

WO 2016/150428 A1

**(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**

29. September 2016 (29.09.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/150428 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B41M 5/333 (2006.01) B41M 5/337 (2006.01)
B41M 5/327 (2006.01)*

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2016/100101

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. März 2016 (07.03.2016)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 104 306.8 23. März 2015 (23.03.2015) DE

(71) Anmelder: PAPIERFABRIK AUGUST KOEHLER SE
[DE/DE]; Hauptstraße 2, 77704 Oberkirch (DE).

(72) Erfinder: HORN, Michael; Mozartstraße 14, 77645
Offenburg (DE).

(74) Anwalt: HELD, Stephan; Meissner Bolte Patentanwälte
Rechtsanwälte Partnerschaft mbB, Widenmayerstraße 47,
80538 München (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

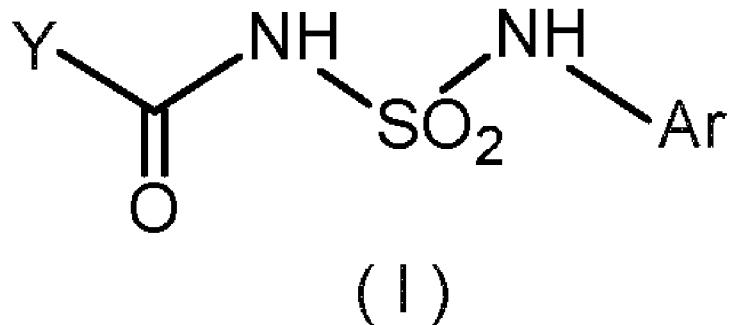
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(54) Bezeichnung : WÄRMEEMPINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL



(57) Abstract: The invention relates to a heat-sensitive recording material, comprising a supporting substrate and a heat-sensitive color-forming layer, which contains at least one color former and at least one phenol-free color developer, characterized in that the at least one color developer is a compound of formula (I), wherein Ar is an aryl residue, a heteroaryl residue, or a benzyl residue and Y is an aryl residue, a heteroaryl residue, a benzyl residue, an aryloxy residue, a heteroaryloxy residue, a benzyloxy residue, an arylamino residue, a heteroaryl amino residue, or a benzylamino residue. The invention further relates to a method for producing said heat-sensitive recording material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Trägersubstrat sowie eine mindestens einen Farbbildner und mindestens einen phenolfreien Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche farbbildende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Farbentwickler eine Verbindung der Formel (I) ist, wobei Ar ein Aryl-Rest, ein Heteroaryl-Rest oder ein Benzyl-Rest und Y ein Aryl-Rest, ein Heteroaryl-Rest, ein Benzyl-Rest, ein Aryloxy-Rest, ein Heteroaryloxy-Rest, ein Benzyloxy-Rest, ein Arylamino-Rest, ein Heteroaryl amino-Rest oder ein Benzylamino-Rest ist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

WÄRMEEMPINDLICHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL

Beschreibung

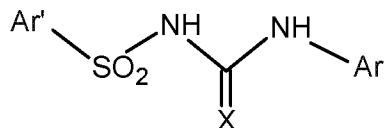
Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Trägersubstrat sowie eine mindestens einen Farbbildner und mindestens einen phenolfreien Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche farbbildende Schicht, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie die Verwendung des im wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial enthaltenen phenolfreien Farbentwicklers.

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien für die thermodirekt Druckanwendung, die eine auf einem Trägersubstrat aufgebrachte wärmeempfindliche farbbildende Schicht (Thermoreaktionsschicht) aufweisen, sind seit langem bekannt. In der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht liegen üblicherweise ein Farbbildner und ein Farbentwickler vor, die unter Wärmeeinwirkung miteinander reagieren und so zu einer Farbentwicklung führen. Ebenfalls bekannt sind wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, die in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht einen nicht-phenolischen Farbentwickler enthalten. Diese wurden entwickelt, um die Beständigkeit des Schriftbildes zu verbessern, insbesondere auch dann, wenn das bedruckte wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial über längere Zeit gelagert wird oder mit hydrophoben Stoffen, wie weichmacherhaltigen Materialien oder Ölen, in Kontakt kommt. Insbesondere vor dem Hintergrund der öffentlichen Diskussionen über das toxische Potenzial von (bis)phenolischen Chemikalien ist das Interesse an nicht-phenolischen Farbentwicklern stark angestiegen. Hierbei war es Ziel, die Nachteile der phenolischen Farbentwickler zu vermeiden, allerdings sollten die Leistungseigen-

schaften, die mit phenolischen Farbentwicklern erzielt werden können, zumindest beibehalten werden.

Die EP 0 620 122 B1 offenbart nicht-phenolische Farbentwickler aus der Klasse der aromatischen Sulfonyl-Harnstoffe. Mit diesen können wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien erhalten werden, die sich durch eine hohe Bildbeständigkeit auszeichnen. Ferner weisen die auf diesen Farbentwicklern basierenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eine brauchbare thermische Empfindlichkeit bei guter Oberflächenweise auf, so dass es bei entsprechender Gestaltung der Rezeptur der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht vergleichsweise leicht möglich ist, hohe Druckdichten unter Verwendung von handelsüblichen Thermodruckern zu erzeugen. In der Praxis hat sich vor allem N,N'-[methylenebis(4,1-phenyleneiminocarbonyl)]bis[4-methyl-benzenesulfonamide] (B-TUM) durchgesetzt.

Die WO 00/35679 A1 offenbart aromatische und heteroaromatische Sulfonyl(thio)harnstoffverbindungen ($X=S$ oder O) und/oder Sulfonyl-Guanidine ($X=NH$) der Formel



wobei Ar durch eine zweiwertige Linkergruppe an weitere aromatische Gruppen geknüpft ist. Ein in der Praxis verbreiteter nicht-phenolischer Entwickler aus dieser Klasse, 4-Methyl-N-[[[3-[(4-methylphenyl)sulfonyl]oxy]phenyl]amino]carbonyl]-benzolsulfonamid (Handelsname Pergafast 201®, BASF) zeichnet sich durch die Ausgewogenheit der anwendungstechnischen Eigenschaften der mit diesem Entwicklerstoff hergestellten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien aus. Insbesondere besitzen diese eine gute dynamische Ansprechempfindlichkeit und eine hohe Beständigkeit des Ausdrucks gegenüber hydrophoben Stoffen.

Des Weiteren werden in der WO 2014/080615 A1 Entwicklerstoffe mit Harnstoff- und Sulfonamid-Substrukturen offenbart, welche neben einer guten dynamischen Sensitivität und Hintergrundweise eine für viele Anwendungen ausreichende Stabilität des Farbkomplexes gewährleisten können.

Allen nicht-phenolischen Entwicklerstoffen des Standes der Technik gemeinsam ist eine höhere strukturelle Komplexität der Moleküle im Vergleich zu den (bis)phenolischen Entwicklerstoffen. Dies erfordert in der Regel eine mehrstufige Synthese bei der

Herstellung und die Notwendigkeit der Verwendung einer größeren Anzahl von häufig teuren Rohstoffen. Alle diese Faktoren wirken sich negativ auf die Herstellungskosten und den Preis solcher Stoffe aus und verhindern den Einsatz solcher Materialien auf breiter Basis.

Es gibt daher einen zunehmenden Bedarf an kostengünstig herstellbaren, nicht-phenolischen Farbentwicklern mit ausgewogenem Leistungsprofil. Die Farbentwickler des Standes der Technik können gleichzeitig beide Anforderungen nicht erfüllen.

Hinsichtlich des Haltbarkeitsaspektes wird bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vornehmlich auf folgende Gesichtspunkte Wert gelegt:

- a) Die Beständigkeit des unbedruckten ("weißen") wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bei längerfristiger Lagerung und/oder bei verschärften klimatischen Bedingungen, insbesondere hinsichtlich der Beibehaltung der spezifizierten Werte der dynamischen Ansprechempfindlichkeit und der Weiße, und
- b) die Beständigkeit des durch den thermischen Druck generierten Schriftbildes, welches insbesondere der (auch längerfristigen) Einwirkung von Temperatur, Luftsauerstoff, Licht, Feuchte, hydrophoben Agenzien etc. standhalten soll (Archivierungsfähigkeit).

