

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 499 045 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92100814.0**

(51) Int. Cl.⁵: **B41M 5/30**, B41M 5/132,
B41M 5/165

(22) Anmeldetag: **20.01.92**

(30) Priorität: **09.02.91 DE 4103966**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.08.92 Patentblatt 92/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Hoffmann, Dietrich**
Am Hag 6
W-6701 Roedersheim-Gronau(DE)

(54) **Farbbildner-Zubereitungen.**

(57) Farbbildner-Zubereitungen aus

- A) einem Kern aus festen Teilchen eines Farbbildners,
- B) einer ersten Hülle aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren und
- C) einer zweiten Hülle aus einem vernetzten Polymeren,

Verfahren zur Herstellung dieser Zubereitungen sowie ihre Verwendung zur Herstellung von wärme- und druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und Aufzeichnungsmaterialien, die diese Zubereitungen enthalten.

EP 0 499 045 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbbildner-Zubereitungen aus

- A) einem Kern aus festen Teilchen eines Farbbildners,
- B) einer ersten Hülle aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren und
- C) einer zweiten Hülle aus einem vernetzten Polymeren.

5 Weiterhin betrifft die Erfindung wäßrige Dispersionen, die eine oder mehrere dieser Farbbildner-Zubereitungen enthalten, sowie solche Dispersionen, die zusätzlich einen oder mehrere Elektronenakzeptoren als Farbreaktoren enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der Farbbildnerzubereitungen zur Herstellung von wärme- und druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sowie diese Aufzeichnungsmaterialien selbst.

10 Der Aufbau und die Wirkungsweise von druck- und wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sind wohlbekannt.

Auf einem Träger, in der Regel Papier, Karton oder Folie, ist eine druck- oder wärmeempfindliche Schicht aufgebracht, die einen farblosen oder nur schwach gefärbten Farbbildner enthält, der in Kontakt mit einem Elektronenakzeptor eine Farbreaktion ergibt.

15 Insbesondere bei druckempfindlichen Systemen werden für diese Beschichtung Mikrokapseln verwendet, die den Farbbildner in nicht oder nur schwer flüchtigen Lösungsmitteln (Kernölen) gelöst enthalten und die durch Druckausübung, bei geeigneter Erweichungstemperatur des Wandmaterials aber auch durch punktuelle Wärmeeinwirkung, zerstört werden. Der auf diese Weise freiwerdende Farbbildner kommt dann in Kontakt mit dem sauren Farbreaktoren, der entweder in derselben Schicht oder in einer zweiten Schicht auf demselben Träger oder, wie bei den sog. Reaktionsdurchschreibepapieren, auf der gegenüberliegenden Seite eines weiteren Blattes Papier dispergiert sein kann.

20 Bei wärmeempfindlichen Systemen sind meist nicht verkapselter Farbbildner und Entwickler in einer Schicht auf den Träger aufgebracht. Sie sind dabei in Form unzusammenhängender Teilchen in einem Bindemittel dispergiert. Bei Temperaturerhöhung schmelzen die Komponenten und ermöglichen so die farbbegabende Reaktion zwischen Farbbildner und Entwickler.

Besonders bei den letztgenannten Systemen besteht das Problem, daß bereits bei ihrer Präparation qualitätsvermindernde Hintergrundanfärbungen auftreten können. Diese entstehen durch Vorabentwicklung des Farbbildners, zum einen bei seiner für die Herstellung einer Dispersion erforderlichen extrem feinen Anreibung in wäßrigem Medium, insbesondere wenn dabei Dispergierhilfsmittel wie Polyvinylalkohol zugesetzt werden, und zum anderen vor allem bei Verwendung kostengünstiger, in geringen Mengen wasserlöslicher Entwickler durch Reaktion von Farbbildner und Entwickler bei Aufstreichen ihrer wäßrigen Dispersio-

30 nen auf die Papieroberfläche. Dies ist insbesondere der Fall bei schnell reagierenden Systemen mit reaktiven Komponenten, wie sie beispielsweise für das Telefax-Verfahren erwünscht sind. Auch durch Mikroverkapselung lassen sich Hintergrundfärbungen bei den wärmeempfindlichen Systemen nicht vollständig vermeiden, da immer geringe Mengen an nichtverkapseltem Farbbildner vorliegen. Außerdem sind an das Wandmaterial besondere Anforderungen zu stellen, da es bei geeigneter (nicht zu hoher) Temperatur erweichen muß.

