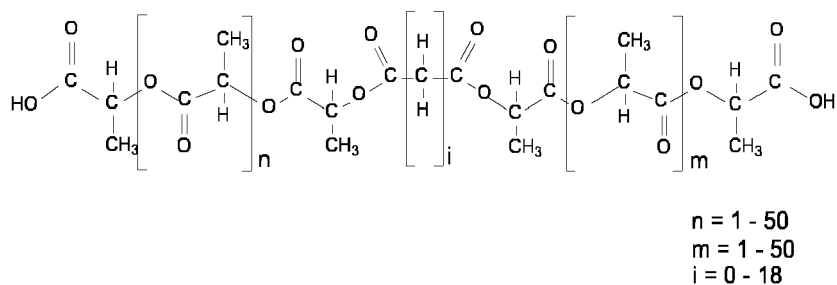
Formel (3):

[0012] Nach intensiven dieser Erfindung zugrundeliegenden Untersuchungen erkannten die Erfinder nun, dass es besonders vorteilhaft ist, die Anzahl der nutzbaren Carboxylgruppen zu erhöhen, indem die Oligomere der Milchsäure n-fach um eine n-wertige Säure gruppiert werden, was - wie vorstehend ausgeführt - als ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung anzusehen ist.

[0013] Als Beispiele für die innerhalb dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsform bevorzugten zweiwertigen Säuren gelten Säuren, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, Tetradecandisäure, Hexadecandisäure.

[0014] Darstellbar ist ein solches Molekül dann entsprechend Formel (4):

Formel (4):

[0015] Weitere Beispiele für eine zweiwertige Säure sind solche Säuren, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

Maleinsäure, Fumarsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure.

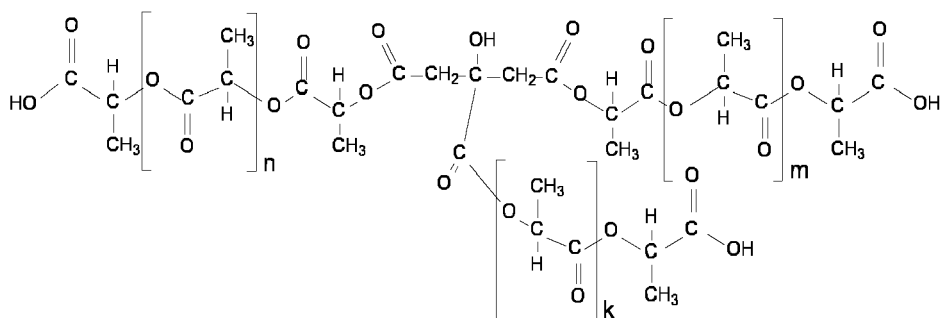
[0016] Ganz besonders bevorzugtes Beispiel für eine im Sinne der vorliegenden Erfindung sehr gut zu nutzende zweiwertige Säure ist die Oxalsäure, was zu einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Oxalsäuremolekül und zwei Oligomeren der Milchsäure führt. Ein solches Molekül gilt als ganz besonders bevorzugtes Beispiel für einen erfindungsgemäßen Sekundär-Farbakzeptor, welcher in der Lage ist, zusammen mit einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1), insbesondere und ganz besonders bevorzugt zusammen mit einem Gallussäurestearylester und mit einem Farbstoffvorläufer unter Ausbildung einer visuell erkennbaren Farbe zu reagieren. Neben einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1) und einem Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Oxalsäuremolekül und zwei Oligomeren der Milchsäure sind als weiterer Bestandteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch zusätzliche, dann beispielsweise klassische Farbakzeptoren, wie sie auch in Absatz [0003] erwähnt werden, möglich.

[0017] Im Sinne der vorliegenden Erfindung gilt es ferner als ganz besonders bevorzugt, die Oligomere der Milchsäure dreifach um eine dreiwertige Säure zu gruppieren, wozu sich insbesondere die Zitronensäure anbietet, was zu einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der Milchsäure führt. Ein solches Molekül gilt als ganz besonders bevorzugtes Beispiel für einen erfindungsgemäßen Sekundär-Farbakzeptor, welcher in der Lage ist, zusammen mit einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1), insbesondere und ganz besonders bevorzugt zusammen mit einem Gallussäurestearylester und mit einem Farbstoffvorläufer unter Ausbildung einer visuell erkennbaren Farbe zu reagieren. Neben einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1) und einem Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der

Milchsäure sind als weiterer Bestandteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch zusätzliche, dann beispielsweise klassische Farbakzeptoren, wie sie auch in Absatz [0003] erwähnt werden, möglich.

