

(19)



(11)

EP 2 506 078 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.10.2012 Patentblatt 2012/40

(51) Int Cl.:

G03G 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11160422.9**

(22) Anmeldetag: **30.03.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

(71) Anmelder: **Schoeller Technocell GmbH & Co. KG
49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:

- **Steinbeck, Rainer
49088, Osnabrück (DE)**
- **Kozłowski, Christoph
49076, Osnabrück (DE)**
- **Overberg, Andreas
49078, Osnabrück (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)**

(54) **Aufzeichnungsmaterial für elektrofotografische Druckverfahren**

(57) Beschrieben wird ein Aufzeichnungsmaterial für elektrofotografische Druckverfahren, das ein Trägermaterial, eine metallbeschichtete Kunststoffolie und eine toneraufnehmende Schicht enthält und zur Herstellung

von fotoähnlichen Bildern unter Verwendung von sowohl Trocken- als auch Flüssigtonern geeignet ist.

EP 2 506 078 A1

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial, mit dem Bilder in Fotoqualität mit elektrofotografischen Druckverfahren hergestellt werden können.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

10 **[0002]** Dem Laserdrucker liegt das Prinzip der Elektrofotografie zugrunde. Die Elektrofotografie erzeugt durch eine Abbildung bzw. Belichtung eines Fotoleiters mit dem optischen Abbild einer Vorlage ein latentes Bild aus elektrischen Ladungen, das nachfolgend dazu benutzt wird, selektiv einen Toner aufzutragen (Entwicklung) und ein Abbild (Kopie) der Vorlage, beispielsweise auf Papier, zu erzeugen. Man unterscheidet direkte und indirekte sowie nasse und trockene Elektrofotografie. Die Nassverfahren, auch Flüssigtonerverfahren genannt, nutzen als Entwickler eine Suspension aus
15 einem aliphatischen Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante und dem Toner, während das Trockenverfahren ein Pulver verwendet. Mit Hilfe eines gebündelten Laserstrahls und eines rotierenden Spiegels wird auf die lichtempfindliche Bildtrommel ein Abbild der gewünschten Seite gezeichnet. Die Trommel ist zunächst negativ aufgeladen, wobei die Ladung an den Stellen wieder aufgehoben wird, auf die der Laserstrahl trifft. Die Form der entladenen Flächen auf der Trommel entspricht dem späteren Ausdruck. Über eine Rolle mit negativ geladenem Toner, der an den entladenen
20 Stellen auf der Bildtrommel haften bleibt wird der Toner auf die Trommel gebracht.

[0003] Beim Trockentonerverfahren wird das Papier anschließend über die Bildtrommel geführt. Es streift nur an der Trommel vorbei. Hinter dem Papier wird ein Potenzialfeld aufgebaut. Der Toner wird auf das Papier übertragen und ist dort zunächst lose. Anschließend wird der Toner mit Hilfe einer heißen Walze und unter Druck fixiert. Die Trommel wird entladen und überflüssiger Toner von ihr entfernt.

25 **[0004]** Bei dem Flüssigtonerverfahren wird die Tonersuspension zunächst auf einen beheizten Gummizylinder übertragen, auf dem die Trägerflüssigkeit verdampft und der Toner plastifiziert wird. Von dieser Zwischenwalze (intermediate drum) wird das Tonerbild dann auf das Aufzeichnungsblatt übertragen.

[0005] Die mit Hilfe eines Laser-Druckers erzeugten Bilder sollten eine mit einem Foto vergleichbare Qualität erreichen. Hierzu gehören Eigenschaften wie Glanz, Steifigkeit, Opazität, eine hohe Auflösung und Bildschärfe sowie eine gute
30 Lichtbeständigkeit.

[0006] In der Publikation von HP (Hannelore Breuer): Das Know-how des Druckens: Die neuen Laser-Papiere von HP vom 13.05.2005, erhalten unter 41131.www4.hp.com/Backgrounder_Neue_Laser-Papiere.pdf (Stand vom 31.08.2010) werden mehrlagig beschichtete Papiere mit beidseitig "offener" poröser Oberfläche beschrieben. Unter Verwendung solche Papiere hergestellte Bilder weisen aber eine von herkömmlichen Silberhalogenidbildern deutlich
35 unterschiedliche Haptik und einen unterschiedlichen Glanz der Oberfläche auf.

[0007] Um dem Ziel einer fotoähnlichen Qualität näher zu kommen, werden elektrofotografisch erzeugte Bilder auf Trägermaterialien produziert, die die Haptik und das Aussehen eines typischen Silbersalz-Fotos aufweisen. In der DE 44 35 350 C1 ist ein Bildempfangsmaterial für die Elektrofotografie beschrieben, das ein mit Thermoplasten beschichtetes Basispapier und eine Toner-Empfangsschicht sowie eine antistatische Rückseitenschicht umfasst. Nachteilig an diesem
40 Material ist, dass es hinsichtlich der Tonerfixierung und des Verhaltens im Drucker noch verbesserungsbedürftig ist. Des Weiteren zeigen solche Materialien nach dem Druck eines Bildes störende glänzende Flecken, die von den in den Tonerformulierungen häufig als Trennmittel eingesetzten ölarartigen Substanzen herrühren.

