

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
28. März 2013 (28.03.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/041302 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
B41M 5/50 (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/065775
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
12. August 2012 (12.08.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 114 129.8
23. September 2011 (23.09.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH [DE/DE]; Niedernholz 23, 33699 Bielefeld (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** STORK, Gerhard [DE/DE]; Kreuzkoppel 21 a, 24943 Flensburg (DE).
- (74) **Anwalt:** HILLER, Volker; Husumer Straße 12, 24941 Flensburg (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

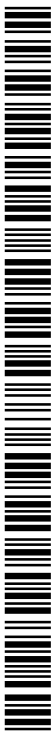
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** RECORDING MATERIAL FOR OFFSET PRINTING

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

(57) **Abstract:** A recording material for offset printing is proposed, having a substrate in web form, featuring a facing side and a reverse opposite the facing side; having at least one recording layer on at least one side of the substrate; having at least one coating layer that fully masks the recording layer; the new recording material is characterized in that the at least one coating layer that fully masks the recording layer has a mass per unit area of between 0.05 and 0.8 g/m². In fact the mass per unit area is preferably within a range of 0.15 and 0.35 g/m². Furthermore, a method is proposed for producing a recording material of this kind for offset printing.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Aufzeichnungsmaterial zur Offset-Bedruckung wird vorgeschlagen. -mit einem bahnförmigen Substrat, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite, -mit mindestens einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats, -mit mindestens einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht, wobei das neue Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet wird, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,05 und 0,8 g/m² aufweist. Bevorzugt liegt die flächenbezogene Masse sogar nur innerhalb eines Bereichs von 0,15 und 0,35 g/m². Ferner wird gleichsam ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials zur Offset-Bedruckung vorgeschlagen.



WO 2013/041302 A1

Aufzeichnungsmaterial zur Offset-Bedruckung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial, geeignet zur Offset-Bedruckung auch mit höheren Druckgeschwindigkeiten, das insbesondere nicht über Prozess- wie Rohstoffkostenintensive Schutzschichten auf mindestens einer darunter ausgebildeten Aufzeichnungsschicht verfügt. Insbesondere zielt die vorliegende Erfindung auf Aufzeichnungsmaterialien mit mindestens einer wärme- und/oder druckempfindlichen Aufzeichnungsschicht und/oder mit einer Tintenstrahlempfangsschicht als jeweilige Aufzeichnungsschicht. Die Erfindung zielt im gleichen Maße auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials, geeignet zur Offset-Bedruckung auch mit höheren Druckgeschwindigkeiten

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

- Eine solche Schutzschicht gewährleistet zum einen höhere Beständigkeiten gegenüber organischen Lösungsmitteln, Weichmachern, gegebenenfalls Photoinitiatoren, wie sie bei der Bedruckung mit UV-vernetzenden Druckfarben zum Einsatz kommen, Ölen und Fetten: wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien mit derartigen Schutzschichten gelten teilweise als ausgesprochen bewährt und sind Gegenstand unter anderem der **EP 1 333 991**, der **EP 1 663 662** und auch weiterer Patentschriften, bei denen die Schutzschicht nicht zentraler Gegenstand der Erfindungsidee zu sein hat. Die Gewährleistung hervorzuhebender Chemikalienbeständigkeiten von auszubildenden Schutzschichten auf einer gegebenen wärme- und/oder druckempfindlichen Aufzeichnungsschicht ist jedoch nicht Gegenstand der hier vorliegenden Erfindung. Eine derartige Beständigkeit muss bei den hier zum Tragen kommenden Aufzeichnungsmaterialien entweder nicht notwendig oder aus der gegebenen Aufzeichnungsschicht heraus gegeben sein.
- Eine solche Schutzschicht gewährleistet zum anderen auch die notwendige Schichtversiegelung, damit die bei einer möglichen Bedruckung mittels Offset zu nutzenden Aufzeichnungsmaterialien den beim Druckvorgang auftretenden Zug- und Rupfkräfte, die ein Herausreißen einzelner Partikel, insbesondere einzelner Pigmentteilchen bewirken können, standhalten können.

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

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

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

wobei das neue Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet wird, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,05 und 0,8 g/m² aufweist. Bevorzugt liegt die flä-

chenbezogene Masse sogar nur innerhalb eines Bereichs von 0,08 und 0,5 g/m² bzw. noch weiter begrenzt innerhalb eines Bereichs von 0,15 und 0,35 g/m².

[0005] Die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht und genauso die Streichschicht selbst umfasst hauptsächlich Bindemittel, das bevorzugt ausgesucht ist aus der Liste, umfassend Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH), Carboxylgruppen-, Silanol-, oder Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol sowie nicht modifizierter Polyvinylalkohol, wobei die zuvor als bevorzugt aufgezählten Bindemittel im Rahmen einer ersten besonders bevorzugten Ausführungsvariante allein, im Rahmen einer zweiten besonders bevorzugten Ausführungsvariante in Abmischung untereinander oder im Rahmen einer dritten Ausführungsvariante in Abmischung mit anderen Bindemitteln in der Streichschicht eingebunden sein sollen.