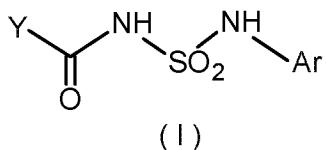
Während die unter a) genannten Anforderungen die Beständigkeit bzw. Konstanz der Zusammensetzung der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht, insbesondere die chemische Beständigkeit der farbbildenden Komponenten, auch bei längerfristiger Lagerung und unter verschärften klimatischen Bedingungen, betreffen, zielen die unter b) genannten Anforderungen auf die Stabilität des sich während des Druckprozesses in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht ausbildenden Farbkomplexes ab.

Die vorstehend erwähnten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit Farbentwicklern auf Basis von Sulfonyl-Harnstoffen erfüllen zwar die unter b) genannten Anforderungen, zeigen jedoch Schwächen hinsichtlich der unter a) aufgeführten Anforderungen. Die Sulfonyl-Harnstoffe sind nämlich chemisch instabil, insbesondere bei Anwesenheit von Wasser. Diese Zersetzungseigenschaft der Sulfonyl-Harnstoffe über einen weiten pH-Bereich ist bekannt und gut dokumentiert (A.K. Sarmah, J. Sabadie, J. Agric. Food Chem., 50, 6253 (2002)).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die vorstehend geschilderten Nachteile des Standes der Technik zu beheben. Insbesondere besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, welches kostengünstig aus leicht zugänglichen Rohstoffen und zum Teil durch einstufige Synthesen herstellbare, nicht-phenolischen Farbentwickler verwendet. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial soll ein ausgewogenes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil zeigen und mindestens die Leistungen der auf bekannten nicht-phenolischen Farbentwicklern, insbesondere auf Sulfonyl-Harnstoffen beruhenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, erreichen. Die vorstehend unter a) genannten Anforderungen, das heißt die anwendungstechnisch erforderlichen funktionellen Eigenschaften, wie thermische Ansprechempfindlichkeit und Oberflächenweisse, sollten ebenfalls erfüllt werden, und zwar auch bei Lagerung über längere Zeiträume und unter verschärften klimatischen Bedingungen. Diese letzte Teilaufgabe betrifft demnach das Eigenschaftsprofil eines unbedruckten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.

Insbesondere besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung also darin, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial auf Basis von kostengünstigen Farbentwicklern, die einfach synthetisiert werden können, bereitzustellen, wobei dieses gleichzeitig ein ausgewogenes Leistungsverhältnis hinsichtlich verschiedener Eigenschaften, wie insbesondere Hintergrundweisse, optische Dichte, statischer Startpunkt, künstliche Alterung und Beständigkeit des Druckbildes aufweisen sollte.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 gelöst, wonach dieses ein Trägersubstrat sowie eine mindestens einen Farbbildner und mindestens einen phenolfreien Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche farbbildende Schicht umfasst, und dadurch gekennzeichnet ist, dass der mindestens eine Farbentwickler eine Verbindung der Formel (I)



ist, wobei Ar ein Aryl-Rest, ein Heteroaryl-Rest oder ein Benzyl-Rest und Y ein Aryl-Rest, ein Heteroaryl-Rest, ein Benzyl-Rest, ein Aryloxy-Rest, ein Heteroaryloxy-Rest, ein Benzyloxy-Rest, ein Arylamino-Rest, ein Heteroarylamino-Rest oder ein Benzylamino-Rest ist.

Unter einem Aryl-Rest wird eine einwertige Atomgruppe verstanden, die sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Entzug eines an den Ring gebundenen Wasserstoffatoms ableitet.

Unter einem Heteroaryl-Rest wird eine einwertige Atomgruppe verstanden, die sich von heteroaromatischen Kohlenwasserstoffen durch Entzug eines an den Ring gebundenen Wasserstoffatoms ableitet.

Unter einem Benzyl-Rest wird eine $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ -Gruppe verstanden.

Unter einem Aryloxy-Rest (Ar-O-) wird eine einwertige Atomgruppe verstanden, bei der ein Aryl-Rest über ein Sauerstoffatom an ein Molekül gebunden ist.

Unter einem Heteroaryloxy-Rest wird eine einwertige Atomgruppe verstanden, bei der ein Heteroaryl-Rest über ein Sauerstoffatom an ein Molekül gebunden ist.

Unter einer Benzyloxy Gruppe wird eine $-\text{OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ - Gruppe verstanden.

Unter einem Arylamino-Rest (Ar-NH-) wird eine einwertige Atomgruppe verstanden, bei der ein Aryl-Rest über eine NH-Gruppe über den Stickstoff an ein Molekül gebunden ist.

Unter einem Heteroarylamino-Rest wird eine einwertige Atomgruppe verstanden, bei der ein Heteroaryl-Rest über eine NH-Gruppe über den Stickstoff an ein Molekül gebunden ist.

Unter einer Benzylamino Gruppe wird eine $-\text{NHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ - Gruppe verstanden.

Ar kann unsubstituiert oder substituiert sein. Die Substitution kann einfach oder mehrfach sein. Die Substituenten können gleich oder verschieden sein.

Besonders bevorzugte Substituenten von Ar und/oder Y sind aus der Gruppe ausgewählt, die $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl-}$, vorzugsweise Methyl- und Ethyl-Reste, $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkenyl-}$, $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkinyl-}$, Alkoxy-(RO-), Halogenid-, Carboxyl (ROCO-), Cyanid-, $\text{Ar}_1\text{-O}_2\text{SO-}$, Nitro- und/oder $-\text{NH-CO-NH-Ar}_1$ -Reste umfasst, wobei R ein $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl-}$, vorzugsweise ein Methyl- und/oder Ethyl-Rest, ein $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkenyl-}$, ein $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkinyl-}$ oder ein Phenyl-Rest ist und wobei Ar_1 ein aromatischer Rest, vorzugsweise ein Phenyl-Rest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl-}$, vorzugsweise Methyl- und/oder Ethyl-Resten, $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkenyl-}$, und/oder $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkinyl-Resten}$ substituiert ist.

Besonders bevorzugte Substituenten sind die C₁-C₅-Alkyl-, die Carboxyl-, die Nitro- und/oder -NH-CO-NH-Ar₁-Reste.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar ein Aryl-Rest, insbesondere ein Phenyl-, ein 1- oder ein 2-Naphtyl-Rest.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist Y ein Aryl-Rest, insbesondere ein Phenyl-, ein 1- oder ein 2-Naphtyl-Rest, oder ein Arylamino-Rest, insbesondere ein Phenylamino- oder ein Naphtylamino-Rest.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar ein Phenyl-Rest und Y ein Phenyl- oder ein Phenylamino-Rest.

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist Ar ein 4-Methoxycarbonylphenyl-Rest und Y ein Phenyl- oder ein Phenylamino-Rest.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist der Farbentwickler des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-phenyl-N'[(phenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(4-methylphenyl)-N'[(4-methylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(4-ethoxycarbonylphenyl)-N'[(4-ethoxycarbonylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(1-naphthyl)-N'[(1-naphthylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-[(Phenylamino)sulfonyl]-benzamid, N-[(4-methoxycarbonylphenyl)aminosulfonyl]-benzamid, N-{2-[(phenylcarbamoyl)amino]phenyl}sulfamoyl)benzamid, N-[(4-nitrophenyl)aminosulfonyl]-benzamid und/oder N-[2-[(phenylamino)carbonyl]amino]phenyl]-benzolsulfonamid

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Beispielhaft wird auf die DE 931225/1952, DE 940292/1952 und die DE940529/1952 verwiesen.