[0008] Weitere Aufzeichnungsmaterialien für elektrofotografische Verfahren sind beispielsweise beschrieben in EP 0 789 281 B1, EP 1 115 559, JP 2006-215 494, JP 2007-188 055 und JP 2010-020 283.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Aufzeichnungsmaterial bereit zu stellen, welches mindestens von einer Seite bedruckbar ist, eine gute, mit einem Silbersalz-Foto vergleichbare Bildqualität und neben einer guten Licht- und
50 Ozonresistenz bei Lagerung ein gutes Einzugs- und Transport-Verhalten im Drucker sowie eine gute Stapelfähigkeit aufweist.

[0010] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Trägermaterial und mindestens einer toneraufnehmenden Schicht, wobei das Aufzeichnungsmaterial eine zwischen dem Trägermaterial und der toneraufnehmenden Schicht angeordnete, mit einem Metall beschichtete Kunststoffolie enthält. Vorzugsweise werden zur Beschichtung der Kunststoffolie Metalle verwendet, die eine elektrische Leitfähigkeit von höchstens 40×10^6 S/m aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit bezeichnet die Fähigkeit eines Stoffs, elektrischen Strom zu leiten, deren Kehrwert ist der spezifische Widerstand. Insbesondere gut geeignet für diesen Zweck ist Aluminium.

[0011] Die für eine Beschichtung mit dem Metall geeignete Kunststoffolie kann eine Polyolefinolie sein, beispielsweise

eine Polyethylen- oder Polypropylenfolie. Sie kann einschichtig oder mehrschichtig aufgebaut sein. Vorzugsweise wird eine mehrschichtige biaxial orientierte Polyolefinfolie, insbesondere eine Polypropylenfolie eingesetzt. Die Polyolefinfolie enthält vorzugsweise eine poröse Kernschicht und mindestens eine im Wesentlichen porenfreie Oberflächenschicht, angeordnet auf mindestens einer Seite der Kernschicht.

[0012] Die Dicke der metallbeschichteten Kunststoffolie kann vorzugsweise 10 bis 50 μm betragen. Die metallbeschichtete Kunststoffolie weist vorzugsweise eine Opazität von mehr als 98% und eine spezifische Oberflächentopografie, ausgedrückt durch einen Rauigkeitswert R_z von 0,01 bis 2 μm auf.

[0013] Das Trägermaterial kann ein unbeschichtetes Rohpapier, ein gestrichenes Rohpapier (mit einer pigmenthaltigen Schicht versehenes Rohpapier) oder ein kunstharzbeschichtetes Papier sein.

[0014] Die toneraufnehmende Schicht kann vorzugsweise einen wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Binder, ein feinteiliges ölabsorbierendes Pigment und/oder eine elektrisch leitfähige Komponente enthalten, wobei die elektrisch leitfähige Komponente ein elektrisch leitfähiges feinteiliges Oxid oder ein elektrisch leitfähiges Polymer sein kann.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Für die Zwecke der Erfindung versteht man unter dem Begriff Rohpapier ein unbeschichtetes oder oberflächengeleimtes Papier. Ein Rohpapier kann neben Zellstoffasern, Leimungsmittel wie Alkylkettendimere, Fettsäuren und/oder Fettsäuresalze, epoxydierte Fettsäureamide, Alkenyl- oder Alkylbernsteinsäureanhydrid, Nassfestmittel wie Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrin, Trockenfestmittel wie anionische, kationische oder amphotere Polyamide oder kationische Stärken, optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Entschäumer und weitere in der Papierindustrie bekannte Hilfsmittel enthalten kann. Das Rohpapier kann oberflächengeleimt sein. Hierzu geeignete Leimmittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol oder oxydierte Stärke. Das Rohpapier kann auf einer Fourdrinier- oder einer Yankee-Papiermaschine (Zylinder-Papiermaschine) hergestellt werden. Das Flächengewicht des Rohpapiers kann 50 bis 250 g/m^2 , insbesondere 80 bis 180 g/m^2 , betragen. Das Rohpapier kann in unverdichteter oder verdichteter Form (geglättet) eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind Rohpapiere mit einer Dichte von 0,8 bis 1,2 g/cm^3 , insbesondere 0,90 bis 1,1 g/cm^3 . Als Zellstoffasern können beispielsweise gebleichter Hartholz-Kraftzellstoff (LBKP), gebleichter Nadelholz-Kraftzellstoff (NBKP), gebleichter Laubholzsulfitzellstoff (LBSP) oder gebleichter Nadelholzsulfitzellstoff (NBSP) eingesetzt werden. Es können auch aus Papierabfällen gewonnene Zellstoffasern verwendet werden. Die genannten Zellstoffasern können auch gemischt eingesetzt werden und Anteile anderer Fasern, zum Beispiel von Kunstharzfasern, zugemischt werden. Bevorzugt jedoch werden Zellstoffasern aus 100% Laubholz Zellstoff eingesetzt. Die mittlere Faserlänge des ungemahlten Zellstoffs beträgt vorzugsweise 0,6 bis 0,85 mm (Kajaani-Messung). Ferner weist der Zellstoff einen Ligningehalt von weniger als 0,05 Gew.-% auf, insbesondere 0,01 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Zellstoffs.