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

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

[0008] Grundsätzlich ist es möglich, in die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht und genauso in die Streichschicht selbst Pigmente, insbesondere anorganische Pigmente einzubinden, doch stellt es eine eindeutig favorisierte Ausführungsform dar, wenn die-

se Streichschicht pigmentfrei bleibt. Hingegen sind mögliche weitere Inhaltsstoffe der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht und genauso der Streichschicht selbst: optische Aufheller, gegebenenfalls Entschäumer und Fließverbesserer bei einer möglichen Aufbringung der Streichschicht mittels Vorhangbeschichter.

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

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

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

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

zum Einsatz kommt.

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

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

- Trocknen der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht,
- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,
- Trocknen und/oder Vernetzen der die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,

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

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

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

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

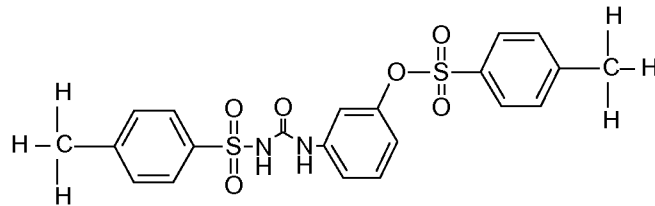
[0016] Allgemein ist als möglicher Farbakzeptor insbesondere mindestens eine der Substanzen bevorzugt, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

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

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

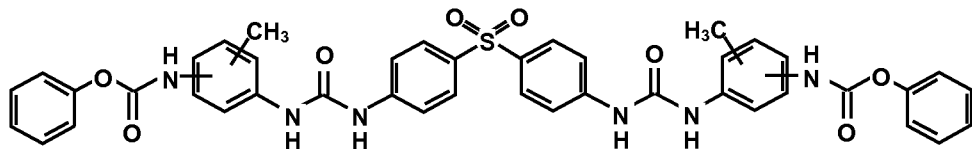
[0017] Das wegen seiner Beständigkeiten gegenüber organischen Lösungsmitteln ganz besonders bevorzugte N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff ist auch bekannt als Pergafast® 201 der Firma BASF Corporation und ist darstellbar als folgende Formel (1), wobei in manchen Darstellungen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

Formel (1)



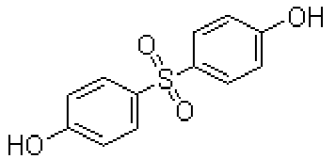
[0018] Insbesondere wegen seines hohen Preises gilt es als ganz besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung, den möglicherweise als Farbakzeptor eingesetzten N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff in der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen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

Formel (2):



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

Formel (3):



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

3-diethylamino-6-methyl-7-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.

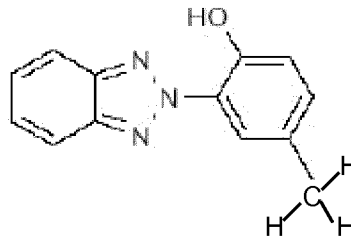
[0021] Es ist möglich, dass die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht mehr als einen Farbstoffvorläufer aufweist, dann bevorzugt jeweils ausgesucht aus den im obigen Absatz aufgelisteten Farbstoffvorläufern.

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

zeichnungsschicht eingebunden. Von den drei genannten Sensibilisatoren gilt Dimethylsulfon als ganz besonders bevorzugt.

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

Formel (4):



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

[0025] Zur Verbesserung der Gleiteigenschaften an einem Thermokopf und zur Vermeidung einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht weiterhin Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat, Kalziumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der Aufzeichnungsschicht sind gegebenenfalls beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Kalziumkar-

bonat, wobei hier insbesondere Kalziumkarbonat, das bevorzugt in einer Menge von 0 bis 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsschicht, in die Aufzeichnungsschicht eingebunden sein soll, als bevorzugt gilt.

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

- wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
- druckempfindliche Aufzeichnungsschicht,
- Tintenstrahlempfangsschicht

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

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

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

(a.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats

und

(b.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht

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

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

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

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

[0030] Die zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht bevorzugt eingesetzten Streichaggregate sind insbesondere egalisierende Streichaggregate, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Streichmesser- oder (Roll-)Rakelstreichwerk. Gerade bei einem Verfahren unter Verwendung eines dieser genannten Streichverfahren kann eine solche pigmentierte Zwischenschicht einen positiven Bei-

trag zur Egalisierung der Substratoberfläche leisten, womit sich die Menge an aufzubringender Masse einer meist teuren Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht reduziert. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht geschieht erneut und hier üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontaktrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Für die flächenbezogene Masse der pigmentierten Zwischenschicht hat sich ein bevorzugter Bereich zwischen 5 und 20 g/m² und noch besser zwischen 7 und 12 g/m² bewährt.

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

[0032] Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der pigmentierten Zwischenschicht mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar.

[0033] Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) beziehen sich jeweils auf das „atro“-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. In den Ausführungen zu den organischen Pigmenten der pigmenthaltigen Zwischenschicht sind die diesbezüglichen Zahlenangaben berechnet aus dem „lutro“-Gewicht, d.h. lufttrockene Gewichtsteile, abzüglich des Gewichtsanteils von Wasser um und im Inneren der Pigmente in ihrer Lieferform.