Vorzugsweise liegen etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 4 Gew.-Teile, der Verbindung der Formel (I), bezogen auf 1 Gew.-Teil Farbbildner vor. Mengen unter 0,5 Gew.-Teilen haben den Nachteil, dass die gewünschte thermische Druckempfindlichkeit nicht erreicht wird, während Mengen von mehr als 10 Gew.-Teilen dazu führen, dass die Wirtschaftlichkeit des Aufzeichnungsmaterials leidet, ohne dass anwendungstechnische Verbesserungen zu erzielen wären.

Die Verbindung der Formel (I) liegt vorzugsweise in einer Menge von etwa 3 bis etwa 35 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vor.

Die Auswahl des Trägersubstrates ist nicht kritisch. Allerdings ist es bevorzugt, als Trägersubstrat Papier, synthetisches Papier und/oder eine Kunststoff-Folie einzusetzen. Gegebenenfalls liegt zwischen dem Trägersubstrat und der wärmeempfindlichen Schicht mindestens eine weitere Zwischenschicht vor. Auch kann mindestens eine Schutzschicht und/oder mindestens eine die Bedruckbarkeit begünstigende Schicht im erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial vorliegen, wobei diese Schichten auf die Vorder- oder Rückseite des Substrats aufgebracht werden.

Hinsichtlich der Wahl des Farbbildners unterliegt die vorliegende Erfindung ebenfalls keinen wesentlichen Einschränkungen. Bevorzugt ist der Farbbildner jedoch ein Farbstoff vom Triphenylmethan-Typ, vom Fluoran-Typ, vom Azaphthalid-Typ und/oder vom Fluoren-Typ. Ein ganz besonders bevorzugter Farbbildner ist ein Farbstoff vom Fluoran-Typ, da er dank der Verfügbarkeit und der ausgewogenen anwendungsbezogenen Eigenschaften die Bereitstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit einem attraktiven Preis-Leistungsverhältnis ermöglicht.

Besonders bevorzugte Farbstoffe vom Fluoran-Typ sind:

3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(N-ethyl-N-p-toluidinamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(N-ethyl-N-isoamylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Diethylamino-6-methyl-7-(o,p-dimethylanilino)fluoran,
3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Diethylamin-7-(m-trifluoromethylanilino)fluoran,
3-N-n-Dibutylamin-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-Diethylamino-6-methyl-7-(m-methylanilino)fluoran,
3-N-n-dibutylamin-7-(o-chloroanilino) fluoran,
3-(N-Ethyl-N-tetrahydrofurfurylamin)-6-methyl-7-anilino-fluoran,
3-(N-methyl-N-propylamin)-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(N-ethyl-N-ethoxypropylamin)-6-methyl-7-anilinofluoran,
3-(N-ethyl-N-isobutylamin)-6-methyl-7-anilinofluoran und/oder
3-Dipentylamin-6-methyl-7-anilinfluoran.

Die Farbbildner können einzeln, wie auch als Gemische von zwei oder mehreren Farbbildnern eingesetzt werden, vorausgesetzt die wünschenswerten anwendungstechnischen Eigenschaften der Aufzeichnungsmaterialien leiden darunter nicht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen mindestens zwei unter die Formel I fallende Verbindungen als Farbentwickler vor. Desgleichen können ein oder mehrere weitere (bis)phenolische oder nicht-phenolische Farbentwickler zusätzlich zu der bzw. den Verbindungen der Formel I in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht vorliegen.

Bei dem einen oder mehreren weiteren nicht-phenolischen Farbentwicklern handelt es sich vorzugsweise um 4-Methyl-N-[[[3-[[[(4-methylphenyl)sulfonyl]oxy]phenyl]amino]carbonyl]-benzolsulfonamid oder N-[2-[[[(phenylamino)carbonyl]amino]phenyl]-benzolsulfonamid.

Neben dem mindestens einem Farbbildner und dem mindestens einem Farbentwickler können in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht ein oder mehrere Sensibilisierungsmittel (auch thermische Lösungsmittel) genannt, vorliegen, was den Vorteil hat, dass die Steuerung der thermischen Druckempfindlichkeit leichter zu realisieren ist.

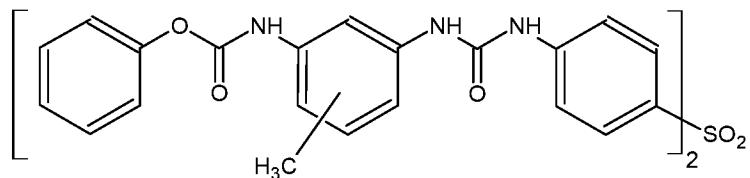
Generell kommen als Sensibilisierungsmittel vorteilhafterweise Stoffe in Betracht, deren Schmelzpunkt zwischen etwa 90 und etwa 150°C liegt und die im geschmolzenen Zustand die farbbildenden Komponenten (Farbbildner und Farbentwickler) lösen, ohne die Bildung des Farbkomplexes zu stören.

Vorzugsweise ist das Sensibilisierungsmittel ein Fettsäureamid, wie Stearamid, Beheneamid oder Palmitamid, ein Ethylen-bis-Fettsäureamid, wie N,N'-Ethylen-bis-stearinsäureamid oder N,N'-Ethylen-bis-ölsäureamid, ein Wachs, wie Polyethylenwachs oder Montanwachs, ein Carbonsäureester, wie Dimethylterephthalat, Dibenzylterephthalat, Benzyl-p-benzyloxybenzoat, Di-(p-methylbenzyl)oxalat, Di-(p-chlorbenzyl)oxalat oder Di-(p-benzyl)oxalat, ein aromatischer Ether, wie 1,2-Diphenoxyethan, 1,2-Di-(3-methylphenoxy)ethan, 2-Benzylloxynaphthalin oder 1,4-Diethoxynaphthalin, ein aromatisches Sulfon, wie Diphenylsulfon, und/oder ein aromatisches Sulfonamid, wie Benzolsulfonanilid oder N-Benzyl-p-toluolsulfonamid.

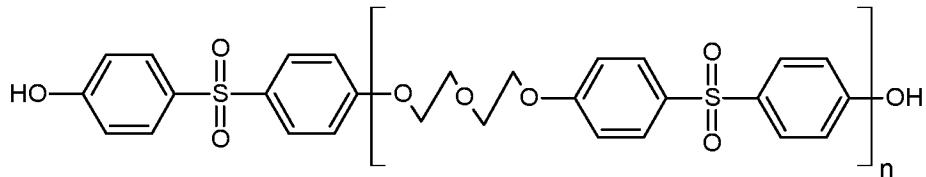
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt neben dem Farbbildner, dem phenolfreien Farbentwickler und dem Sensibilisierungsmittel mindestens ein Stabilisator (Alterungsschutzmittel) in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht vor.

Bei dem Stabilisator handelt es sich vorzugsweise um sterisch gehinderte Phenole, besonders bevorzugt um 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-cyclohexyl-phenyl)-butan, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butyl-phenyl)-butan.

Auch Harnstoff-Urethan-Verbindungen der allgemeinen Formel (II), Handelsprodukt UU (Urea-Urethane), oder vom 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon abgeleitete Ether, wie 4-Benzylxy-4'-(2-methylglycidyloxy)-diphenylsulfon (Handelsname NTZ-95[®], Nippon Soda Co. Ltd.), oder oligomere Ether der allgemeinen Formel (III) (Handelsname D90[®], Nippon Soda Co. Ltd.) sind als Stabilisatoren im erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial einsetzbar.



(II)



(III)

Besonders bevorzugt sind die Harnstoff-Urethan-Verbindungen der allgemeinen Formel (II).