[0016] Als Füllstoff können beispielsweise Kaoline, Calciumcarbonat in seinen natürlichen Formen wie Kalkstein, Marmor oder Dolomitstein, gefälltes Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Talkum, Silica, Aluminiumoxid und deren Gemische im Rohpapier eingesetzt werden. Besonders geeignet ist Calciumcarbonat mit einer Korngrößenverteilung, bei der mindestens 60 % der Teilchen kleiner sind als 2 μm und höchstens 40 % kleiner sind als 1 μm . In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung wird Calcit mit einer Korngrößenverteilung eingesetzt, bei der etwa 25 % der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 1 μm und etwa 85 % der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 2 μm aufweisen.

[0017] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann auf dem Rohpapier eine pigmenthaltige Schicht angeordnet sein. Das Pigment kann ein Metalloxid, Silikat, Carbonat, Sulfid oder Sulfat sein. Besonders gut geeignet sind Pigmente wie Kaoline, Talkum, Calciumcarbonat und/oder Bariumsulfat. Besonders bevorzugt ist ein Pigment mit einer engen Korngrößenverteilung, bei der mindestens 70% der Pigmentpartikel eine Größe von kleiner als 1 μm aufweisen. Der Anteil des Pigments mit der engen Korngrößenverteilung an der gesamten Pigmentmenge beträgt mindestens 5 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%. Besonders gute Ergebnisse sind mit einem Anteil des Pigments mit der engen Korngrößenverteilung von 30 bis 80 Gew.-% des Gesamtpigments zu erreichen. Unter einem Pigment mit einer engen Korngrößenverteilung werden erfindungsgemäß auch Pigmente mit einer Korngrößenverteilung verstanden, bei der mindestens etwa 70 Gew.-% der Pigmentpartikel eine Größe von kleiner als etwa 1 μm aufweist und bei 40 bis 80 Gew.-% dieser Pigmentpartikel die Differenz zwischen dem Pigment mit der größten Korngröße (Durchmesser) und dem Pigment der kleinsten Korngröße kleiner als etwa 0,4 μm ist. Als besonders vorteilhaft erwies sich ein Calciumcarbonat mit einem $d_{50\%}$ -Wert von etwa 0,7 μm .

[0018] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann in der pigmenthaltigen Schicht eine Pigmentmischung eingesetzt werden, die aus dem oben genannten Calciumcarbonat und Kaolin besteht. Das Mengenverhältnis Calciumcarbonat/Kaolin beträgt vorzugsweise 30:70 bis 70:30. Das Mengenverhältnis Bindemittel/Pigment in der pigmenthaltigen Schicht kann 0,1 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,5, insbesondere jedoch etwa 0,9 bis 1,3 betragen. In der pigmenthaltigen Schicht kann jedes bekannte wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Bindemittel eingesetzt

werden. Besonders geeignet sind hierzu neben Latexbindern filmbildende Stärken wie thermisch modifizierte Stärken, insbesondere Maisstärken oder hydroxypropylierte Stärken. Die pigmenthaltige Schicht kann mit allen in der Papierherstellung üblichen Auftragsaggregaten inline oder offline aufgebracht werden, wobei die Auftragsmenge so gewählt wird, dass nach dem Trocknen das Auftragsgewicht 0,1 bis 30 g/m², insbesondere 1 bis 20 g/m², oder gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform 2 bis 8 g/m² beträgt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die pigmenthaltige Schicht mit einer innerhalb der Papiermaschine integrierten Leimpresse oder Filmpresse aufgetragen.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Rohpapier oder das gestrichene Rohpapier beidseitig mit Kunstharzschichten versehen sein. Die Kunstharzschichten (vorderseitige und/oder rückseitige Kunstharzschicht) können vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer enthalten. Insbesondere geeignet hierfür sind Polyolefine, beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polypropylen, 4-Methylpenten-1 und deren Gemische sowie Polyester, beispielsweise Polycarbonate. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ist das thermoplastische Polymer ein biologisch abbaubares Polymer und/oder ein Polymer auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie ein linearer Polyester, thermoplastische modifizierte Stärke, oder Polymilchsäure oder eine Mischung dieser Polymere untereinander oder mit anderen Polymeren.

[0020] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die vorderseitige und/oder rückseitige Kunstharzschicht mindestens 40 Gew.-% HDPE mit einer Dichte von mehr als 0,95 g/cm³, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die aus 65 Gew.-% HDPE mit einer Dichte von mehr als 0,95 g/cm³ und 35 Gew.-% LDPE mit einer Dichte von weniger als 0,935 g/cm³ besteht.

[0021] Die Kunstharzschichten können Weißpigmente wie Titandioxid sowie weitere Hilfsstoffe wie optische Aufheller, Farbstoffe und Dispergierhilfsmittel enthalten. In einer besonderen Ausgestaltungsform der Erfindung werden antistatische wirkende Substanzen, insbesondere elektrisch leitfähige anorganische Pigmente, zu den Kunstharzschichten zugefügt.

[0022] Das Auftragsgewicht der Kunstharzschichten kann 5 bis 50 g/m², insbesondere 5 bis 30 g/m², bevorzugt jedoch 10 bis 20 g/m² betragen. Die Kunstharzschicht kann auf das Rohpapier oder das gestrichene Rohpapier einschichtig extrudiert oder mehrschichtig coextrudiert werden. Die Extrusionsbeschichtung kann mit Maschinengeschwindigkeiten bis 600 m/min erfolgen.