Patentansprüche

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

dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,05 und 0,8 g/m² aufweist.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,15 und 0,35 g/m² aufweist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Streichschicht mindestens ein Bindemittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
 - Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH),
 - Carboxylgruppen-, Silanol-, oder Diaceton-modifizierter Polyvinylalkohol,
 - nicht modifizierter Polyvinylalkohol,allein oder in Abmischung untereinander.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Streichschicht mindestens ein Vernetzungshilfsmittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

Borsäure, Polyamin, Epoxyharz, Dialdehyd, Formaldehydoligomere, Epiochlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid, Dimethylhamstoff, Melaminformaldehyd,

allein oder in Abmischung untereinander.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckende Streichschicht pigmentfrei ist.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats eine Aufzeichnungsschicht ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
 - wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
 - druckempfindliche Aufzeichnungsschicht,
 - Tintenstrahlempfangsschicht.
7. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials zur Offset-Bedruckung, wobei das Verfahren mindestens die Aufzeichnungsschritte aufweist:
 - Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite und eine der Vorderseite gegenüberliegende Rückseite,
 - Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats,
 - Trocknen der Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht,
 - Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,
 - Trocknen und/oder Vernetzen der die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht eine flächenbezogene Masse zwischen 0,05 und 0,8 g/m² aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verfahren die mindestens zwei zusätzlichen Verfahrensschritte umfasst:

- Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer zwischen Substrat und Aufzeichnungsschicht angeordneten pigmentierten Zwischenschicht,
 - Trocknen der pigmentierten Zwischenschicht,
- wobei diese mindestens zwei zusätzlichen Verfahrensschritte vor den Verfahrensschritt „Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats“ einzuschließen sind.
9. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mindestens eine Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats eine Aufzeichnungsschicht ist, ausgesucht aus der Liste, umfassend:
- wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht,
 - druckempfindliche Aufzeichnungsschicht,
 - Tintenstrahlempfangsschicht.
10. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der Aufzeichnungsschicht mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter und Luftbürste.
11. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Vorhangbeschichter und Luftbürste.
12. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass
- (a.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer Aufzeichnungsschicht auf mindestens einer Seite des Substrats

und

(b.) das Aufbringen einer vorbereiteten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer die Aufzeichnungsschicht vollflächig abdeckenden Streichschicht

im Rahmen genau eines Maschinendurchlaufs geschieht.

13. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das bahnförmige Substrat Papier ist

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/065775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B41M5/50
 ADD. B41M5/52

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 58 095 A1 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD [JP]) 29 June 2000 (2000-06-29) page 3, line 12 - page 10, line 6 -----	1-13
X	EP 1 333 991 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE]) 13 August 2003 (2003-08-13) cited in the application paragraph [0009] - paragraph [0031] -----	1,2,6-9, 13
A	EP 2 033 801 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE]) 11 March 2009 (2009-03-11) paragraph [0009] - paragraph [0035] paragraph [0043] - paragraph [0049] -----	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 October 2012	Date of mailing of the international search report 24/10/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Patosuo, Susanna
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/065775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19958095	A1	29-06-2000	DE 19958095 A1
			JP 2000318319 A

EP 1333991	A1	13-08-2003	AT 273800 T
			CN 1474751 A
			DE 10051294 C1
			EP 1333991 A1
			ES 2227302 T3
			JP 2004526586 A
			US 2006154819 A1
			US 2008081764 A1
			WO 0232688 A1

EP 2033801	A1	11-03-2009	AT 458621 T
			EP 2033801 A1
			ES 2339167 T3
			WO 2009033589 A1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065775

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B41M5/50 ADD. B41M5/52		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B41M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 58 095 A1 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD [JP]) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 3, Zeile 12 - Seite 10, Zeile 6 -----	1-13
X	EP 1 333 991 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE]) 13. August 2003 (2003-08-13) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0009] - Absatz [0031] -----	1,2,6-9, 13
A	EP 2 033 801 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBU [DE]) 11. März 2009 (2009-03-11) Absatz [0009] - Absatz [0035] Absatz [0043] - Absatz [0049] -----	1-13
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. Oktober 2012		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/10/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Patosuo, Susanna

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/065775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19958095	A1	29-06-2000	DE 19958095 A1 29-06-2000
			JP 2000318319 A 21-11-2000

EP 1333991	A1	13-08-2003	AT 273800 T 15-09-2004
			CN 1474751 A 11-02-2004
			DE 10051294 C1 18-04-2002
			EP 1333991 A1 13-08-2003
			ES 2227302 T3 01-04-2005
			JP 2004526586 A 02-09-2004
			US 2006154819 A1 13-07-2006
			US 2008081764 A1 03-04-2008
			WO 0232688 A1 25-04-2002

EP 2033801	A1	11-03-2009	AT 458621 T 15-03-2010
			EP 2033801 A1 11-03-2009
			ES 2339167 T3 17-05-2010
			WO 2009033589 A1 19-03-2009