Der Stabilisator liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 0,5 Gew.-Teilen, bezogen auf den mindestens einen phenolfreien Farbentwickler der Verbindung der Formel (I), vor.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht mindestens ein Bindemittel vor. Bei diesem handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche Stärken, Stärkederivate, stärkebasierte Biolatics vom EcoSphere® -Typ, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulosen, partiell- oder vollständig verseifte Polyvinylalkohole, chemisch modifizierte Polyvinylalkohole oder Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrolbutadien-Copolymere, Acrylamid-(Meth)-acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Methacrylat-Terpolymere, Polyacrylate, Poly(meth)-acrylsäureester, Acrylat-Butadien-Copolymere, Polyvinylacetate und/oder Acrylnitril-Butadien-Copolymere.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt mindestens ein Trennmittel (Antihafmittel) oder Gleitmittel in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht vor. Bei diesen Mitteln handelt es sich vorzugsweise um Fettsäure-Metallsalze, wie z.B. Zinkstearat oder Calciumstearat, oder auch Behenatsalze, synthetische Wachse, z.B. in Form von Fettsäureamiden, wie z.B. Stearinsäureamid und Behensäureamid, Fettsäurealkanolamide, wie z.B. Stearinsäure-methylolamid, Paraffinwachse verschiedener Schmelzpunkte, Esterwachse unterschiedlicher Molekulargewichte, Ethylenwachse, Propylenwachse unterschiedlicher Härten und/oder natürliche Wachse, wie z.B. Carnaubawachs oder Montanwachs.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die wärmeempfindliche farbbildende Schicht Pigmente. Der Einsatz dieser hat unter anderem den Vorteil, dass diese auf ihrer Oberfläche die im thermischen Druckprozess entstehende Chemikalien-Schmelze fixieren können. Auch kann über Pigmente die Oberflächenweisse und Opazität der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht und deren Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckfarben gesteuert werden. Schließlich besitzen Pigmente eine „Extenderfunktion“, beispielsweise für die relativ teuren farbgebenden Funktionschemikalien.

Besonders geeignete Pigmente sind anorganische Pigmente, sowohl synthetischer als auch natürlicher Herkunft, vorzugsweise Clays, gefällte oder natürliche Calciumcarbonate, Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Kieselsäuren, gefällte und pyogene Kieselsäuren (z. B. Aerodisp®-Typen), Diathomeenerden, Magnesiumcarbonate, Talk, aber auch organische Pigmente, wie Hohlpigmente mit einer Styrol/Acrylat-Copolymer-Wand oder Harnstoff/Formaldehyd-Kondensationspolymere. Diese können alleine oder in beliebigen Mischungen verwendet werden.

Zum Steuern der Oberflächenweisse des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials können optische Aufheller in die wärmeempfindliche farbbildende Schicht eingebaut werden. Bei diesen handelt es sich vorzugsweise um Stilbene.

Um bestimmte streichtechnische Eigenschaften zu verbessern, ist es im Einzelfall bevorzugt zu den zwingenden Bestandteilen des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials weitere Bestandteile, insbesondere Rheologie-Hilfsmittel, wie z. B. Verdicker und/oder Tenside, hinzuzufügen.

Das Flächenauftragsgewicht der (trocknen) wärmeempfindlichen Schicht beträgt vorzugsweise etwa 1 bis etwa 10 g/m², bevorzugt etwa 3 bis etwa 6 g/m².

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial um ein solches nach Anspruch 2, wobei als Farbbildner ein Farbstoff vom Fluran-Typ eingesetzt wird und zusätzlich ein Sensibilisierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fettsäureamiden, aromatischen Sulfonen und/oder aromatischen Ethern, vorliegt. In dieser bevorzugten Ausführungsform ist es auch vorteilhaft, dass etwa 1,5 bis etwa 4 Gew.-Teile des phenolfreien Farbentwicklers nach Anspruch 2, bezogen auf den Farbbildner, vorliegen.

Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial lässt sich mit bekannten Herstellungsverfahren gewinnen.

Es ist jedoch bevorzugt, das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit einem Verfahren zu gewinnen, bei dem auf ein Trägersubstrat eine die Ausgangsmaterialien der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht enthaltende wässrige Suspension aufgetragen und getrocknet wird, wobei die wässrige Auftragssuspension einen Feststoffgehalt von etwa 20 bis etwa 75 Gew.-%, bevorzugt von etwa 30 bis etwa 50 Gew.-%, aufweist, und mit dem Curtain-Coating-Beschichtungsverfahren bei einer Betriebsgeschwindigkeit der Streichanlage von mindestens etwa 400 m/min aufgetragen und getrocknet wird.

Dieses Verfahren ist insbesondere unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten vorteilhaft.

Wird der Wert des Feststoffgehaltes von etwa 20 Gew.-% unterschritten, dann verschlechtert sich die Wirtschaftlichkeit, da eine große Menge von Wasser aus dem Strich durch schonende Trocknung in kurzer Zeit entfernt werden muss, was sich nachteilig auf die Streichgeschwindigkeit auswirkt. Wird auf der anderen Seite der Wert von 75 Gew.-% überschritten, dann führt dies lediglich zu einem erhöhten technischen

Aufwand, um die Stabilität des Streichfarben-Vorhangs während des Beschichtungsprozesses zu gewährleisten.

Wie vorstehend erwähnt, ist es von Vorteil das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mittels eines Verfahrens herzustellen, bei dem die wässrige Auftragsuspension mit dem Curtain-Coating-Beschichtungsverfahren bei einer Betriebsgeschwindigkeit der Streichanlage von mindestens etwa 400 m/min aufgetragen wird. Das sogenannte Curtain-Coating-Verfahren ist dem Fachmann bekannt und zeichnet sich durch folgende Kriterien aus:

Beim Curtain-Coating-Beschichtungsverfahren (Vorhangbeschichtungsverfahren) wird ein frei fallender Vorhang einer Beschichtungsdispersion gebildet. Durch freien Fall wird die in Form eines dünnen Filmes (Vorhangs) vorliegende Beschichtungsdispersion auf ein Substrat „gegossen“, um die Beschichtungsdispersion auf das Substrat aufzubringen. Die DE 10196052 T1 offenbart den Einsatz des Curtain-Coating-Beschichtungsverfahrens bei der Herstellung von Informationsaufzeichnungsmaterialien u.a. auch von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, wobei mehrschichtige Aufzeichnungsschichten durch Aufbringen des aus mehreren Beschichtungsdispersionsfilmen bestehenden Vorhangs auf Substrate erfolgen (Gesch. max. 200 m/min).

Die Einstellung der Betriebsgeschwindigkeit der Streichanlage auf mindestens etwa 400 m/min hat sowohl betriebswirtschaftliche als auch technische Vorteile. Besonders bevorzugt beträgt die Betriebsgeschwindigkeit mindestens etwa 750 m/min, ganz besonders bevorzugt mindestens etwa 1000 m/min und ganz besonders bevorzugt mindestens etwa 1500 m/min. Es war insbesondere überraschend, dass selbst bei letztgenannter Geschwindigkeit das erhaltene wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial in keiner Weise beeinträchtigt ist und dass die Betriebsdurchführung selbst bei dieser hohen Geschwindigkeit optimal abläuft.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die wässrige entlüftete Auftragssuspension eine Viskosität von etwa 150 bis etwa 800 mPas (Brookfield, 100 U/min, 20 °C) auf. Wird der Wert von etwa 150 mPas unterschritten bzw. der Wert von etwa 800 mPas überschritten, dann führt dies zu einer mangelhaften Lauffähigkeit der Streichmasse am Streichaggregat. Besonders bevorzugt beträgt die Viskosität der wässrigen entlüfteten Auftragssuspension etwa 200 bis etwa 500 mPas.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann zur Optimierung des Verfahrens die Oberflächenspannung der wässrigen Auftragssuspension auf etwa 25 bis etwa

60 mN/m, bevorzugt auf etwa 35 bis etwa 50 mN/m (gemessen entsprechend der statischen Ringmethode nach Du Noüy, DIN 53914), eingestellt werden.

