



(11) **EP 2 546 068 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.01.2013 Patentblatt 2013/03

(51) Int Cl.:
B41M 5/155 (2006.01) B41M 5/124 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12175324.8**

(22) Anmeldetag: **06.07.2012**

(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

(30) Priorität: **14.07.2011 EP 11173923**

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

(72) Erfinder: **Heyer, Dr., Horst**
32791 Lage (DE)

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

(54) **Aufzeichnungsmaterial für druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes und Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials**

(57) Vorgeschlagen wird ein Aufzeichnungsmaterial für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes und in einem besonderen Maße ein dafür zu nutzendes Herstellungsverfahren, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- ☐ Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;
- ☐ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:
 - ein anorganisches Pigment,
 - ein Bindemittel,
 - Zink-Salicylat als ein Farbakzeptor;

- ☐ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer CF- Beschichtung;
- ☐ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;
- ☐ Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung mit eingekapselten Farbstoffvorläufern;
- ☐ Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CB- Beschichtung auf der Rückseite des Substrats;
- ☐ Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung;
- ☐ Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der vorderseitigen CF- Beschichtung und der rückseitigen CB- Beschichtung.

EP 2 546 068 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Aufzeichnungsmaterial für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes, mindestens umfassend:

- ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten,
- eine auf der Vorderseite des Substrates ausgebildete CF-Beschichtung, aufweisend mindestens einen Farbakzeptor,
- und eine auf der Rückseite des Substrates ausgebildete CB-Beschichtung, aufweisend mindestens eingekapselte Farbstoffvorläufer.

[0002] Die Erfindung betrifft genauso und in einem besonderen Maße ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes.

[0003] Die Erfinderschaft sah sich vor die Aufgabe gestellt, der Öffentlichkeit ein neues Aufzeichnungsmaterial bzw. ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung von Schriftbildern zur Verfügung zu stellen,

☐ das über eine hervorragende Kurzzeit-Farbentwicklung sowie über eine sehr gute Farbtintensität der durch lokale Druckeinwirkung bewirkten Schriftbilder verfügt, weil die bekannten druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien hier mitunter am Markt nicht vollends überzeugende Ergebnisse zu bringen in der Lage sind,

☐ das über eine gute Offset-Bedruckbarkeit insbesondere auf der Seite mit der CF-Beschichtung verfügt, weil Kundenanforderungen inzwischen häufig eine Offsetbedruckung der druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vorsehen und

☐ das im Rahmen seiner Herstellung einen problemlosen und stabilen Maschinenlauf auch bei höheren Maschinenlaufgeschwindigkeiten gewährleistet.

[0004] Die Aufgabe wird nach den Erkenntnissen der Erfinderschaft gelöst mittels eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes, mindestens umfassend:

- ein bahnförmiges Substrat, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten,
- eine auf der Vorderseite des Substrates ausgebildete CF-Beschichtung, aufweisend mindestens einen Farbakzeptor,
- und eine auf der Rückseite des Substrates ausgebildete CB-Beschichtung, aufweisend mindestens eingekapselte Farbstoffvorläufer,

wobei das erfindungsgemäß vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial dadurch gekennzeichnet wird, dass die CF-Beschichtung als den mindestens einen Farbakzeptor Zink-Salicylat aufweist.

[0005] Die Erfindung betrifft ferner und im gleichen Maße auch ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes in all den hier noch offenbarten Ausführungsformen und -varianten.

[0006] Dabei umfasst ein derartiges Verfahren bevorzugt mindestens die folgenden Verfahrensschritte:

- ☐ Ausbilden eines bahnförmigen Substrats, aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;
- ☐ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung

mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel,
- Zink-Salicylat als ein Farbakzeptor;

☐ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer CF- Beschichtung;

☐ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;

☐ Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung mit eingekapselten Farbstoffvorläufern;

☐ Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CB- Beschichtung auf der Rückseite des Substrats;

☐ Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung;

☐ Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der vorderseitigen CF- Beschichtung und der rückseitigen CB- Beschichtung.