35 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Farbbildner-Zubereitungen zu finden, welche die Herstellung hintergrundanfärbungsfreier wärme- und druckempfindlicher Aufzeichnungsmaterialien auf kostengünstige Weise ermöglichen.

Demgemäß wurden Farbbildner-Zubereitungen aus

- A) einem Kern aus festen Teilchen eines Farbbildners,
- B) einer ersten Hülle aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren und
- C) einer zweiten Hülle aus einem vernetzten Polymeren

45 gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Farbbildner-Zubereitungen durch

- a) Umhüllung von festen Farbbildnerteilchen mit einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren durch Anreiben des Farbbildners mit dem Polymeren in wäßriger Dispersion und
 - b) weitere Umhüllung der in Schritt a) erhaltenen Teilchen mit einem vernetzten Polymeren durch
- 50 Zugabe einer wäßrigen Dispersion des entsprechenden Oligomeren und dessen Aushärtung zu einer zusammenhängenden, die in Schritt a) erhaltenen Teilchen umhüllenden Schicht gefunden.

Außerdem wurden wäßrige Dispersionen, enthaltend eine oder mehrere dieser Farbbildner-Zubereitungen, und solche, enthaltend eine oder mehrere dieser Farbbildner-Zubereitungen und einen oder mehrere Elektronenakzeptoren als Entwickler, gefunden.

55 Nicht zuletzt wurden die Verwendung dieser Farbbildner-Zubereitungen zur Herstellung von wärme- und druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien sowie diese Aufzeichnungsmaterialien selbst gefunden.

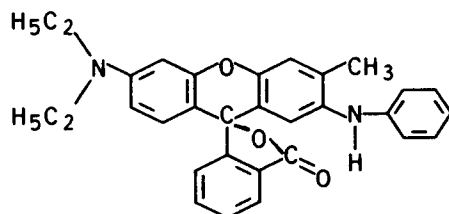
Die erfindungsgemäßen Farbbildner-Zubereitungen enthalten einen Kern aus festen Teilchen eines

Farbbildners. Hierfür geeignet sind die bekanntermaßen in wärme- und druckempfindlichen Aufzeichnungsmedien eingesetzten Farbbildner, die selbst farblos oder kaum gefärbt sind und ihre Farbe in Kontakt mit einem Elektronenakzeptor durch Abgabe eines Elektrons oder Aufnahme eines Protons entwickeln.

Als bevorzugte Farbbildner seien beispielsweise die Lactone wie besonders Kristallviolett-lacton und die Rhodamin- und Diazarhodaminlactone, die Phthalide, die Spirodipyrane wie besonders die Spirodibenzopyrane und vor allem die Fluorane aufgeführt.

Da für viele Verwendungszwecke, u.a. für das Telefax-Verfahren, Farbbildner erwünscht sind, die eine schwarze Farbe ergeben, sind z.B. 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-dialkyl- oder -diarylaminofluorane besonders bevorzugt.

Unter diesen zeichnet sich das 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-diethylaminofluoran



durch seine hohe Reaktivität ganz besonders aus.

Selbstverständlich können auch Farbbildner-Mischungen, die auch Farbbildner aus mehreren der genannten Verbindungsklassen enthalten können, eingesetzt werden, um die gewünschte Farbe, z.B. Schwarz, zu liefern.