Die Ausbildung der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht kann on-line oder in einem separaten Streichvorgang off-line erfolgen. Dies gilt auch für eventuell nachfolgend aufgetragene Schichten oder Zwischenschichten.

Es ist vorteilhaft, wenn die getrocknete wärmeempfindliche farbbildende Schicht einer Glätt-Maßnahme unterzogen wird. Bevorzugt erfolgt die Glättung der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials mit einem Schuhglättwerk gemäß der DE 10 2004 029 261 B4. Hierbei ist es vorteilhaft, die Bekk-Glättete, gemessen nach ISO 5627, auf etwa 100 bis etwa 1000 sec, vorzugsweise auf etwa 250 bis etwa 600 sec, einzustellen.

Die Oberflächenrauhigkeit (PPS) nach ISO 8791-4 liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,50 bis etwa 2,50 µm, besonders bevorzugt zwischen 1,00 -2,00 µm.

Die im Zusammenhang mit dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen gelten ebenfalls für das erfindungsgemäße Verfahren.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, welches mit dem voranstehend geschilderten Verfahren erhältlich ist.

Das vorstehend geschilderte Verfahren ist unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten vorteilhaft und erlaubt eine hohe Verfahrensführung der Streichanlage sogar bei einer Geschwindigkeit von mehr als 1500 m/min, ohne dass es zu Beeinträchtigungen des Verfahrenserzeugnisses, das heißt des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials kommt. Die Verfahrensführung kann on-line und off-line erfolgen, was eine wünschenswerte Flexibilität zur Folge hat.

Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial ist phenolfrei, und für POS (point-of-sale) und/oder Etiketten-Anwendungen gut geeignet. Es eignet sich auch zur Herstellung von Parkscheinen, Fahrkarten, Eintrittskarten, Lotto- und Wertscheinen, etc., welche in Thermo direktverfahren bedruckt werden können und eine hohe Beständigkeit der darauf aufgezeichneten Bilder unter längerfristiger Lagerung, selbst unter verschärften Klimabedingungen hinsichtlich Temperatur und Umgebungsfeuchte, und des in-Kontakt-bringens des Schriftbildes mit hydrophoben Stoffen, wie Weichmachern, fettigen oder öligen Stoffen, etc., gewährleistet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von nicht beschränkten Beispielen im Detail erläutert.

Beispiele:

Der Auftrag einer wässrigen Auftragssuspension zur Ausbildung der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers erfolgte im Labormaßstabe mittels einer Stabrakel auf eine Seite eines synthetischen Basispapieres (Yupo® FP680) von 63 g/m² (Beschichtungsrezepturen R1, R2) oder eines einen Vorstrich tragenden Papiers von 45 g/m² (Beschichtungsrezepturen R3 bis R11), wobei der Vorstrich mit organischen Hohlkugelpigmenten (vom Ropaque™ -Typ) formuliert wurde. Nach Trocknung wurde ein thermisches Aufzeichnungsblatt erhalten. Die Auftragsmenge der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht lag zwischen 4,0 – 4,5 g/m².

Im Produktionsmaßstab erfolgte der Auftrag der wässrigen Auftragssuspension auf eine Papierbahn eines Flächengewichtes von 43 g/m² mittels des Curtain-Coating-Beschichtungsverfahrens. Die Viskosität der wässrigen Auftragssuspension betrug 450 mPas (nach Brookfield, 100 U/min, 20 °C) (im entlüfteten Zustand). Deren Oberflächenspannung betrug 46 mN/m (statistische Ringmethode). Das Streichwerk war in-line angeordnet. Das Curtain-Coating-Beschichtungsverfahren wurde bei einer Geschwindigkeit von 1550 m/min betrieben.

Nach dem Auftrag der wässrigen Auftragssuspension erfolgte in üblicher Weise der Trocknungsvorgang des beschichteten Papierträgers. Der Flächengewichtsauftrag der trockenen wärmeempfindlichen Schicht betrug 4,0 – 4,5 g/m².

Anhand der vorstehend gemachten Angaben wurde ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bzw. Thermopapier hergestellt, wobei die folgenden Rezepturen von wässrigen Auftragssuspensionen zur Ausbildung eines Verbundgebildes auf einem Trägersubstrat herangezogen und anschließend in üblicher Weise die weiteren Schichten, insbesondere eine Schutzschicht, ausgebildet wurden, worauf hier nicht gesondert eingegangen werden soll.

Herstellen der Dispersionen (jeweils für 1 Gew.-Teil) für die Auftrags-suspensionen:

Die wässrige **Dispersion A1** (Farbbildnerdispersion) wird hergestellt durch Mahlen von 20 Gew.-Teilen 3-N-n-Dibutylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2) mit 33 Gew.-

Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 (sulfonierter Polyvinylalkohol, Nippon Ghosei) in einer Perlen-Mühle.

Die wässrige **Dispersion A2** (2-Komponenten-Farbbildnerdispersion) ist ein Gemisch aus zwei Farbbildnern, welches durch Mischen einer ersten Dispersion, die durch Mahlen von 12 Gew.-Teilen 3-N-n-Dibutylamin-6-methyl-7-anilinofluoran (ODB-2) mit 20 Gew.-Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle hergestellt wurde, und einer zweiten Dispersion, die durch Mahlen von 8 Gew.-Teilen 3-(N-ethyl-N-isopentylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran (S-205) mit 14 Gew.-Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle hergestellt wurde.

Die wässrige **Dispersion B1** (Farbentwicklerdispersion) wird durch Mahlen von 40 Gew.-Teilen des Farbentwicklers zusammen mit 66 Gew.-Teilen einer 15 %igen wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in der Perlen-Mühle hergestellt.

Die wässrige **Dispersion B2** (2-Komponenten Farbentwicklerdispersion aus FE I und FE II) wurde durch Mischen einer ersten Dispersion, die durch Mahlen von 20 Teilen FE I mit 33 Gew.-Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle hergestellt wurde, und einer zweiten Farbentwicklerdispersion, die durch Mahlen von 20 Gew.-Teilen FE II mit 33 Gew.-Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle hergestellt wurde (hinsichtlich der Definitionen von FEI und FEII wird auf die Tabellen 3 und 4 verwiesen).

Die wässrige **Dispersion B3** (2-Komponenten Farbentwicklerdispersion aus FE I und FE II) wurde durch Mischen einer ersten Dispersion, die durch Mahlen von 28 Teilen FE I mit 46 Gew.-Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle hergestellt wurde und einer zweiten Farbentwicklerdispersion, die durch Mahlen von 12 Gew.-Teilen FE II mit 20 Gew.-Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle hergestellt wurde.

Die wässrige **Dispersion C** (Sensibilisierungsmittel-Dispersion) wurde hergestellt durch Mahlen von 40 Gew.-Teilen Sensibilisierungsmittel mit 33 Gew.-Teilen einer 15 %igen wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle.

Die wässrige **Dispersion D** (Alterungsschutzmittel- oder Stabilisatordispersion) wurde hergestellt durch Mahlen von 12,5 Gew.-Teilen UU (Urea-Urethane) mit 10 Gew.-Teilen einer 15 % wässrigen Lösung von Ghosenex™ L-3266 in einer Perlen-Mühle.

Alle durch Mahlen erzeugten Dispersionen haben eine mittlere Körngröße $D_{(4,3)}$ von 0,80 – 1,20 µm.

Die **Dispersion E** (Gleitmitteldispersion) ist eine 20 %ige Zinkstearat Dispersion, bestehend aus 9 Gew. Teilen Zn-Stearat, 1 Gew.Teil Ghosenex™ L-3266 und 40 Gew.-Teilen Wasser.

Pigment **P1** ist eine 72 %ige Streichkaolin-Suspension (Lustra® S, BASF)

Pigment **P2** ist eine 56 %ige PCC-Dispersion (präzipitiertes Calciumcarbonat)

Pigment **P3** ist eine 56 %ige Aluminiumhydroxyd-Dispersion (Martigloss®, Albemarle Corp.)