[0018] Darstellbar ist ein Molekül aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der Milchsäure entsprechend Formel (5):

Formel (5):

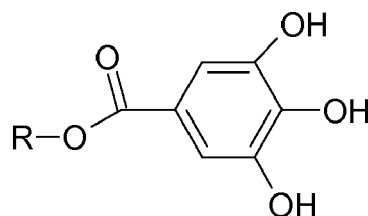


$$\begin{aligned} n &= 1 - 50 \\ m &= 1 - 50 \\ k &= 1 - 50 \end{aligned}$$

[0019] Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vorstellbar, die als Farbakzeptor eine Kombination enthält

- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus einem ersten Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsäure
- und aus mindestens einem zweiten Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus einer m-wertigen Säure und aus m-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsäure

mit der Bedingung $m \neq n$. In einem solchen bevorzugten Fall können rheologische Faktoren der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und deren Empfindlichkeit gegenüber der farbauslösenden Wärme gezielt eingestellt werden. Eine solche Ausführungsform der Erfindung mit mindestens zwei, stofflich verschiedenen Sekundär-Farbakzeptoren gilt gleichsam als eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung. Auch hier ist es vorstellbar, dass neben einer Farbakzeptor-Verbindung entsprechend der Formel (1) und den beiden Sekundär-Farbakzeptoren gemäß obiger Ausführungen als weiterer Bestandteil der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch zusätzliche, dann beispielsweise klassische Farbakzeptoren, wie sie auch in Absatz [0003] erwähnt werden, eingesetzt werden.

[0020] Die hier vorgeschlagene Kombination aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1) und aus Sekundär-Farbakzeptoren auf der Basis von Oligomeren der Milchsäure entsprechend Formel (3) in allen hier vorstehend erläuterten und insbesondere in allen bevorzugt dargestellten Ausführungsformen ermöglicht ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, bei dem einerseits die Gesamtheit der Farbakzeptorkomponente innerhalb der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weitestgehend vollständig biologisch abbaubar und die Umwelt nicht belastend ist und das andererseits wirtschaftlich auch vertretbar hergestellt werden kann. Während die Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1) eine vollständig überzeugende dynamische Druckdichte des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gewährleistet, dabei jedoch den Nachteil einer erkennbaren und in vielen Fällen nicht akzeptablen Vergilbung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials mit sich bringt, verhindern die Sekundär-Farbakzeptoren auf der Basis von Oligomeren der Milchsäure entsprechend Formel (3) diese Vergilbung überraschend weitestgehend, so dass ein vorschlaggemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial komplett sowohl hinsichtlich seiner Wärmeempfindlichkeit wie auch hinsichtlich seiner Farbart-Stabilität zu überzeugen weiß. In zahlreichen dieser Schrift zugrunde liegenden Untersuchungsreihen stellte es sich heraus, dass ein auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis von

Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1) zu Sekundär-Farbakzeptoren, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3) zunächst durchaus in einem bevorzugten Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1,25, besser in einem Bereich von 3,25 : 1 bis 1 : 1,25 einzustellen ist. Optimal zur Erzielung der besten Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der dynamischen Druckdichte und einer Farbart-Stabilität ohne übermäßige Vergilbung des vorgeschlagenen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials auch und insbesondere in feuchter Umgebung gilt ein ganz besonders bevorzugter Bereich von 3,25 : 1 bis 1 : 1 und noch besser in einem Bereich von 2,5 : 1 bis 1,25 : 1.

[0021] Das hier vorgeschlagene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial weist als mögliche Farbstoffvorläufer in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bevorzugt mindestens eine Substanz aus, die ausgesucht ist aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran. Ganz besonders bevorzugt ist dabei 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran - auch bekannt als ODB-2.