Die erste den Kern aus festem Farbbildner umschließende Hülle besteht aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogen Polymeren. Dabei kommen vor allem solche Polymere in Frage, die keine freien Hydroxylgruppen enthalten, also beispielsweise Polyalkylenglykolether wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenglykolether und Methylcellulose mit möglichst hohem Anteil an veretherten Hydroxylgruppen. Ganz besonders geeignet ist Polyvinylpyrrolidon, das in der Regel K-Werte von 10 bis 100, bevorzugt von 30 bis 90 aufweist (Bestimmung der K-Werte nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, S. 48-64 und 71-74 (1932) in 1 gew.-%iger (bei K-Werten unter 30 in 5 gew.-%iger) wäßriger Lösung bei 25 °C).

Die zweite Hülle wird von einem vernetzten Polymeren gebildet. Hierfür sind handelsübliche thermoplastische Polymere wie Polyamide, Polyurethane, Polyisocyanate, Polyacrylate, Copolymere aus Acrylaten und Methacrylaten, Polybutadien, Polykondensate aus Harnstoff, Melamin, Phenol und Formaldehyd sowie Gelatine geeignet, die auf bekannte Weise ausgehärtet und damit im wesentlichen wasserunlöslich gemacht worden sind. Besonders bevorzugt ist vernetztes Melamin-Formaldehyd-Harz, das beispielsweise in der US-A-4 406 816 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäßen Farbbildner-Zubereitungen sind vorteilhaft in zwei Verfahrensschritten zu erhalten.

Die erste Hülle wird zweckmäßigerweise durch Anreiben des Farbbildners mit einer wäßrigen Dispersion des wasserlöslichen, nicht-ionogen Polymeren, vorzugsweise einer Polyvinylpyrrolidon-Dispersion, die in der Regel einen Gehalt von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon aufweist, in wäßrigem Medium auf eine Teilchengröße von üblicherweise 0,1 bis 3 µm aufgebracht. Die Anreibung erfolgt vorteilhaft in einer Perlmühle. In der Regel werden dabei 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Farbbildner, an Polymerem verwendet. Oft ist es von Vorteil, viskositätserniedrigende Mittel wie Acrylsäure/Styrol-Copolymerisate in Mengen von in der Regel 1 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf festes Polyvinylpyrrolidon, zuzusetzen.

Für die zweite Umhüllung wird die im ersten Verfahrensschritt erhaltene Farbbildner-Dispersion in der Regel mit einem Schutzkolloid und einem Oligomeren versetzt, das anschließend z.B. durch Zugabe von Säure ausgehärtet wird und sich auf den vorbehandelten Farbbildnerteilchen niederschlägt.

Vorzugsweise werden hierfür 1 bis 20, besonders 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Farbbildner, einer Mischung aus einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Polyacrylamidomethylenpropansulfosäure und einer 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Melamin-Formaldehyd-Harz im Gewichtsverhältnis 1:1 verwendet. Die Aushärtung erfolgt vorteilhaft durch Zugabe von in der Regel 0,1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Farbbildner, eines Elektrolyten wie eines Alkali- oder Erdalkalimetallsalzes einer anorganischen Säure, z.B. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Dinatriumhydrogenphosphat und vor allem Natriumdihydrogenphosphat, und einer Säure wie Ameisensäure, mit der ein pH-Wert von etwa 3,5 bis 4,5 eingestellt wird, bei einer Temperatur von etwa 70 °C.

Die erfindungsgemäßen Farbbildner-Zubereitungen haben den großen Vorteil, daß sie keine sichtbare Eigenfärbung aufweisen, da eine Vorentwicklung des Farbbildners bei seiner für die Beschichtung von wärme- und druckempfindlichen Papieren erforderlichen feinen Mahlung durch die Zugabe der genannten Polymeren wie besonders Polyvinylpyrrolidon verhindert wird.

Weiterhin können ihre wäßrigen Dispersionen mit wäßrigen Entwickler-Dispersionen gemischt werden, ohne daß eine Verfärbung eintritt. Eine Reaktion des Farbbildners mit eventuell vorhandenem gelösten Entwickler wird durch die doppelte Schutzhülle des Farbbildners verhindert. Die Mischungen sind in der Regel weit über 24 Stunden stabil, so daß sie problemlos für weitere Zwecke eingesetzt werden können.