[0007] Zum notwendigen klaren Verständnis der vorliegenden Schrift werden unter CF-Schichten (coated front) solche Schichten bzw. Beschichtungen verstanden, die Farhentwickler (Farbnehmer bzw. Farbakzeptoren) aufweisen, welche als Farhentwicklerpigment, oder wie im erfindungsgemäßen Fall als öllösende sauer reagierende organische Substanzen ausgebildet sein können und die mit geeigneten Farbstoffvorläufern, bevorzugt LeukoFarbstoffe, zu einer Farbreaktion führen, bei der ein Farbkomplex gebildet wird. Zu den aus dem Stand der Technik allgemein bekannten organischen Farbakzeptoren gehören beispielsweise phenolische Substanzen, wie Phenol, Resorcin, Naphthole und Salicylsäure, die auch alkylsubstituiert sein können und die als Monomere, Oligomere oder Polymere (Harze) vorliegen können.

[0008] Nun weist das diesseits vorgeschlagene Aufzeichnungsmaterial auf der Rückseite seines Substrates eine so genannte CB-Schicht (coated back) auf. Dabei werden Aufzeichnungsmaterialien, die vorderseitig eine CF-Schicht mit Farbnehmern bzw. Farbakzeptoren und rückseitig eine CB-Schicht aufweisen, als so genannte CFB-Materialien, -Blätter oder-Bögen bezeichnet. Die CB-Schicht enthält dabei im Rahmen ihres grundsätzlichen Aufbaus Mikrokapseln, innerhalb derer sich in einem geeigneten Lösungsmittel Farbstoffvorläufer befinden. Grundsätzlich bewirkt die Ausübung eines lokal begrenzten Druckes auf die CB-Beschichtung beispielsweise durch Beschriftung mittels Stift oder Schreibmaschine ein Aufbrechen der Mikrokapseln, was zu einer Freisetzung der zuvor eingekapselten Farbstoffvorläufer führt. Kommen dann Farbstoffvorläufer aus den Mikrokapseln der CB-Schicht in Kontakt mit dem Zink-Salicylat als mindestens ein Farbakzeptor innerhalb einer gegenüberliegend angrenzenden CF-Schicht, kommt es zur Ausbildung einer Farbreaktion, die genau nur dort stattfindet, wo zuvor durch die Druckausübung die Mikrokapseln aufgebrochen sind: in der Regel geschieht dieses entlang einer Schriftlinie, die durch Beschriftung mittels Stift oder Schreibmaschine ausgebildet wird.

[0009] Insbesondere bei CFB-Blättern besteht nun die Gefahr, dass sich die Farbstoffvorläuferlösung auch innerhalb des CFB-Blattes ausbreitet und auf die Vorderseite, d. h. die CF- Schicht durchschlägt, wodurch hier eine unerwünschte Farbreaktion ausgelöst wird. Zur Vermeidung werden die entsprechenden Substrate, sofern sie aus Papier ausgebildet sind, in der Masse voll geleimt, was auch diesseits als besonders bevorzugt gilt. Alternativ werden insbesondere bei CFB-Blättern, ohne darauf im Sinne der vorliegenden Erfindung beschränkt zu sein, die CF-Beschichtungen und/oder die CB-Beschichtungen mit Barriere bildenden Zwischenbeschichtungen zum Substrat hin unterlegt, was bedeutet, dass die Barriere bildenden Zwischenbeschichtungen zwischen Substrat und CF-Beschichtung und/oder zwischen Substrat und CB-Beschichtung ausgebildet sind. Auch eine solche Ausführung gilt als bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0010] Grundsätzlich sind allgemein Zink-Benzoate als Farbakzeptor in farbreaktiven Aufzeichnungsmaterialien bekannt. So offenbart beispielsweise die nicht gattungsgemäße EP 1 375 182 A1 das mit Zink-Salicylat nicht identische Zink-4-Nitrobenzoate als Entwicklerkomponente in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien. In der EP 2 161 255 A1 werden allgemein unter anderem Zink-Benzoate und auch solche Farhentwickler, zu der auch das diesseits vorgeschlagene Zink-Salicylat gehört, als Komponenten von farbreaktiven Aufzeichnungsmaterialien offenbart, ohne auf mögliche Konzentrationen in den Farbreaktionsschichten einzugehen.