Pigment **P4** wird erhalten indem zu 132 Teile einer 56 %igen Aluminiumhydroxyd-Dispersion (Martigloss®, Albemarle Corp.) 31,5 Teile einer gefällten Kieselsäure (Sipernat® 350, Evonik) eindispersiert wurden.

Der **Binder** besteht aus einer 10%igen wässrigen Polyvinylalkohollösung (Mowiol 28-99, Kuraray Europe)

Die Auftragssuspension wird durch Mischen unter Rühren der Dispersionen entsprechend der Mengenangaben aus Tabelle 1 unter Berücksichtigung der Eintragsreihenfolge B, E, C, D, P, A, Binder hergestellt und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 25% gebracht.

Die Messung der Korngrößenverteilung der Auftragsdispersionen erfolgte durch Laserbeugung mit einem Coulter LS230-Gerät der Fa. Beckman Coulter.

Tabelle 2 fasst die in den Beispielrezepturen verwendeten Entwickler zusammen.

Die so erhaltenen wärmeempfindlichen Beschichtungssuspensionen, wurden herangezogen, um Verbundgebilde aus Papierträger und Thermoreaktionsschicht herzustellen.

Tabelle 1

Zusammenfassung der Rezepturen für die Auftragsdispersionen (Gew.-Teile)

Tabelle 2
Zuordnung der Farbentwickler (FE)

Farbentwickler	
FE1	N-phenyl-N'[(phenylamino)sulfonyl]-harnstoff
FE2	N-(4-methylphenyl)-N'[(4-methylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff
FE3	N-(4-ethoxycarbonylphenyl)-N'[(4-ethoxycarbonylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff
FE4	N-(1-naphthyl)-N'[(1-naphthylamino)sulfonyl]-harnstoff
FE5	N-[(Phenylamino)sulfonyl]-benzamid
FE6	N-[(4-methoxycarbonylphenyl)aminosulfonyl]-benzamid
FE7	N-{2-[(phenylcarbamoyl)amino]phenyl}sulfamoyl)benzamid
FE8	N-[(4-nitrophenyl)aminosulfonyl]-benzamid
FE9*	4-Methyl-N-[[[3-[[4-methylphenyl)sulfonyl]oxy]phenyl]amino]carbonyl]-benzolsulfonamid
FE10*	N-[2-[(phenylamino)carbonyl]amino]phenyl]-benzolsulfonamid

* nicht-phenolische Entwickler des Standes der Technik

Die thermischen Aufzeichnungsmaterialien gemäß den Tabellen 3, 4 und 5 wurden wie nachstehend ausgewertet.

(1) Die Papierweise strichseitig wurde nach DIN/ISO 2470 mit einem Elrepho 3000 Spektralphotometer bestimmt.

(2) Dynamische Farbdichte:

Die Papiere (6 cm breite Streifen) wurden thermisch unter Verwendung des Atlantek 200 Testdruckers (Fa. Atlantek , USA) mit einer Kyocera Druckleiste von 200 dpi und 560 Ohm bei einer angelegten Spannung von 20,6 V und einer maximalen Pulsbreite von 0,8 ms mit einem Schachbrett-Muster mit 10 Energieabstufungen bedruckt. Die Bilddichte (optische Dichte, o.D.) wurde mit einem Macbeth-Densitometer RD-914, von Gretag gemessen.

(3) Statischer Startpunkt:

Das Aufzeichnungsblatt wird gegen eine Reihe von auf unterschiedlichen Temperaturen erhitzen und thermostatisierten metallischen Stempeln mit einem Anpressdruck von 0,2 kg/cm² und einer Kontaktzeit von 5 Sek gepresst (Thermoprüfer TP 3000QM, Maschinenfabrik Hans Rychiger AG, Steffisburg, Schweiz).

Die Bilddichte (optische Dichte) der so erzeugten Bilder wird mit einem Macbeth-Densitometer RD-914 von Gretag gemessen.

Der statische Startpunkt ist definitionsmäßig die niedrigste Temperatur, bei welcher eine optische Dichte von 0,2 erreicht wird.

(4) Lagerbeständigkeit des unbedruckten Materials:

Ein Blatt Aufzeichnungspapier wird in drei identische Streifen geschnitten. Ein Streifen wird gemäß dem Verfahren von (2) dynamisch aufgezeichnet und die Bilddichte bestimmt. Die beiden anderen Streifen werden im unbedruckten (weißen) Zustand für 4 Wochen einem Klima von 60°C und 50% rel. Luftfeuchte ausgesetzt. Nach Klimatisierung der Papiere werden sie gemäß dem Verfahren von (2) dynamisch bedruckt und die Bilddichte mit dem Densitometer bestimmt. Die % Veränderung der Schreibleistung beim Bedrucken der gelagerten Muster wurde gemäß der folgenden Gleichung (I) berechnet.

$$\% \text{ Veränderung der o. D.} = \left(\frac{\text{Bilddichte nach Test}}{\text{Bilddichte vor Test}} - 1 \right) * 100 \quad (I)$$

(5) Weichmacherbeständigkeit des Druckbildes:

Auf die gemäß dem Verfahren von (2) dynamisch aufgezeichnete Probe des thermischen Aufzeichnungspapiers wurde eine weichmacherhaltigen Frischhaltefolie (PVC - Folie mit 20-25 % Dioctyladipat) unter Vermeiden von Falten und Lufteinschlüssen in Kontakt gebracht, zu einer Rolle gewickelt und 16 Std. bei Raumtemperatur (20-22 °C) gelagert. Nach Abziehen der Folie wurde die Bilddichte (o. D.) gemessen und entsprechend der Formel (I) in Bezug zu den entsprechenden Bilddichtewerten vor der WM-Einwirkung gesetzt.

(6) Auf die gemäß dem Verfahren von (2) dynamisch aufgezeichnete Probe des thermischen Aufzeichnungspapiers wurde ein Streifen transparentes Selbstklebeband von Tesa (#57315) unter Vermeiden von Falten und Lufteinschlüssen geklebt. Nach Lagerung bei Raumtemperatur (20-22°C) wurde nach 3 Stunden die Bilddichte (o. D.) – durch das Klebeband- gemessen und entsprechend der Formel (I) in Bezug zu den analog bestimmten Bilddichtewerten der frisch beklebten Musters gesetzt.

(7) Quantifizierung der Strichkomponenten (Farbbildner und Farbentwickler) erfolgte nach HPLC-Trennung mit einem HPLC Gerät der Serie 1200 von Agilent mit DAD Detektor.

Probenvorbereitung: Aus dem Papiermuster werden mit einem Stanzeisen 2 Kreisflächen ausgestanzt und gewogen. Die Papierproben werden mit 3 ml Acetonitril (HPLC-Qualität) im Ultraschallbad 30 Min. extrahiert und das Extrakt über ein PTFE-Spritzenfilter (0,45 µm) abfiltriert.

HPLC Trennung der Inhaltsstoffe: Mittels Autosampler wurde das obige Extrakt auf die Trennsäule (Zorbax Eclipse XDB-C18) aufgebracht und mit dem Fließmittel Acetonitril:THF:H₂O (450:89:200 Gew.-Teile) mit Acetonitril-Gradient eluiert.

Quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt über den Flächenvergleich der über tr-Zeiten zugeordneten Probenpeaks mit einer über die Referenzmuster ermittelten Eichgerade. Der Messfehler bei der HPLC-Quantifizierung beträgt ±2%.

Tabelle 3 fasst die Auswertung der mit synthetischem Papier (Yupo® FP680) als Träger, Tabelle 4 die Auswertung der mit einem vorgestrichenen Trägerpapier gefertigten Aufzeichnungsmaterialien zusammen.

In Tabelle 5 werden die maximal erreichten Bilddichten (o.D. max.) der frischen Papiere mit den entsprechenden Werten nach thermischem Bedrucken der (unbedruckt) gelagerten Papiere über 4 Wochen bei 60°C und 50% rel. Feuchte, sowie die Veränderung der Papierweiße nach Lagerung für ausgewählte Muster dargestellt.