[0022] Zur Gewährleistung einer überzeugenden dynamischen Druckdichte weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eine Menge an Farbstoffvorläufer auf Fluoranbasis, insbesondere an 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran auf, die in einem Bereich von 0,25 g/m² bis 0,7 g/m² liegt. Gleichzeitig gilt es als ganz besonders bevorzugt, wenn unabhängig davon und noch besser gleichzeitig dazu ein auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis von

Farbstoffvorläufer auf Fluoranbasis zu den Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1)

in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5

und noch besser in einem Bereich von 1 : 1,55 bis 1 : 2

eingestellt ist.

[0023] Allein schon aus Umweltgesichtsgründen aber auch technologisch durch die vorliegende Erfindung ermöglicht, kann das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial auf Sensibilisatoren vollständig verzichten, was im Sinne der vorliegenden Erfindung als bevorzugt und folgerichtig angesehen wird. Sollen trotzdem Sensibilisatoren, welche zur Erhöhung der thermischen Ansprechempfindlichkeit enthalten sein können, eingesetzt werden, bieten sich in einem solchen Fall insbesondere Sensibilisatoren an wie beispielsweise: 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-p-cresol, Benzyl-p-benzyloxy-benzoat, Methylolstearamid, Stearinsäureamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzylloxalat, Benzyl-naphthylether, Dimethylterephthalat und Diphenylsulfon.

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

20 Gew.-% in die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht eingebunden sind.

[0025] Zur Verbesserung der Gleiteigenschaften an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs.

[0026] Weitere Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind gemäß einer bevorzugten Ausführungsform neben

- der Farbakzeptorkombination,
- mindestens einem Farbstoffvorläufer,
- einem Bindemittel

ein oder mehrere Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente und ganz besonders bevorzugt ein oder mehrere Pigmente, ausgesucht aus der Liste, umfassend Kaolin und Aluminium(hydr)oxid, wobei hier insbesondere Kaolin als besonders geeignet angesehen wird. Weniger geeignet, jedoch nicht ausgeschlossen im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sind

- in erster Linie Kalziumkarbonat, das die Wirkung des Sekundär-Farbakzeptors zur Farbort-Stabilisierung schwächt, und
- auch Silizium(di)oxid, das mitunter Ablagerungen an den Thermo-Druckköpfen begründen kann, ansonsten aber durchaus gute Restergebnisse generierte. Mit entsprechenden Maßnahmen kann deshalb auch Silizium(di)oxid zum Kreis der besser geeigneten Pigmente aufrücken.

[0027] Hinsichtlich der Menge an Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gilt ein auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogener Bereich von 8 bis 18 Gew.-% (atro) als besonders geeignet, der nach unten eingeengt wird durch die zunehmende Gefahr möglicher Thermo-Druckkopf-Ablagerungen und nach oben durch eine zunehmende Reduzierung der Empfindlichkeit gegenüber der Druckbild bewirkenden Wärme der Thermo-Druckköpfe.

[0028] Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bieten sich insbesondere Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste an. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht liegt dabei bevorzugt zwischen 2 und 6 g/m² und noch besser zwischen 2,2 und 4,8 g/m².

[0029] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine pigmenthaltige Zwischenschicht auf, welche zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist.

[0030] Als Pigmente der Zwischenschicht bieten sich sowohl organische Hohlraum-Pigmente wie auch anorganische Pigmente an, letztere bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, umfassend natürliches wie kalziniertes Kaolin, Siliziumoxid und hier besonders Bentonit, Kalziumkarbonat sowie Aluminiumhydroxid und hier besonders Böhmit. Eine solche Zwischenschicht kann zum einen einen positiven Beitrag zur Egalisierung der zu beschichtenden Oberfläche leisten, womit sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Streichfarbe für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht reduziert. Aus diesem Grund bieten sich zum Auftrag der pigmenthaltigen Zwischenschicht egalisierende Streichwerke an, wie beispielsweise Walzenstreichwerke, Streichmesser- und (Roll-)Raketstreichwerke. Zum anderen können die Pigmente dieser Zwischenschicht die durch Hitzeeinwirkung verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Schriftbildausbildung aufnehmen und begünstigen so eine sichere und schnelle Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung. Die flächenbezogene Masse der pigmenthaltigen Zwischenschicht liegt bevorzugt zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 11 g/m².