[0023] Die Kunstharzschichten können in einer Ausgestaltungsform der Erfindung symmetrisch auf beiden Seiten des Rohpapiers aufgetragen werden, d.h. die Kunstharzschichten auf beiden Seiten des Rohpapiers weisen dieselbe Zusammensetzung auf und sind hinsichtlich der Oberflächentopografie identisch. Erfindungsgemäß kann die Oberfläche der Kunstharzschicht auf beiden Seiten Rauigkeitswerte Rz von 0,03 bis 15 µm aufweisen. Die Bestimmung der Rauigkeit Rz erfolgt durch einen Hommel-Oberflächenabtaster nach DIN 4768.

[0024] In einer weiteren Ausgestaltungsform der Erfindung, die ein einseitig bedruckbares glänzendes Aufzeichnungsmaterial zum Ziel hat, hat die Kunstharzschicht auf derjenigen Seite des Aufzeichnungsmaterials, die die toneraufnehmende Schicht trägt und die für das Bedrucken vorgesehen ist (Vorderseite), eine geringere Rauigkeit als die auf der Rückseite. In dieser Ausgestaltungsform weist die für die Bedruckung vorgesehene Seite der Kunstharzschicht Rauigkeitswerte Rz von 0,03 bis 1,8 µm auf, während die auf der nicht zur Bedruckung vorgesehenen Seite angeordnete Kunstharzschicht Rauigkeitswerte Rz von 12 bis 16 µm aufweist.

[0025] Auf die zum Bedrucken vorgesehene Seite des Trägermaterials, insbesondere eines Rohpapiers oder gestrichenen Rohpapiers, wird erfindungsgemäß zunächst eine metallbeschichtete Kunststoffolie aufkaschiert. Dabei wird eine polymere Schicht, vorzugsweise Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), zwischen das Trägermaterial und die Kunststoffolie extrudiert. Die Dicke der Polyethylenschicht beträgt 6 bis 15 g/m², insbesondere 6 bis 10 g/m².

[0026] Die metallbeschichtete Kunststoffolie kann erfindungsgemäß einseitig oder beidseitig auf das Trägermaterial aufkaschiert sein. In der Ausführungsform der Erfindung, in der die metallbeschichtete Kunststoffolie nur auf einer Seite des Trägermaterials angeordnet ist, kann die Rückseite des Trägermaterials mit einem thermoplastischen Polymer extrusionsbeschichtet sein. Insbesondere geeignet sind hierfür Polyolefine, beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polypropylen, 4-Methylpenten-1 und deren Gemische sowie Polyester. Das Auftragsgewicht der rückseitigen Polymerschicht kann 5 bis 50 g/m², insbesondere 5 bis 30 g/m² betragen. In einer weiteren Ausgestaltungsform der Erfindung kann auf der Rückseite eine einschichtige oder mehrschichtige Kunststoffolie, insbesondere eine biaxial orientierte Polypropylenfolie, aufgetragen werden. Die Kernschicht kann im Wesentlichen porenfreie Oberflächenschichten auf beiden Seiten enthalten.

[0027] Die metallbeschichtete Seite der auf dem Trägermaterial aufgetragenen Folie wird im nächsten Schritt mit einer toneraufnehmenden Beschichtungslösung gestrichen, die nach Trocknung eine toneraufnehmende Schicht bildet. In der besonderen Ausgestaltungsform der Erfindung, die ein beidseitig bedruckbares Auszeichnungsmaterial zum Ziel hat, sind die metallbeschichtete Kunststoffolie und die toneraufnehmende Schicht auf beiden Seiten des Trägermaterials aufgetragen.

[0028] Die toneraufnehmende Schicht enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder einen wasserdispergierbaren Binder, ein feinteiliges Pigment und/oder eine elektrisch leitfähige Komponente.

[0029] Der Binder in der toneraufnehmenden Schicht kann jeder für Papierbeschichtungen gebräuchliche Binder sein,

bevorzugt werden Stärke, Polyvinylalkohol, Acrylate oder Copolymere von Acrylaten mit anderen Monomeren verwendet. Besonders bevorzugte Binder sind Ethylenacrylsäure-Copolymere, insbesondere solche mit einem Schmelzbereich von 70 bis 100°C.

[0030] Das feinteilige Pigment in der toneraufnehmenden Schicht ist erfindungsgemäß ein feinteiliges anorganisches Pigment, beispielsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Aluminiumsilicat, Calciumcarbonat, Zinkoxid, Zinnoxid, Antimonoxid, Titandioxid, Indiumoxid oder ein Mischoxid dieser Oxide. In einer besonderen bevorzugten Ausführungsform ist das feinteilige Pigment Zinkoxid, Zinnoxid, Antimonoxid, Titandioxid Indiumoxid oder ein Mischoxid dieser Oxide. Die feinteiligen Pigmente können einzeln oder als Mischungen in der toneraufnehmenden Schicht vorhanden sein.

[0031] Die feinteiligen Pigmente in der toneraufnehmenden Schicht weisen vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von kleiner als 1000 nm, insbesondere kleiner als 200 nm auf. Bevorzugt werden insbesondere Pigmente mit einer BET-Oberfläche von 30 m²/g bis 400m²/g. Erfindungsgemäße Pigmente können durch das Flammenverfahren oder durch nasschemische Fällungsverfahren erhalten werden.