Es ist möglich, auch die Oberfläche des Entwicklers mit Polymeren zu belegen. In der Regel ist dies jedoch nicht erforderlich, da die Umhüllung des Farbbildners als Schutz ausreicht.

Die erfindungsgemäßen Farbbildner-Zubereitungen können vorteilhaft in wärme- und druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden.

Die Herstellung dieser Materialien erfolgt dabei in üblicher Weise. Etwa 40 gew.-%ige wäßrige Dispersionen der Farbbildner-Zubereitungen werden mit etwa 55 gew.-%igen wäßrigen Entwickler-Dispersionen, je nach Art von Farbbildner und Entwickler, im Gewichtsverhältnis von etwa 1:4 bis 1:15 gemischt und mit einer Schichtstärke von etwa 4 bis 7 g/m² auf den Träger, meist Papier, dessen Oberfläche in der Regel geglättet worden ist, aufgetragen. Das so beschichtete Papier wird anschließend getrocknet.

Als Entwickler kommen dabei die bekanntermaßen in wärme- und druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien eingesetzten Elektronenakzeptoren in Frage. Das sind beispielsweise

- solche auf der Basis von Silikaten wie aktiviertem und saurem Ton, Attapulgit, Bentonit, kolloidalem Siliciumdioxid und Aluminium-, Magnesium- und Zink-Silikaten,
- Carbonsäuren wie Oxal-, Malein-, Bernstein-, Wein-, Zitronen-, Stearinsäure, Benzoe- und p-tert.-Butylbenzoesäure, Phthalsäure, Gallussäure und Salicyl- und substituierte Salicylsäure wie 3-Isopropyl-, 3-Cyclohexyl-, 3,5-Di-tert.-butyl- und 3,5-Di(2-methylbenzyl)salicylsäure,
- Phenolderivate wie 4,4'-Isopropyliden-diphenol, -bis(2-chlorphenol), -bis(2,6-dichlorphenol), -bis(2,6-dibromphenol), -bis(2,6-dimethylphenol) und -bis(2-tert.-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4-chlorphenol) und -bis(4-methyl-6-butylphenol), 4,4'-sec.-Butyliden-diphenol, 4,4'-Cyclohexyliden-diphenol und -bis(2-methylphenol), 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4-tert.-Butyl- und 4-Phenyl-phenol, Phenolharze, α - und β -Naphthol und
- Methyl-4-hydroxy-benzoat sowie
- Salze dieser organischen Akzeptoren.

Entwickler auf der Basis von Phenol sind für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien bevorzugt. Darunter ist 4,4'-Isopropyliden-diphenol (Bisphenol A) besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können weitere üblicherweise verwendete Zusätze in der wärme- oder druckempfindlichen Schicht enthalten. Das sind z.B. Gleitmittel wie Zinkstearat, die zur Glättung der Papieroberfläche beitragen. Insbesondere in wärmeempfindlichen Schichten können auch Sensitizer eingesetzt werden. Das sind spezielle Wachse mit niedrigen Schmelzpunkten, die eine Erniedrigung der Erweichungstemperatur bewirken und damit die Entwicklung beschleunigen.

Die erfindungsgemäßen druck- und wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien weisen keine sichtbaren Hintergrundanfärbungen auf. Photometrische Messungen ergeben Intensitätswerte deutlich unter 1 K/S*100. Die Schwärzungen bzw. die Färbungen allgemein, die beim Drucken erzielt werden, liegen deutlich über 40 K/S*100 (Auswertung nach Kubelka-Munk; Kunststoff-Rundschau 17, S. 282 - 291 (1970)). Die Anforderungen, die an derartige Materialien zu stellen sind, sind damit klar erfüllt.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien haben weiterhin den großen vorteil, daß Farbbildner und Entwickler in beliebiger Weise ausgewählt werden können, ohne auf besonders reaktive Farbbildner und wasserlösliche Entwickler verzichten zu müssen. Damit können auch die zugleich besonders kostengünstigen Komponenten 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-diethylaminofluoran und Bisphenol A eingesetzt werden, so daß schnell reagierende Systeme, die tiefe Schwärzungen ergeben, herstellbar sind.