[0011] Gegenstand der US 4,257,935 A ist eine farbentwickelnde Streichfarbenzusammensetzung, welche gemäß einführender Passagen bevorzugt für druckempfindliche Aufzeichnungssysteme Verwendung finden soll. Ausschließlich im Rahmen eines Beispiels und innerhalb eines Vergleichs mit einem handelsüblichen Transferblatt enthält eine solche Streichfarbenzusammensetzung neben Zink-Salicylat als Farbakzeptor sowie Stärke und Latex als Bindemittel ein Clay

als Pigment, dessen mögliche Einbindung in der die dort vorgeschlagene Streichfarbenzusammensetzung erläuternden Beschreibung keine Erwähnung findet.

[0012] Im gleichen Maße ist aus der EP 0 485 064 A1 eine SC (selfcontained) -Streichfarbenzusammensetzung zur Ausbildung eines Selbstdurchschreibepapiers bekannt, für die Zink-Salicylat als Farbakzeptor, eine Vielzahl möglicher Komponenten wie Stärke und Polyvinylalkohol als Bindemittel sowie optional auch verschiedene Pigmente als mögliche Füllstoffe offenbart werden.

[0013] Schließlich schlägt auch die EP 0 360 522 A2 eine Entwickler-Zusammensetzung vor, welche als möglichen Farbakzeptor Zink-Salicylat enthält. Während die mögliche Einbindung von Bindemitteln in die Entwickler-Zusammensetzung erwähnt wird, sucht man nach möglichen Hinweisen auf die Einbindung von Pigmenten in eine solche Entwickler-Zusammensetzung vergebens.

[0014] Als Ergebnis intensiver Untersuchungen erkannte die Erfinderschaft, dass es für die erste Beschichtungszusammensetzung und für die aus der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildeten CF-Beschichtung im Rahmen der diesseitigen Vorschläge für ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial und für ein dazugehöriges Herstellungsverfahren als bevorzugt gilt, wenn das Zink-Salicylat in einem Bereich von 4 bis 14 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der CF-Beschichtung - und ganz besonders bevorzugt in einem noch weiter verengten Bereich von 5,5 bis 11,0 Gew.-% - erneut bezogen auf das Gesamtgewicht der CF-Beschichtung - in dieser CF-Beschichtung eingebunden ist. Dabei kristallisierte sich entsprechend der dieser Erfindung zugrunde liegenden Entwicklungs- und Produktionsarbeiten eine besondere Präferenz der Erfinderschaft hinsichtlich des Einsatzes von Zink-Salicylat ER-054 des Herstellers Sanko Co., Ltd., Japan, heraus.

[0015] Bevorzugt weist die erste Beschichtungszusammensetzung und die aus der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildete CF-Beschichtung im Rahmen der diesseitigen Vorschläge für ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial und für ein dazugehöriges Herstellungsverfahren zusätzlich mindestens ein anorganisches Pigment auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- ☐ natürliches Kaolin,
- ☐ kalziniertes Kaolin,
- ☐ Kieselsäure,
- ☐ Talkum,
- ☐ natürliches Kalziumkarbonat,
- ☐ gefälltes Kalziumkarbonat
- ☐ sowie Aluminium(hydr)oxid.

Es ist insbesondere möglich, dass die erste Beschichtungszusammensetzung und die aus der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildete CF-Beschichtung eine Pigmentmischung enthält, wobei die Pigmentmischung mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt genau zwei anorganische Pigmente enthält, jeweils erneut ausgesucht aus der obigen Liste. Ganz besonders bevorzugt seitens der Erfinderschaft umfasst die erste Beschichtungszusammensetzung und die aus der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildete CF-Beschichtung eine Pigmentmischung aus genau zwei stofflich verschiedenen anorganischen Pigmenten, jeweils ausgesucht aus der obigen Liste.