[0032] Die elektrisch leitfähige Komponente in der toneraufnehmenden Schicht kann erfindungsgemäß ein elektrisch leitfähiges Polymer und/oder ein elektrisch leitfähiges Pigment sein. Erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Polymere können solche sein, bei denen die elektrische Ladung in Form von Ionen transportiert wird, wie Polystyrolsulfonsäure. Bevorzugt werden aber Polymere, in den die elektrische Ladung in Form von Elektronen oder Defektelektronen transportiert werden, beispielsweise Polyaniline und Polythiophene. Besonders bevorzugt ist als leitfähiges Polymer das mit Polystyrolsäure dotierte Poly(3,4-ethylen-dioxythiophen) (PEDOT:PSS), welches zum Beispiel unter den Namen CLE-VIOS® oder ORGACON® erhältlich ist. Wird erfindungsgemäß ein Polymer als elektrisch leitfähige Komponente in der toneraufnehmenden Schicht eingesetzt, kann diese in einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Binder ganz oder teilweise ersetzen.

[0033] Erfindungsgemäße leitfähige Pigmente können unter anderem aus Metallpulver oder Kohlenstoff bestehen. Bevorzugt werden jedoch Oxide wie Antimonoxid, Zinnoxid, Indiumoxid oder besonders bevorzugt Titandioxid oder Zinkoxid oder Mischoxide der Elemente Antimon, Indium, Titan, Zink oder Zinn. Die erfindungsgemäßen leitfähigen Pigmente weisen vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von kleiner als 1000 nm, besonders bevorzugt kleiner als 200 nm auf. Wird ein leitfähiges Pigment als elektroleitfähige Komponente eingesetzt, kann diese in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auch gleichzeitig das feinteilige Pigment der toneraufnehmenden Schicht darstellen.

[0034] Die Menge der elektrisch leitfähigen Komponente in der toneraufnehmenden Schicht wird so gewählt, dass der Oberflächenwiderstand des Aufzeichnungsmaterials weniger als 15 log (Ohm/cm) beträgt, gemessen nach DIN 53483. Sie kann erfindungsgemäß in einem Bereich zwischen 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht, liegen.

[0035] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung enthält die toneraufnehmende Schicht zusätzlich anionische oder nichtionische oberflächenaktive Mittel in einer Menge von 0,01 bis 4,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die getrocknete Schicht.

[0036] Die toneraufnehmende Schicht kann gegebenenfalls auch weitere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise Matierungsmittel, Farbstoffe, Vernetzungsmittel, Gleitmittel, Anti-Blocking-Mittel und andere übliche Additive.

[0037] Die Beschichtungsmasse zur Bildung der toneraufnehmenden Schicht kann mit allen in der Papierherstellung üblichen Auftragsaggregaten inline oder offline aufgebracht werden, wobei die Menge so gewählt wird, dass nach dem Trocknen das Auftragsgewicht höchstens 3 g/m², insbesondere 0,1 bis 2 g/m², oder gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform 0,3 bis 0,7 g/m² beträgt. Die Beschichtungsmasse kann als Strich mit Hilfe eines üblichen, innerhalb der Extrusionsbeschichtungsanlage integrierten Auftragswerkes aufgetragen werden. Hierzu besonders gut geeignet ist beispielsweise ein 3-Walzenauftrag oder eine Rakelvorrichtung.

[0038] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können auf die toneraufnehmende Schicht weitere Schichten wie Schutzschichten oder glanzverbessernde Schichten aufgetragen werden. Das Auftragsgewicht solcher Schichten ist vorzugsweise kleiner als 1 g/m².

[0039] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE

[0040] Ein Rohpapier A wurde aus Eukalyptus-Zellstoff hergestellt. Zur Mahlung wurde der Zellstoff als etwa 5 %ige wässrige Suspension (Dickstoff) mit Hilfe eines Refiners auf einen Mahlgrad von 36 °SR gemahlen. Die mittlere Faserlänge betrug 0,64 mm. Die Konzentration der Zellstofffasern im Dünnstoff betrug 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Zellstoffsuspension. Dem Dünnstoff wurden Zusatzstoffe zugesetzt wie kationische Stärke in einer Menge von 0,4 Gew.-%, als ein neutrales Leimungsmittel Alkylketendimer (AKD) in einer Menge von 0,48 Gew.-%, Nassfestmittel Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrinharz (Kymene®) in einer Menge von 0,36 Gew.-% und ein natürliches CaCO₃ in einer Menge von 10 Gew.-%. Die Mengenangaben beziehen sich auf die Zellstoffmasse. Der Dünnstoff, dessen pH-Wert auf etwa 7,5 eingestellt wurde, wurde vom Stoffauflauf auf das Sieb der Papiermaschine gebracht, worauf die Blattbildung unter

Entwässerung der Bahn in der Siebpartie der Papiermaschine erfolgte. In der Pressenpartie erfolgte die weitere Entwässerung der Papierbahn auf einen Wassergehalt von 60 Gew.-%, bezogen auf das Bahngewicht. Die weitere Trocknung erfolgte in der Trockenpartie der Papiermaschine mit beheizten Trockenzyklindern. Es entstand ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 160 g/m² und einer Feuchte von etwa 7%.