Beispiele

a) Herstellung der Farbbildner-Zubereitungen

Beispiel 1

10 g des Farbbildners 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-diethylaminofluoran wurden unter Zugabe von 15 g Wasser mit 1 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Dispersion von Polyvinylpyrrolidon (K 30) in einer Perlmühle angerieben, bis eine mittlere Teilchengröße von 1 μ m erreicht war.

Anschließend wurde die auf diese Weise vorbehandelte Farbbildner-Dispersion unter Rühren zunächst mit 1,9 g einer Mischung aus einer 70 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Melamin-Formaldehyd-Harz (Molverhältnis Melamin:Formaldehyd = 1:5,6 bis 1:6,2) und einer 20 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Polyacrylamidomethylenpropansulfosäure im Gewichtsverhältnis 1:1 und dann mit 0,22 g Natriumdihydrogenphosphat versetzt. Danach wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert von 4,2 eingestellt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Zugabe von 2,5 g Wasser wurde das Gemisch zur vollständigen Aushärtung weitere 2 h bei 70 °C gerührt.

Es wurde eine etwa 35 gew.-%ige wäßrige Dispersion von 2-N-Phenylamino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran erhalten, die keine sichtbare Verfärbung aufwies. Die photometrische Messung ergab einen Intensitätswert von 0,1 K/S*100.

Beispiel 2 bis 5

Diese in der nachfolgenden Tabelle genannten Farbbildner-Zubereitungen wurden auf analoge Weise zu Beispiel 1 hergestellt und wiesen vergleichbare Eigenfärbungen im Bereich von 0,1 bis 0,6 K/S*100 auf.

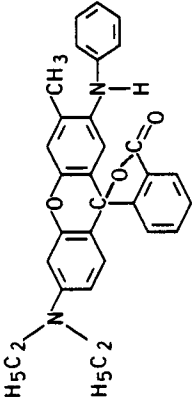
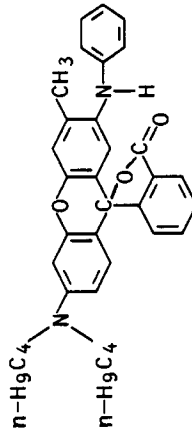
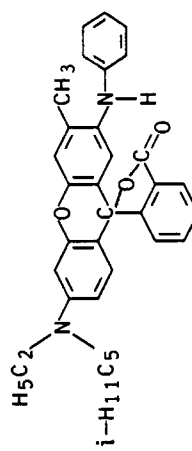
b) Anwendung der Farbbildner-Zubereitungen zur Herstellung von wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien

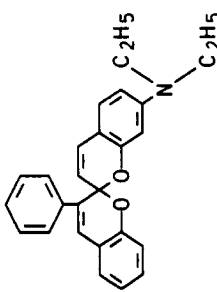
Die unter a) erhaltenen Farbbildner-Dispersionen wurden auf einen Farbbildner-Gehalt von 13 Gew.-% verdünnt und im Gewichtsverhältnis 1:1 mit einer 55 gew.-%igen wäßrigen Dispersion von Bisphenol A gemischt.

Zur Beurteilung der Färbung dieser Thermodispersionen wurden photometrische Messungen mit dem Zeiss Photometer Elrepho durchgeführt und nach Kubelka-Munk in K/S*100 ausgewertet. Die Ergebnisse nach Stehzeiten von 5, 60 und 180 Minuten sind in der unten folgenden Tabelle aufgeführt.

Zur Herstellung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien wurden die Thermodispersionen mit einer 30 µm-Rakel so auf Streichrohpapier aufgetragen, daß sich eine Schichtstärke von ca. 6 g/m² ergab. Das beschichtete Papier wurde mit Warmluft von maximal 50 °C getrocknet.