[0031] Auch wenn nicht auf Papier als Substrat 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 Substrat möglich, ohne dass eine solche Ausführung ausschließenden Charakter aufweist.

[0032] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene

Gewichtsteile. In den Ausführungen zu den organischen Pigmenten der pigmenthaltigen Zwischenschicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem "luto"-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

[0033] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden erfindungsgemäßen Beispiele und der Vergleichsbeispiele weiter verdeutlicht:

[0034] Zur Ausbildung einer Papierbahn als bahnförmiges Substrat sowohl für erfindungsgemäße wie für vergleichende wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien wird in einer Mischbütte eine Papierpulpe aus Eukalyptuszellstoff und anderen Zellstofffasern mit Füllstoffen und Wasser angesetzt. Weitere hinzu zugebende Bestandteile der Pulpe sind Harzleim zur Masseleimung mit einer Menge von 0,6 Gew.-% (atro), bezogen auf Gesamtgewicht der Pulpe, sowie weitere übliche Zuschlagstoffe, wie beispielsweise Pigmente und/oder optische Aufheller. Nach Fertigstellung der Pulpe wird diese anschließend einer Langsieb-Papiermaschine zugeführt, wo sie zu einer Papierbahn mit einer flächenbezogenen Masse von 69 g/m² verarbeitet wird.

[0035] Nach einer leichten Kalandrierung wird die Papierbahn einem in die Papiermaschine integrierten Rollraketstreichwerk zugeführt, wo auf sie frontseitig eine pigmentierte Zwischenschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m² aufgetragen wird. Dabei weist die dazu benutzte Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Zwischenschicht

- ☐ eine Pigmentmischung aus Hohlkörperpigment und kalziniertem Kaolin,
- ☐ Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel,
- ☐ Stärke als Cobinder

und weitere Hilfsmittel auf.

[0036] Die Papierbahn wird noch innerhalb der Papiermaschine mittels Heizstrahler und im Kontakt mit heißen Walzen getrocknet, hier in einem Mehrwalzenglättwerk geglättet und anschließend als Halbfertigpapiertambour aufgerollt.

[0037] Der derart hergestellte Halbfertigpapiertambour wird einer Streichmaschine zugeführt, wo die kontinuierlich wieder abgerollte Papierbahn einer Rollraket-Streicheinrichtung zugeführt wird, wo das Aufbringen von vorbereiteten Beschichtungszusammensetzungen jeweils zur Ausbildung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten jeweils mit einer flächenbezogenen Masse von 4,2 g/m² auf die zuvor aufgebrachte und bereits getrocknete pigmentierte Zwischenschicht geschieht. Als Komponenten für die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht benutzte Beschichtungszusammensetzung werden benutzt:

Funktion	Komponente	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 2
		Menge in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, Gew.-% (atro)				
Farbbildner	3-dibutyl-amino-6-methyl-7-Anilinofluoran	19,7	16,0	16,0	16,0	19,2
Farbakzeptor	Gallussäurestearylester	31,4	25,5	25,5	25,5	-
Sekundär-Farbakzeptor	zentrales Oxalsäuremolekül und zwei Oligomere der Milchsäure	-	14,6	14,6	14,6	30,5
Bindemittel	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Pigment	Kaolin	12,3	-	-	12,3	12,3
	Aluminiumhydroxid	-	-	12,3	-	-
	Kalziumkarbonat	-	12,3	-	-	-
Hilfsmittel	Gleitmittel (Zinkstearat), Wachse, Vernetzer	...	...	...	...	...
Dynamische Druckdichte [ODU]	...	1,24	1,05	1,1	1,19	0,78
Differenz der b*-Komponente im L*a*b*-Farbraum	...	+ 6,8	+ 5,7	+ 4,2	+ 3,9	+ 0,8

[0038] Die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird anschließend mittels Heißluft-Schwebetrockner und im Kontakt mit heißen Walzen getrocknet und in einem Mehrwalzenglättwerk geglättet. Schließlich erfolgt die Aufrollung der nunmehr fertiggestellten erfindungsgemäßen und vergleichenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

[0039] Zur Begutachtung der derart fertiggestellten erfindungsgemäßen und vergleichenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien werden jeweils Proben als kleinere Papierstreifen genommen und zur weiteren Prüfung bereitgelegt.