[0041] Das Rohpapier wird auf beiden Seiten mit einer Streichmasse aus einem Styrolacrylat-Binder, Stärke und einer Pigmentmischung aus Calciumcarbonat und Kaolin mit einem Auftragsgewicht von je 15 g/m² auf beiden Seiten gestrichen, getrocknet und anschließend mit einem Kalanderglättet. Das so erhaltene Material wird im Folgenden als Rohpapier A bezeichnet und für die nachfolgende Kaschierung der metallbeschichteten Folie im Extruder eingesetzt.

[0042] Das Rohpapier B wurde in gleicher Weise wie Rohpapier A aus Eukalyptus-Zellstoff hergestellt. Es enthält aber in der Zellstoffdispersion zusätzlich Titandioxid in einer Menge, dass die Rohpapierbahn nach Fertigstellung 10 Gew.-% TiO₂, bezogen auf Trockenmasse enthält. Dieses Rohpapier B wurde direkt, ohne Aufbringen einer weiteren Streichmasse, für die nachfolgende Kaschierung der metallbeschichteten Folie in einem Extruder eingesetzt.

[0043] Beide zur Bedruckung vorgesehene Oberflächen (Vorderseiten) der Rohpapiere A und B wurden nach Bestrahlung mit einer Corona-Entladung mit einer metallisierten mehrschichtigen biaxial orientierten Polypropylen-Folie (BOPP-Film, PZN, Vibac GmbH) im Extruder laminiert, wobei ein Film aus Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) zwischen das Papierträgermaterial und die Kunststoffolie extrudiert wurde. Die Dicke des haftvermittelnden Polyethylenfilms, betrug 8 g/m². Die der zu bedruckenden Seite gegenüberliegende Seite (Rückseite) der Rohpapiere A und B wurde mit einem Polyethylengemisch aus 30 Gew.-% eines Polyethylens niedriger Dichte (LDPE, d=0,923 g/cm³) und 70 Gew.-% eines Polyethylens hoher Dichte (HDPE, d=0,964 g/cm³) mit einem Auftragsgewicht von 40 g/m² im Extruder beschichtet. Der Kühlzylinder wurde so gewählt, dass die resultierende Oberfläche der Rückseite eine Rauigkeit von 0,9 µm aufweist, gemessen als Rz-Wert nach DIN 4768. Die erhaltenen Materialien werden im Folgenden mit A1 und B1 bezeichnet.

[0044] Anschließend wurden die mit der metallisierten Folie beschichteten Seiten mit der toneraufnehmenden Streichmasse beschichtet und getrocknet. Die Auftragsmenge der Streichmasse wurde so dabei gewählt, dass sich ein Trockenauftrag von 0,5 g/m² ergibt. Die Zusammensetzung der Streichmassen ist nachfolgend angegeben.

Streichmasse a

[0045] Es wurde eine Dispersion von 3,0 g eines leitfähigen Pigments (Antimondotiertes Titan-Zinnoxid FT-2000, Hersteller ISK IS-HIHARA SANGYO KAISHA Ltd., Japan) in 27 g Wasser hergestellt und mittels eines Rotor-Stator-Mischsystems (ULTRA-TURRAX® der Firma IKA®, Deutschland) so lange behandelt bis die mittlere Teilchengröße des Pigments 180 nm beträgt. 22,4 g Ethylenacrylat-Dispersion MICHEM PRIME® 4990 R.E. wurden mit der so hergestellten Dispersion, 0,1 g Netzmittel SURFYNOL® 440 und 47,5 g Wasser gemischt.

Streichmasse b

[0046] 16,3 g Ethylenacrylat-Dispersion MICHEM PRIME® 4990 R.E. wurden mit 29,0 g einer Dispersion von AERO-SIL® 300 (Hersteller Evonik Degussa AG, Deutschland) mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-%, 3 g einer Dispersion von Polystyrolsulfonsäure (VERSA® TL 130, Hersteller Akzo Nobel Surface Chemistry AB, Schweden, Polymergehalt 30 Gew.-%), 0,1 g Netzmittel SURFY-NOL® 440 und 51,6 g Wasser gemischt.

Streichmasse c

[0047] 19,3 g Ethylenacrylat-Dispersion MICHEM PRIME® 4990 R.E. wurden mit 29,0 g einer Dispersion von AERO-SIL® 300 (Hersteller Evonik Degussa AG, Deutschland) mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.-%, 0,1 g Netzmittel SURFYNOL® 440 und 51,6 g Wasser gemischt.

VERGLEICHBSBEISPIELE

[0048] Beide zur Bedruckung vorgesehene Oberflächen der Rohpapiere A und B wurden nach Bestrahlung mit einer Corona-Entladung mit einer biaxial orientierten Polypropylenfolie TREFAN TND 35 (Hersteller Treofan Germany GmbH & Co. KG) laminiert. Die Rückseiten der Papiere wurden mit einem Polyethylengemisch wie in den erfindungsgemäßen Beispielen extrusionsbeschichtet. Die erhaltenen Materialien werden im Folgenden mit A2 und B2 bezeichnet.