[0016] Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführung enthält die erste Beschichtungszusammensetzung und die aus der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildete CF-Beschichtung eine Pigmentmischung ausschließlich aus natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat. In einem solchen Fall zeigten die der Erfindung voraus gegangenen Versuche und Versuchsanfertigungen, dass eine besondere Präferenz seitens der Erfinderschaft auf eine erste Beschichtungszusammensetzung und auf eine aus der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildete CF-Beschichtung gelegt wird, bei dem als Pigment eine Pigmentmischung aus natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat enthalten ist, wobei das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis von natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat in einem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 liegt.

[0017] Wesentlich an einer derartigen Pigmentmischung ist die Einstellung der Porosität der CF-Beschichtung in entscheidender Weise über mindestens zwei, wie oben ausgeführt bevorzugt über genau zwei Pigmente, von denen das eine Pigment eine tendenziell höhere Porosität der Beschichtung gewährleistet, wobei in der bevorzugten Pigmentmischung des vorherigen Absatzes diese Aufgabe seitens des gefällten Kalziumkarbonats wahrgenommen wird, während das andere Pigment eine tendenziell niedrigere Porosität der Beschichtung zu gewährleisten hat, im bevorzugten Beispiel durch das natürliche Kaolin gegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde erkannt, dass mittels der

Porosität sowohl die Offset-Bedruckbarkeit als auch die Selbsttrenn-Verleimbarkeit des Papiers optimiert werden kann. Die Erfinderschaft konnte bei den diesbezüglich besonders überzeugenden Proben, aufweisend ein Substrat mit rückseitiger CB-Beschichtung und einem vorderseitigen Beschichtungsauftrag als CF-Schicht aus einer ersten Beschichtungszusammensetzung gemäß den Eckdaten aus Tabelle 1, Bristow-Messwerte (Prüfflüssigkeit: Levacell violett 6 BG, verdünnt 1:500; Tintenmenge: 40 µm; schmaler Spalt) in einem bevorzugten Bereich von:

■ 25,0 - 32,0 cm (Messgeschwindigkeit 1,60 mm/sec),

■ 31,0 - 37,0 cm (Messgeschwindigkeit 3,45 mm/sec),

■ 37,0 - 45,0 cm (Messgeschwindigkeit 8,55 mm/sec)

notieren. Nicht zuletzt, um solche bevorzugte Messwerte zu erreichen, gelten genauso Pigmentmischungen aus kalziniertem Kaolin und Aluminiumhydroxid insbesondere mit einem Mischungsverhältnis in einem Bereich von 1 : 1,8 bis 1 : 2,8 sowie aus kalziniertem Kaolin und Talkum insbesondere mit einem Mischungsverhältnis in einem Bereich von 1 : 3,5 bis 1 : 6,5 als besonders bevorzugt.

[0018] Es wurde gleichsam und als Ergebnis der schon angedeuteten zahlreichen, dieser Erfindung vorausgegangenen Versuche und Versuchsanfertigungen erkannt, wenn das auf Gew.-% innerhalb der CF-Beschichtung bezogene Verhältnis

Zink-Salicylat_{gesamt}: anorganisches Pigment_{gesamt}

in einem Bereich von 1 : 6,5 bis 1 : 14,0,

und noch weiter eingeschränkt in einem Bereich von 1 : 7,2 bis 1 : 12,5 liegt, weshalb diese oben offenbarten Gew.-%-Verhältnisse als besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten..

[0019] Neben einem anorganischen Pigment und insbesondere einer Pigmentmischung aus mindestens zwei anorganischen Pigmenten, ausgesucht aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid enthält die erste Beschichtungszusammensetzung und die aus der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgebildete CF-Beschichtung im Rahmen der diesseitigen Vorschläge für ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial und für ein dazugehöriges Herstellungsverfahren bevorzugt mindestens ein Bindemittel, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Styrol-Butadien-Latex, Styrol-Acrylat-Latex, Stärke, Polyvinylalkohol.

Auch Mischungen aus mehreren Bindemitteln, insbesondere aus mehreren der genannten Bindemittel sind vorstellbar. Die Präferenz der Erfinderschaft liegt dabei auf Styrol-Butadien-Latex, der insbesondere zusammen mit Stärke zum Einsatz kommt.