[0040] Zur messtechnischen Erfassung der dynamischen Druckdichte in ODU (= Optical Density Units, gemäß DIN 16536-1, Ausgabe Mai 1997) wird jeweils ein schwarz/weiß kariert-gestalteter Thermoprobeausdruck mit einem Gerät der Type Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 11,7 mJ/mm² zum Einsatz kommt. Die Druckdichte selbst der schwarz gefärbten Flächen werden mit dem Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U gemessen (Fa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Schweiz), wobei für jeden Messwert die dynamischen Druckdichten an drei Stellen gemessen und aus den drei Einzelwerten das arithmetische Mittel gebildet wird. Die so gewonnen Werte sind der vorletzten Reihe der Tabelle 1 zu entnehmen; sie zeigen eine noch gute dynamische Druckdichte bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 und einen unübersehbaren, jedoch noch nicht restlos geklärten zusätzlichen Effekt der Pigmente: während bei der Verwendung von Kalziumkarbonat die dynamische Druckdichte auf ein durchaus noch akzeptables Maß einbricht, ist bei der Verwendung von Kaolin die dynamische Druckdichte sehr gut. Bei Entfall des Gallussäurestearylestere als Vertreter der Farbakzeptor(-Verbindungen) gemäß Formel (1) in Vergleichsbeispiel 2 sinkt die dynamische Druckdichte inakzeptabel ein, bei Entfall des Sekundär-Farbakzeptors in Vergleichsbeispiel 1 steigt die dynamische Druckdichte deutlich an.

[0041] Bei der Betrachtung der Farborte der bereits hinsichtlich der dynamischen Druckdichte untersuchten Thermoprobeausdrucke kommt als Messgerät das Elrepho 3000 (Lichtart D 65/10) zum Einsatz, die Thermoprobeausdrucke wurden zweimal bemessen, einmal vor und einmal nach einer sieben-tägigen Lagerung bei 40°C und 95% Luftfeuchtigkeit. Von Interesse ist dabei die Veränderungen des Farborts, der bei Betrachtung der Einzelwerte des L*a*b*-Far-

braums (lt. Definition in der DIN EN ISO 11664-4) insofern gut zu erkennen ist, weil der L*-Wert eher die Helligkeit eines Messortes, der a*-Wert seine rot/grün-Orientierung und der b*-Wert seine blau/gelb-Orientierung widerspiegelt. Die Differenzwerte hinsichtlich der b*-Komponenten der L*a*b*-Werte sind der letzten Reihe der Tabelle 1 zu entnehmen. Sie zeigen eine inakzeptable Vergilbung bei den Thermoprobeausdrucken des Vergleichsbeispiels 1, hier fehlt der Effekt des Sekundär-Farbakzeptors, das Vergleichsbeispiel 2 weist praktisch keine Vergilbung auf, hier fehlt der Gallussäurestearylester als Vertreter der Farbakzeptor(-Verbindungen) gemäß Formel (1). Bei den erfindungsgemäßen Beispielen sieht man den negativen Einfluss von Kalziumkarbonat - die Proben vergilben noch recht intensiv, Aluminiumhydroxid ist als Pigment schon sehr gut geeignet, Kaolin in diesem Zusammenhang hervorragend.

[0042] Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Beispiele die Erwartungen vollends bestätigen und die Vorteile eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials wie diesseits beansprucht belegen.

Patentansprüche

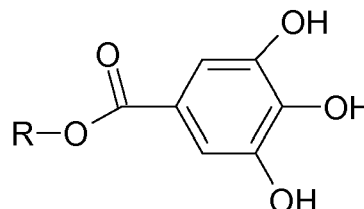
1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend

- ☐ ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine ihr gegenüberliegende Rückseite
- ☐ mindestens eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer der beiden Seiten des bahnförmigen Substrats,

dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

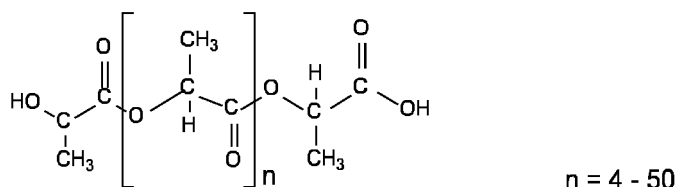
Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3)