Für die durch Lagerung künstlich gealterten Papiere wurde auch die quantitative Bestimmung des Farbentwicklers in den frischen und gelagerten Papiere vorgenommen und als Kontrolle die entsprechende Bestimmung des Farbbildners als Strichkomponente, die erfahrungsgemäß praktisch keine Veränderung über die Lagerungszeit erfährt.

Veränderungen der o.D. von ≤ 10% sind tolerierbar und beeinträchtigen nicht die Anwendungstauglichkeit der Papiere. Für die Änderung der künstlichen Alterung sind Veränderung von ≤ 15% tolerierbar.

Tabelle 3
Auswertung der Labor-Muster (Substrat: synthetisches Papier)

Nr.	Rezeptur	Entwickler	Hintergrundweisse (%)	O.D. max	Startpunkt (°C)	% Veränderung o.D.		
						trocken	Künstliche Alterung feucht	Licht
1	FE1	88,6	1,29	85	-2,4	-2,3	-11,5	-21,1
2	FE2	89,0	1,26	83	-7,9	-6,5	-19,0	-22,5
3	FE3	88,4	1,35	85	-7,4	-5,3	-12,0	-10,3
4	FE4	88,4	1,22	99	-7,6	-13,6	-15,3	-17,4
5	FE5	88,5	1,05	86	-1,0	-5,7	-31,3	-17,7
6	FE6	89,9	1,26	96	-1,7	-3,3	-18,9	-12,4
7	FE7	87,9	1,25	86	-2,4	-2,4	-22,4	-18,9
8	R2*	FE10 + FE1	88,2	1,31	78	-1,6	-1,6	-18,3
9		FE5 + FE1	86,2	1,25	79	-3,9	-5,5	-29,3
10(Vergleich)	R1	FE9	88,2	1,29	77	-2,5	-7,1	-18,8
11(Vergleich)	FE10	88,5	1,31	83	-1,2	-1,9	-20,8	-23,6

* Nr. 8, FE1 ist FE10, FEII ist FE1

Nr. 9 FE1 ist FE5, FEII ist FE1

o.D.

Tabelle 4
Auswertung der Labor-Muster (Substrat: Papier mit Vorstrich)

Nr.	Rezeptur	Entwickler	Hintergrund-weiße (%)	O.D. max	Statischer Startpunkt (°C)	% Veränderung o.D. (bester Wert nach o.d. 2)		
						Künstliche Alterung		Beständigkeit des Druckbildes
						trocken	feucht	
12	R3	FE1	87	1,37	87	-1,0	-16,9	-10,2
13**		FE10	87,5	1,34	86	0	-1,6	-11,6
14	R4	FE1	87,7	1,35	87	-3,7	-15,6	-8,5
15**		FE10	88	1,31	87	0	-1,6	-16,8
16	R5	FE1	87,4	1,36	85	-3,1	-14,0	-16,1
17**		FE10	87,8	1,36	86	0	-2,2	-27
18	R6	FE1	84,2	1,36	84	-3,0	-5,0	-19,1
19**		FE10	87,3	1,30	83	-1,0	0	-29
20	R12	FE1 + FE5	85,7	1,30	84	-2,3	-7,3	-19,1
21	R7	FE1	85,3	1,37	84	-3,0	-14,8	-12,7
22**		FE10	86,6	1,32	80	0	-1	-31
23	R8	FE1	86,3	1,36	81	-3,0	-12,7	-19,1
24**		FE10	87,2	1,34	81	0	-1,5	-26
25	R9	FE1	86	1,42	81	-2,1	-11,5	-18,5
26**		FE10	86,9	1,35	80	0	0	-15,5
27*	R11	FE1 + FE10	85,5	1,34	78	-1,0	-1,5	-22
28*		FE5 + FE10	86,1	1,28	80	0	-1,0	-31
29*	R10	FE1 + FE10	87,0	1,33	81	0	-3,0	-12,2
30*		FE5 + FE10	87,5	1,29	86	0	-2,4	-12,8
							-18,9	-26
							-27	-5,3
							-3,3	-3,3

* Nr. 27: FE1 ist FE1, FEII ist FE10, Nr. 28: FE1 ist FE1, FEII ist FE5, FE1 ist FE10, Nr. 29: FE1 ist FE1, FEII ist FE5, FE1 ist FE10, Nr. 30: FE1 ist FE5, FEII ist FE10

** Vergleich

Tabelle 5

Auswertung ausgewählter Muster aus Tabelle 3 nach Lagerung* im unbedruckten Zustand

Prüfparameter	Muster (Nr.)	5	6	7	9	10(Vergleich)	11(Vergleich)
Oberlächenweiß e (%)	frisch	88,5	89,9	87,9	88,2	88,2	88,5
	4 Wo. Lagerung	75,3	83,4	70,0	69,6	69,7	76,0
	% Veränderung	- 14, 9	- 7,6	- 20, 3	- 15, 5	- 20,9	- 14,1
o. D. max.	frisch	1,07	1,21	1,20	1,14	1,30	1,32
	4 Wo. Lagerung	0,84	0,90	1,04	0,79	0,55	1,05
	% Veränderung	- 21, 5	- 25, 6	- 13, 3	- 30, 7	- 42,3	- 20,5
FE (mg/m ²)	frisch	608	673	561	637	516	554
	4 Wo. Lagerung	552	664	541	387	284	520
	% Veränderung	- 9,2	- 1,3	- 3,6	- 39, 2	- 45,0	- 6,1
FBB (mg/m ²)	frisch	308	300	294	337	329	301
	4 Wo. Lagerung	307	310	280	319	307	295
	% Veränderung	- 0,3	3,3	-4,8	-5,3	-6,7	-2,0

*Alterung 60°C / 50% rel. Feuchte

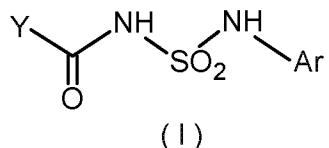
Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zeigt insbesondere die folgenden vorteilhaften Eigenschaften:

- (1) Das aufgezeichnete Bild der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit dem erfindungsgemäßen Farbentwicklern weist eine max. Druckdichte auf, die der Druckdichte der Vergleichsmuster entspricht (max. o.D.-Werte aus Tabellen 3, 4), unter den Bedingungen der künstlichen Alterung stabil ist und nach Einwirken von hydrophoben Agenzien (Klebstoffen, Weichmachern) kaum verblasst, vergleichbar der Leistung der bekannten nicht-phenolischen Entwicklerstoffen (Tabellen 3,4).
- (2) Die Oberflächenweiße der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien ist sowohl im frischen Zustand, wie auch nach Lagerung unter verschärften klimatischen Bedingungen, besser oder vergleichbar zu den Vergleichsmustern mit Farbentwicklern des Standes der Technik (Tabelle 5).
- (3) Die Temperatur ab welcher eine visuell merkliche Vergrauung der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnugnsmaterialien eintritt (statischer Startpunkt, Tabellen 3, 4), ist vergleichbar oder höher als bei den Vergleichspapieren, selbst bei Verwendung von Farbentwicklergemischen.
- (4) Das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial zeigt einen geringfügigen Abfall der Schreibleistung nach vierwöchiger Lagerung im unbedruckten Zustand bei extremen Lagerbedingungen, der vergleichbar oder besser als jener der Vergleichspapiere (Tab. 5, Veränderung o.D. max, Muster Nr.5, 6, 7, 9 vs. 10 und 11) ist.
- (5) Die Abnahme der Farbentwicklerkonzentration in der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht der erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien nach Lagerung ist gering (Muster Nr. 5, 6 und 7 aus Tabelle 5 ($\leq 10\%$)) und beeinträchtigt die Schreibleistung kaum. Im Gegensatz dazu führt der Einsatz von bekannten nicht-phenolischen Entwicklern (Muster Nr.10, Tab. 5) zu deutlichen Verlusten der Farbentwicklermenge im Papier und zu einer inakzeptablen niedrigen Schreibleistung nach Lagerung.