Die Entwicklung dieser wärmeempfindlichen Schichten wurde jeweils in dem F + O Electronic Systems Thermodrucker der Neckarsteinach GmbH vom Typ 180/300 TES 9024 B mit Wärmeimpulsen von 7 msec durchgeführt. Die erzielten Schwärzungen (bzw. die Blaufärbung in Beispiel 4) wurden nach Kubelka-Munk in K/S*100 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Bsp.	Farbbildner	Verfärbung der Thermodispersionen in K/S·100 nach einer Stehzeit von	Farbstärke bei der Entwicklung in K/S·100
		5 min 60 min 180 min	
1		0,2 0,3 0,5	44,6
2		0,2 0,2 0,2	51,2
3		0,2 0,2 0,3	46,5

Bsp.	Farbbildner	Verfärbung der Thermodispersionen in K/S·100 nach einer Stehzeit von 5 min 60 min 180 min	Farbstärke bei der Entwicklung in K/S·100
4		0,5 0,6 0,7	62,5
5	Mischung Bsp. 1/Bsp. 4 im Gew.-Verhältnis 70:30	0,3 0,4 0,4	40,3

Patentansprüche

1. Farbbildner-Zubereitungen aus
 - A) einem Kern aus festen Teilchen eines Farbbildners,
 - B) einer ersten Hülle aus einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren und
 - C) einer zweiten Hülle aus einem vernetzten Polymeren.
2. Farbbildner-Zubereitungen nach Anspruch 1, erhältlich durch
 - a) Umhüllung von festen Farbbildnerteilchen mit einem wasserlöslichen, nicht-ionogenen Polymeren durch Anreiben des Farbbildners mit dem Polymeren in wäßriger Dispersion und

b) weitere Umhüllung der in Schritt a) erhaltenen Teilchen mit einem vernetzten Polymeren durch Zugabe einer wäßrigen Dispersion des entsprechenden Oligomeren und dessen Aushärtung zu einer zusammenhängenden, die in Schritt a) erhaltenen Teilchen umhüllenden Schicht.

- 5 3. Farbbildner-Zubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend einen farblosen oder kaum gefärbten Farbbildner, der in Kontakt mit einem Elektronenakzeptor eine Farbreaktion ergibt.
4. Farbbildner-Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend einen Farbbildner aus der Gruppe der Fluorane, der Lactone, der Phthalide und der Spirodipyrane.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Farbbildner-Zubereitungen gemäß den Verfahrensschritten von Anspruch 2.
- 15 6. Wäßrige Dispersionen, enthaltend eine oder mehrere Farbbildner-Zubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
7. Wäßrige Dispersionen, enthaltend eine oder mehrere Farbbildner-Zubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und einen oder mehrere Elektronenakzeptoren als Entwickler.
- 20 8. Verwendung von Farbbildner-Zubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von wärme- und druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.
9. Wärme- und druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien, enthaltend eine oder mehrere Farbbildner-Zubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 0814

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	DE-A-2 826 939 (THE MEAD CORPORATION) * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 8; Ansprüche 1,12 * * Seite 14, Zeile 10 - Seite 16, Zeile 3 * ---	1-9	B41M5/30 B41M5/132 B41M5/165
Y	JOURNAL OF IMAGING TECHNOLOGY. Bd. 16, Nr. 6, Dezember 1990, SPRINGFIELD US Seiten 234 - 237; T. USAMI ET AL.: 'TRANSPARENT THERMAL FILM' * Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 15; Abbildungen 1,3,4 * ---	1-9	
A	EP-A-0 052 733 (BASF AG.) * Seite 2, Zeile 4 - Zeile 20 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 15 * ---	1-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 356 (M-644)(2803) 20. November 1987 & JP-A-62 132 673 (SHARP CORPORATION) 15. Juni 1987 * Zusammenfassung * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07 MAI 1992	Prüfer BACON A. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			