[0020] Im Rahmen einer möglichen Ausführungsform kann die CF-Beschichtung auch nur partiell, beispielsweise

- in Form eines Musters oder
- in Form geometrischer Figuren, wie Quadrat, Rechteck, Ellipse oder
- in Form alphanumerischer Zeichen,

aufgetragen sein. In diesem Fall, aber in keinsten Weise beschränkt auf diesen Fall, gilt es als bevorzugt, wenn die Vorderseite des Substrates zwischen dem Substrat selbst und der CF-Beschichtung

(a.) eine Stärke-Präparation gegebenenfalls mit Oberflächen leimenden Zusätzen und/oder

(b.) einen pigmentierten Überzug aufweist. Dieser pigmentierte Überzug weist dann bevorzugt mindestens ein anorganisches Pigment auf, wofür sich insbesondere natürliches Kalziumkarbonat anbietet. Jedoch auch folgende anorganische Pigmente sind als Bestandteile dieses pigmentierten Überzugs zwischen Substrat und CF-Beschichtung sehr gut bis gut geeignet: Siliziumoxid, Bentonit, kalziniertes Kaolin sowie Aluminiumoxid. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar. Neben den anorganischen Pigmenten enthält ein solcher pigmentierter Überzug mindestens ein Bindemittel bevorzugt auf Basis eines synthetischen Polymers, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders geeignete Ausführungsform dar.

[0021] Als bahnförmiges Substrat gilt Papier als bevorzugt, das insbesondere zum Einsatz kommt

■ als nicht oberflächenbehandeltes, in der Masse geleimtes Papier,

■ als ungeleimtes, aber zumindest vorderseitig und/oder rückseitig präpariertes Papier - wobei als Mittel zur Präparation bevorzugt eine Stärkelösung gegebenenfalls mit Oberflächen leimenden Zusätzen zum Einsatz kommt,

■ als zumindest vorderseitig mit einer Polyolefinbeschichtung versehenes Papier.

Das als bahnförmiges Substrat zum Einsatz kommende Papier für das diesseits vorgeschlagene druckempfindliche Aufzeichnungsmaterial und für das diesseits vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials enthält bevorzugt und zur Gewährleistung einer optimierten Selbsttrennverleimbarkeit insbesondere Mittel zur Hydrophobierung und gegebenenfalls auch zusätzlich insbesondere anorganische Pigmente.

Neben Papier ist als bahnförmiges Substrat beispielsweise eine Folie, insbesondere eine Corona-behandelte Folie genauso vorstellbar.

[0022] Bei dem hier vorgeschlagenen Aufzeichnungsmaterial für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes mit einem Substrat und einer vorderseitig ausgebildeten CF-Beschichtung und einer rückseitig ausgebildeten CB-Beschichtung, sind innerhalb der CB-Beschichtung die Farbstoffvorläufer eingekapselt in Mikrokapseln, die hinsichtlich Größe und darin bevorzugt verwendete Leuko-Farbstoffen weitestgehend nicht eingeschränkt sind. Besonders bewährt sind jedoch solche Mikrokapseln, die ein Wandmaterial aus Melamin-Formaldehyd-Harz bei einer bevorzugten mittleren Kapselgröße in einem Bereich insbesondere von 4 bis 6 µm aufweisen. Als Kapselinhalt kommt bevorzugt Diisopropyl-naphtalin-Öl (KMC-Öl der Rütgers Novares GmbH, Duisburg - Deutschland), insbesondere bevorzugt in Kombination mit einem Erdöldestillat zum Einsatz, wobei diese Diisopropyl-naphtalinöl-Mischung dann bevorzugt 100-50 Gew.-% Diisopropyl-naphtalin-Öl und 0-50 Gew.-% Erdöldestillat, ganz besonders bevorzugt 80-60 Gew.-% Diisopropyl-naphtalin-Öl und 20-40 Gew.-% Erdöldestillat umfasst bei Bezug vorstehender Gew.-%-Angaben auf die Gesamtheit an der Diisopropyl-naphtalinöl-Mischung. In dieser Diisopropyl-naphtalinöl-Mischung sind die Farbstoffvorläufer gelöst. Die gesamte Mikrokapsel enthält bevorzugt für die diesseitigen Vorschläge innerhalb der vorliegenden Schrift als Farbstoffvorläufer LeukoFarbstoffe in einem Bereich von 4 bis 7,5 Gew.-%. Der bevorzugte Anteil an der Diisopropyl-naphtalin-Öl-Mischung liegt dann in einem Bereich von 77 bis 86 Gew.-%, während der Anteil des Wandmaterials bevorzugt in einem Bereich von 8 bis 12 Gew.-% liegt. Dabei beziehen sich diese Gew.-%-Werte auf die Masse der fertigen Mikrokapsel.