[0049] Beide zur Bedruckung vorgesehenen Oberflächen der Papiere A2 und B2 wurden anschließend mit einer toneraufnehmenden Streichmasse beschichtet und getrocknet. Die Auftragsmenge der Streichmasse wurde so dabei gewählt, dass sich ein Trockenauftrag von 0,5 g/m² ergibt. Die Zusammensetzung der Streichmasse ist nachfolgend angegeben.

Streichmasse d (Vergleich)

[0050] Zu 27,9 g einer Ethylenacrylat-Dispersion MICHEM PRIME® 4990 R.E. (erhältlich von der Firma Michelman, Belgien) mit einem Polymergehalt von 35,7 Gew.-% wurden 0,1 g Netzmittel Surfynol® 440 (erhältlich von Air Products, Niederlande) und 72 g Wasser gemischt.

[0051] Die gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispiel erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden den nachstehend beschriebenen Prüfungen unterzogen.

Oberflächenwiderstand

Gemessen mit einer Kammelektrode nach DIN 53483, Angabe in log(Ohm/cm)

[0052] Verklebungstest: Zwei Blätter des Trägermaterials in DIN-A4-Größe werden bei 23°C und 50% RF aufeinandergelegt und mit einem 10 kg-Gewicht belastet. Nach 65 Stunden werden die Blätter manuell getrennt und das Haften / Verkleben bewertet.

[0053] +: Keine Verklebung,

○ : leichte Verklebung,

-: starke Verklebung

[0054] Tonerhaftung: Die Aufzeichnungsmaterialien werden mit einem elektrofotografischen Drucker vom Typ HP® Indigo® 6000 bedruckt und bei 23°C / 50% RF die Haftung des Toners durch Aufkleben und Widerabziehen eines Klebestreifens der Sorte TESA 4104 beurteilt.

[0055] +: Tonerschicht bleibt unbeschädigt,

○ : Tonerschicht etwas abgerissen,

-: Tonerschicht vollständig vom Träger abgerissen.

[0056] Visuelle Beurteilung des Drucks auf Glanzstellen: Die Aufzeichnungsmaterialien werden mit einem elektrofotografischen Drucker vom Typ HP® Indigo® 6000 bedruckt und das Druckbild visuell beurteilt.

[0057] +: keine Glanzstellen,

- Glanzstellen erkennbar.

[0058] Die Prüfergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Aufzeichnungsmaterial		Oberflächenwiderstand	Verklebungstest	Tonerhaftung	Glanzstellen
A1a	Erfindung	7,4	+	+	+
Alb	Erfindung	12,0	+	+	+
A1c	Erfindung	12,5	+	+	+
B1a	Erfindung	7,4	+	+	+
B1b	Erfindung	12,0	+	+	+
B1c	Erfindung	12,5	+	+	+
A2d	Vergleich	>14,9	○	○	-
B2d	Vergleich	>14,9	○	○	-

[0059] Zusätzlich wurden Druckversuche mit den mit Trockentonern arbeitenden Druckern IGen® 3 von XEROX® und NeXpress® von Kodak® durchgeführt. In der folgenden Tabelle 2 sind die Prüfergebnisse (Mittelwerte für die 3 Drucker) dargestellt. Der Tonerübertrag auf das Auszeichnungsblatt wurde dabei visuell aufgrund der Gleichmäßigkeit von homogen gedruckten Farbflächen bewertet, wobei "+" für gute Gleichmäßigkeit, "○" für leichte Dichteschwankungen und "-" für starke Dichteschwankungen im Druckbild steht.

Aufzeichnungsmaterial		Tonerübertrag	Tonerhaftung	Glanzstellen
A1a	Erfindung	+	+	+
Alb	Erfindung	+	+	+
A1c	Erfindung	○	+	+
B1a	Erfindung	+	+	+
B1b	Erfindung	+	+	+
B1c	Erfindung	○	+	+
A2d	Vergleich	-	○	-
B2d	Vergleich	-	○	-