Formel (3):

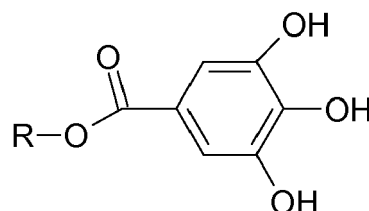


2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das R in Formel (1) eine Alkylgruppe ist, umfassend 1 bis 25 Kohlenstoffatome.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

- aus einer, zwei, drei oder mehr als drei Farbakzeptor(-Verbindungen) der Formel (1)

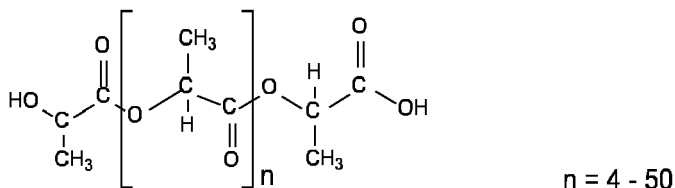
Formel (1):



mit R ist eine Alkylgruppe,

- und aus mindestens einem Sekundär-Farbakzeptor, enthaltend ein Molekül oder gebildet aus einem Molekül aus einer n-wertigen Säure und aus n-fach um diese Säure gruppierte Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3).

Formel (3):



4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

- aus Gallussäurestearylester

- und aus einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Oxalsäuremolekül und zwei Oligomeren der Milchsäure.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbakzeptor eine Kombination enthält, mindestens

- aus Gallussäurestearylester

- und aus einem Molekül als Sekundär-Farbakzeptor aus einem zentralen Zitronensäuremolekül und drei Oligomeren der Milchsäure.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% (atro) bezogenes Verhältnis von Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1) zu Sekundär-Farbakzeptoren, enthaltend Oligomere der Milchsäure entsprechend Formel (3) in einem Bereich von 3,25 : 1 bis 1 : 1 liegt.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,**

dass die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Farbstoffvorläufer mindestens eine Substanz aufweist, die ausgesucht ist aus der Liste, umfassend: 3-diethylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-dibutylamino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-Anilinofluoran.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% (atro) bezogene Verhältnis von Farbstoffvorläufer auf Fluoranbasis zu den Farbakzeptor-Verbindungen entsprechend der Formel (1) in einem Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 liegt.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht als Bindemittel eine Substanz enthält, ausgesucht aus die Liste, umfassend: Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer oder eine Kombination aus Polyvinylalkohol und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht neben

- der Farbakzeptorkombination,
- mindestens einem Farbstoffvorläufer,
- einem Bindemittel

zusätzlich ein Pigment enthält.

11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein Pigment ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend Kaolin und Aluminium(hydr)oxid.

12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 10 und 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Menge an Pigment in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht in einem Bereich von 8 bis 18 Gew.-% (atro) liegt.

13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ferner eine pigmenthaltige Zwischenschicht aufweist, welche zwischen Substrat und wärmeempfindlicher Aufzeichnungsschicht angeordnet ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 15 6227

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)
A,D	EP 2 574 645 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE [DE]) 3. April 2013 (2013-04-03) * Absatz [0001]; Ansprüche 1-12 * * Absatz [0004] - Absatz [0016] * -----	1-13	INV. B41M5/333
A,D	US 2004/258857 A1 (DAGAN SANDRA J [US] ET AL) 23. Dezember 2004 (2004-12-23) * Absatz [0001]; Ansprüche 1, 9-14 * * Absatz [0024] * * Absatz [0057] - Absatz [0058] * -----	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. Juni 2014	Prüfer Bacon, Alan
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 : mündliche 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 14 15 6227

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.

12-06-2014

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2574645	A1	03-04-2013	EP 2574645 A1	03-04-2013
			WO 2013045164 A1	04-04-2013

US 2004258857	A1	23-12-2004	KEINE	

15

20

25

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

- EP 2574645 A1 [0004]
- US 2005282704 A1 [0005]
- DE 2253772 A1 [0005]
- US 2004258857 A1 [0006]
- US 2005112302 A1 [0006]