[0023] Das Ausbilden des bahnförmigen Substrates geschieht beispielsweise auf einer Papiermaschine, bei der in mindestens einer vorgeschalteten Mischbütte eine Papierpulpel aus verschiedenen Zellstoffen, gegebenenfalls Holzschliff, Füllstoffen und Wasser angesetzt wird und wo zu dieser Papierpulpel vor Ihrer Zuführung zur Papiermaschine bevorzugt weitere Bestandteile wie beispielsweise Harzleim zur Masseleimung, Mittel zur Hydrophobierung sowie weitere übliche Zuschlagstoffe, wie Pigmente, Nuancierfarbstoffe und/oder optische Aufheller zugegeben werden. Nach einem möglichen Glätten der Papierbahn als bahnförmiges Substrat kann diese am Ende der Papiermaschine als Halbfertigprodukt auf einen Tambour aufgerollt werden.

[0024] Nach einem gegebenenfalls notwendigen vorgeschalteten Abrollen des bahnförmigen Substrats als Halbfertigprodukt von einem Tambour wird die erste Beschichtungszusammensetzung bevorzugt unter Nutzung eines Streichaggregats auf die Vorderseite des Substrats aufgebracht, wobei das Streichaggregat bevorzugt ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk und hier insbesondere Filmpresse, Rollraketstreichwerk, Messerstreichwerk, Luftbürste und ganz besonders bevorzugt Vorhangbeschichter. Gerade bei der Nutzung eines Vorhangbeschichters sowohl in seiner Ausgestaltung als Schlitzgießer mit nach unten geöffnetem Farbkopf, aus dem sich unmittelbar der Farbvorhang bildet, wie auch in seiner Ausgestaltung als Gleitflächenbeschichter, bei dem der Farbkopf die Beschichtungsmasse auf ein schräges Ablaufblech gibt, von wo aus sich der Farbvorhang bildet, konnten besonders überzeugende Produkt- und insbesondere Maschinenlaufeigenschaften innerhalb des Streichvorgangs beobachtet werden, was schließlich zu einem besonders homogenen Erscheinungsbild der CF-Beschichtung aus der ersten Beschichtungszusammensetzung führt. Die zur Ausbildung dieser CF-Beschichtung genutzte erste Beschichtungszusammensetzung ist dabei bevorzugt wässrig. Die anschließende Trocknung der ersten Beschichtungszusammensetzung geschieht üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Nach dem Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung wird die so ausgebildete CF-Beschichtung bevorzugt zumindest leicht satiniert. Die flächenbezogene Masse der CF-Beschichtung aus der ersten Beschichtungszusammensetzung liegt bevorzugt zwischen 3,2 und 7,2 g/m² und noch besser zwischen 3,4 und 5,2 g/m².

[0025] Bei dem diesseits vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes werden für ihren jeweiligen Auftrag erste Beschichtungszusammensetzungen ausgebildet, wie sie bereits in den vorherigen Absätzen ausführlich diskutiert wurden. Neben Zink-Salicylat als ein

Farbakzeptor weisen diese ersten Beschichtungszusammensetzungen gemäß den einzelnen und bevorzugten Ausführungsformen

- als anorganisches Pigment mindestens ein solches auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- ☐ natürliches Kaolin,
- ☐ kalziniertes Kaolin,
- ☐ Kieselsäure,
- ☐ Talkum,
- ☐ natürliches Kalziumkarbonat,
- ☐ gefälltes Kalziumkarbonat
- ☐ sowie Aluminium(hydr)oxid

- und als Bindemittel mindestens ein solches auf, ausgesucht aus der Liste, umfassend:

- ☐ Styrol-Butadien-Latex,
- ☐ Styrol-Acrylat-Latex,
- ☐ Stärke,
- ☐ Polyvinylalkohol.