- (6) Mit üblichen Alterungsschutzmitteln kann die Bildbeständigkeit in der künstlichen Alterung und gegenüber hydrophoben Agenzien der erfindungsmäßigen Papiere gesteigert werden (Tabelle 4, Muster Nr.18 und 20).
- (7) Gemische der Farbentwickler in den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien untereinander oder mit bekannten nicht-phenolischen Entwicklern führen zu keinen Nachteilen in Bezug auf die Oberflächenweiße oder Starttemperatur und können vorteilhaft verwendet werden, um gezielt Leistungseigenschaften zu verbessern und/oder die Wirtschaftlichkeit des Farbentwicklungssystems des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zu steuern.
- (8) Mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren lässt sich, insbesondere ein in allen wichtigen anwendungstechnischen Belangen hochwertiges wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial unter wirtschaftlich vorteilhaften Bedingungen herstellen.
- (9) Bisher war es zwar möglich einzelne anwendungstechnisch wichtige Eigenschaften zu verbessern, allerdings liegt der Kernpunkt des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials darin, alle wichtigen Eigenschaften optimal zu gestalten.

Ansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend ein Trägersubstrat sowie eine mindestens einen Farbbildner und mindestens einen phenol-freien Farbentwickler enthaltende wärmeempfindliche farbbildende Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Farbentwickler eine Verbindung der Formel (I)



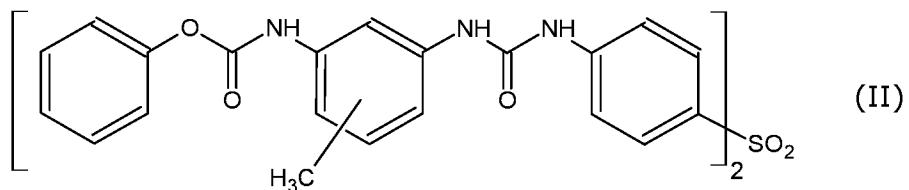
ist, wobei Ar ein Aryl-Rest, ein Heteroaryl-Rest oder ein Benzyl-Rest und Y ein Aryl-Rest, ein Heteroaryl-Rest, ein Benzyl-Rest, ein Aryloxy-Rest, ein Heteroaryloxy-Rest, ein Benzyloxy-Rest, ein Arylamino-Rest, ein Heteroarylamino-Rest oder ein Benzylamino-Rest ist.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Ar und/oder Y mindestens einen Substituenten enthält.
 3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Substituent ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁-C₅-Alkyl-, ein C₂-C₅-Alkenyl-, C₂-C₅-Alkinyl-, Alkoxy- (RO-), Halogenid-, Carboxyl-(ROCO-), Cyanid-, Ar₁-O₂SO-, Nitro-, -NH-CO-NH-Ar₁-Reste, wobei R ein C₁-C₅-Alkyl-, C₂-C₅-Alkenyl-, ein C₂-C₅-Alkinyl- oder ein Phenyl-Rest ist und wobei Ar₁ ein aromatischer Rest,

vorzugsweise ein Phenyl-Rest ist, der gegebenenfalls mit einem oder mehreren C₁-C₅-Alkyl-, C₂-C₅-Alkenyl-, und/oder C₂-C₅-Alkinyl-Resten substituiert ist.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass Ar ein Phenyl-Rest und Y ein Arylamino-Rest ist.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorherigen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass Ar ein Phenyl-Rest und Y ein 4-Methoxycarbonylphenyl-Rest ist.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der phenolfreie Farbentwickler ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-phenyl-N'[(phenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(4-methylphenyl)-N'[(4-methylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(4-ethoxycarbonylphenyl)-N'[(4-ethoxycarbonylphenylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-(1-naphthyl)-N'[(1-naphthylamino)sulfonyl]-harnstoff, N-[(Phenylamino)sulfonyl]-benzamid, N-[(4-methoxycarbonylphenyl)aminosulfonyl]-benzamid, N-{2-[(phenylcarbamoyl)amino]phenyl}sulfamoyl)benzamid, N-[(4-nitrophenyl)aminosulfonyl]-benzamid und/oder N-[2-[(phenylamino)carbonyl]amino]phenyl]-benzolsulfonamid
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Farbbildner ein Farbstoff vom Triphenylmethan-Typ, vom Fluoran-Typ, vom Azaphthalid-Typ und/oder vom Fluoren-Typ, bevorzugt vom Fluoran-Typ, ist.
8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Verbindung der Formel (I) ein oder mehrere weitere nicht-phenolische Farbentwickler, besonders bevorzugt 4-Methyl-N-[[[3-[(4-methylphenyl)sulfonyl]oxy]phenyl]amino]carbonyl]-benzolsulfonamid und/oder N-[2-[(phenylamino)carbonyl]amino]phenyl]-benzolsulfonamid vorliegen.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Verbindungen der Formel (I) als Entwickler vorliegen.
10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 4 Gew.-Teile, der Verbindung der Formel (I), bezogen auf den Farbbildner, vorliegen.
11. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von etwa 3 bis etwa 35 Gew.-%, bevorzugt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht, vorliegt.
12. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche farbbildende Schicht übliche Additive, wie beispielsweise Sensibilisierungsmittel, Stabilisatoren, Bindemittel, Trennmittel, Pigmente und/oder Aufheller enthält.
13. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wärmeempfindliche farbbildende Schicht eine Harnstoff-Urethan-Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



- enthält.
14. Verfahren zur Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein Trägersubstrat eine die Ausgangsmaterialien der wärmeempfindlichen farbbildenden Schicht enthaltende wässrige Sus-

pension aufgetragen und getrocknet wird, wobei die wässrige Auftragssuspension einen Feststoffgehalt von etwa 20 bis etwa 75 Gew.-% , bevorzugt von etwa 30 bis etwa 50 Gew.%, aufweist, und mit dem Curtain-Coating-Beschichtungsverfahren bei einer Betriebsgeschwindigkeit der Streichanlage von mindestens etwa 400 m/min, bevorzugt von mindestens etwa 1000 m/min, ganz besonders bevorzugt von mindestens etwa 1500 m/min, aufgetragen und getrocknet wird.

15. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, erhältlich gemäß dem Verfahren nach Anspruch 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2016/100101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B41M5/333

ADD. B41M5/327

B41M5/337

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.
A	WO 2014/080615 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 30 May 2014 (2014-05-30) cited in the application the whole document ----- A JP 2000 229970 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 22 August 2000 (2000-08-22) the whole document -----	1-15 1-15



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

Date of mailing of the international search report

2 June 2016

13/06/2016

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

Vogel, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2016/100101

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2014080615	A1	30-05-2014	CN 104797429 A EP 2923851 A1 JP 5887423 B2 KR 20150065884 A TW 201429935 A US 2015284321 A1 WO 2014080615 A1	22-07-2015 30-09-2015 16-03-2016 15-06-2015 01-08-2014 08-10-2015 30-05-2014
JP 2000229970	A	22-08-2000	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2016/100101

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B41M/333
 ADD. B41M/327 B41M/337

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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.
A	WO 2014/080615 A1 (NIPPON SODA CO [JP]) 30. Mai 2014 (2014-05-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- A JP 2000 229970 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 22. August 2000 (2000-08-22) das ganze Dokument -----	1-15
		1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Juni 2016

13/06/2016

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

Vogel, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2016/100101

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014080615 A1	30-05-2014	CN 104797429 A EP 2923851 A1 JP 5887423 B2 KR 20150065884 A TW 201429935 A US 2015284321 A1 WO 2014080615 A1	22-07-2015 30-09-2015 16-03-2016 15-06-2015 01-08-2014 08-10-2015 30-05-2014
JP 2000229970 A	22-08-2000	KEINE	