BEWERTUNG DER ERGEBNISSE

[0060] Es zeigte sich, dass die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien erhaltenen Bilder ein mit Silberhalogenidbildern vergleichbares Aussehen und eine vergleichbare Haptik aufweisen. Die Haftung des Toners an der Oberfläche ist bei den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien gut, die Blätter verkleben nicht miteinander, laden sich elektrostatisch nicht auf und ergeben einen gleichmäßigen Tonerübertrag bei Verwendung sowohl von Trockentonern als auch flüssigen Tonern. Glanzstellen durch Tropfen der in den Tonern als Hilfsstoffe verwendeten Öle werden sicher vermieden.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für elektrofotografische Druckverfahren, enthaltend ein Trägermaterial und mindestens eine toneraufnehmende Schicht, **dadurch gekennzeichnet, dass**, das Aufzeichnungsmaterial eine zwischen dem Trägermaterial und der toneraufnehmenden Schicht angeordnete, mit einem Metall beschichtete Kunststoffolie enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall eine elektrische Leitfähigkeit von höchstens 40×10^6 S/m aufweist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall Aluminium ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunststoffolie eine metallbeschichtete mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie ist.
5. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallbeschichtete Seite der Kunststoffolie eine spezifische Rauigkeit, ausgedrückt durch den Rauigkeitswert R_z , von 0,01 bis 2 μm aufweist.
6. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückseite des Trägermaterials eine Kunstharzschicht aufweist.
7. Aufzeichnungsschicht nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunstharzschicht eine extrudierte Polyolefinschicht oder eine aufkaschierte Polymerfolie ist.
8. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die toneraufnehmende Schicht einen wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Binder, ein feinteiliges anorganisches Pigment und/oder eine elektroleitfähige Komponente enthält.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wasserdispergierbare Binder ein Ethylenacrylat-Polymer oder Ethylenacrylat-Copolymer ist.
10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das feinteilige Pigment Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Kieselsäure, ein Oxid von Antimon, Indium, Titan, Zink oder Zinn oder ein Mischoxid zweier oder mehrerer dieser Elemente ist.
11. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das feinteilige Pigment eine mittlere Teilchengröße von 10 nm bis 2 µm aufweist.
12. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das feinteilige Pigment eine BET-Oberfläche von 10 m²/g bis 400 m²/g aufweist.
13. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähige Komponente ein feinteiliges, elektrisch leitfähiges Pigment ist.
14. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leitfähige Komponente ein elektroleitfähiges Polymer ist.
15. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge der elektroleitfähigen Komponente in der toneraufnehmenden Schicht 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 4,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht.
16. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermaterial ein Rohpapier oder ein gestrichenes Rohpapier ist.
17. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oberflächenwiderstand des Aufzeichnungsmaterials weniger als 15 log(Ohm/cm), gemessen nach DIN 53483, beträgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 11 16 0422

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 6 155975 A (KYODO PRINTING CO LTD) 3. Juni 1994 (1994-06-03) * Zusammenfassung *	1	INV. G03G7/00
X	US 2004/229004 A1 (SPICE EARL C [US] ET AL) 18. November 2004 (2004-11-18)	1,8, 14-16	
Y	* Absatz [0002] * * Absatz [0015] * * Absatz [0024]; Beispiel 1 * * Ansprüche 1,11,17 *	2-4, 6-13, 15-17	
Y	US 2008/124536 A1 (IWAMOTO KIYOSHI [JP] ET AL) 29. Mai 2008 (2008-05-29) * Absatz [0043] - Absatz [0045] * * Absatz [0022] - Absatz [0033] *	10-13, 15-17	
Y	EP 0 713 151 A1 (SCHOELLER FELIX JUN FOTO [DE]) 22. Mai 1996 (1996-05-22) * Zusammenfassung * * Seite 2, Zeile 48 - Zeile 58 * * Seite 3, Zeile 7 - Zeile 15 * * Seite 5, Zeile 40 - Zeile 45 * * Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 40 *	6-8, 10-13,17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	JP 59 037551 A (FUJI XEROX CO LTD) 1. März 1984 (1984-03-01) * Zusammenfassung *	2,3	G03G
Y	EP 1 080 880 A1 (ALUSUISSE TECH & MAN AG [CH]) 7. März 2001 (2001-03-07) * Absatz [0018] * * Absatz [0019] * * Absatz [0024] - Absatz [0027] * * Absatz [0037] *	2-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 28. Juli 2011	Prüfer Vogt, Carola
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 16 0422

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	EP 0 789 281 A2 (MOBIL OIL CORP [US] MOBIL OIL CORP EXXONMOBIL OIL CORP [US]) 13. August 1997 (1997-08-13) * Zusammenfassung * * Seite 6; Beispiel 1 * -----	9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 28. Juli 2011	
		Prüfer Vogt, Carola	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

2

EPO FORM 1503 03-82 (P04C03)

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

EP 11 16 0422

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

28-07-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 6155975 A	03-06-1994	JP 3109930 B2	20-11-2000
US 2004229004 A1	18-11-2004	US 2005129880 A1	16-06-2005
US 2008124536 A1	29-05-2008	WO 2006059561 A1	08-06-2006
EP 0713151 A1	22-05-1996	AT 202219 T	15-06-2001
		AU 688081 B2	05-03-1998
		AU 3061795 A	04-04-1996
		CA 2158321 A1	22-03-1996
		DE 4435350 A1	28-03-1996
		DK 713151 T3	17-09-2001
		ES 2159590 T3	16-10-2001
		JP 8211645 A	20-08-1996
		PT 713151 E	31-10-2001
		RO 117950 B1	30-09-2002
		US 5658677 A	19-08-1997
JP 59037551 A	01-03-1984	KEINE	
EP 1080880 A1	07-03-2001	WO 0114139 A1	01-03-2001
EP 0789281 A2	13-08-1997	AT 217982 T	15-06-2002
		AU 706673 B2	24-06-1999
		AU 7427596 A	21-08-1997
		BR 9700938 A	01-09-1998
		CA 2194524 A1	13-08-1997
		DE 69712650 D1	27-06-2002
		DE 69712650 T2	05-09-2002
		ES 2175258 T3	16-11-2002
		ID 16448 A	02-10-1997
		IL 119808 A	31-01-2000
		JP 9329909 A	22-12-1997
		SG 80560 A1	22-05-2001

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4435350 C1 [0007]
- EP 0789281 B1 [0008]
- EP 1115559 A [0008]
- JP 2006215494 A [0008]
- JP 2007188055 A [0008]
- JP 2010020283 A [0008]