[0026] Bei einer ganz besonders bevorzugten Ausgestaltung der CF-Beschichtung konnten dabei besonders überzeugende Ergebnisse erzielt werden, wenn eine Rezeptur nach den Eckdaten der folgenden Tabelle 1 benutzt wurde, die als ganz besonders bevorzugt gelten:

Tabelle 1:

Komponente	Menge
Gefälltes Kalziumkarbonat	Zusammen 60-80 Gew.-% mit einem Verhältnis Kalzium-karbonat : Kaolin in einem Bereich von 2:1 bis 1:2
Natürliches Kaolin	
Stärke	Zusammen 8-30 Gew.-% mit einem Verhältnis Stärke : Styrol-Butadien-Latex in einem Bereich von 1:1 bis 1:3
Styrol-Butadien-Latex	
Zink-Salicylat	4-14 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5,5 bis 11 Gew.-%

[0027] Die Aufbringung der zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CB-Beschichtung auf der Rückseite des Substrats geschieht bevorzugt mittels eines Streichaggregats, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Vorhangbeschichter, Streichmesser- und (Roll-)Rakelstreichwerk. Gerade bei der Nutzung eines Vorhangbeschichters sowohl in seiner Ausgestaltung als Schlitzgießer mit nach unten geöffnetem Farbkopf, aus dem sich unmittelbar der Farbvorhang bildet, wie auch in seiner Ausgestaltung als Gleitflächenbeschichter, bei dem der Farbkopf die Beschichtungsmasse auf ein schräges Ablaufblech gibt, von wo aus sich der Farbvorhang bildet, konnten hervorragende Produkt- und insbesondere Maschinenlaufeigenschaften innerhalb des Streichvorgangs beobachtet werden, was schließlich zu einem besonders homogenen Erscheinungsbild der CB-Beschichtung aus der zweiten Beschichtungszusammensetzung führt. Auch die zur Ausbildung der CB-Beschichtung genutzte zweite Beschichtungszusammensetzung ist bevorzugt wässrig. Die sich nach der Aufbringung anschließende Trocknung der zweiten Beschichtungszusammensetzung geschieht erneut üblicherweise durch ein Verfahren, bei dem Wärme zugeführt wird, wie es durch Heißluft-Schwebetrockner oder auch Kontakttrockner geschieht. Bewährt ist auch eine Kombination aus den aufgeführten Trockenverfahren. Die flächenbezogene Masse der CB-Beschichtung aus der zweiten Beschichtungszusammensetzung liegt bevorzugt zwischen 2,2 und 6,2 g/m² und noch besser zwischen 2,4 und 3,8 g/m².

[0028] Es stellt eine ganz besonders bevorzugte Ausführung des diesseits vorgeschlagenen Verfahrens dar, wenn sowohl die erste Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der vorderseitigen CF-Beschichtung wie auch die zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung der rückseitigen CB-Beschichtung mit einem Vorhangbeschichter aufgebracht werden. Dabei zeichnet sich das diesseits vorgeschlagene Verfahren in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsvariante dadurch aus, dass beide Beschichtungen innerhalb nur eines einzigen Durchlaufs durch eine Streichmaschine aufgetragen werden, wobei diese Streichmaschine dann zwei Vorhangbeschichter mit jeweils nachgeschalteten Trockenbereichen aufweist. Ein solches Verfahren mit Auftrag sowohl der vorderseitigen CF-Beschichtung wie auch mit rückseitiger CB-Beschichtung innerhalb nur eines Maschinendurchlaufs ist nicht beschränkend genauso in eine Papiermaschine zu integrieren.

[0029] Die nachfolgenden Beispiele werden zusammen mit den nachfolgenden Vergleichsbeispielen die Erfindung weiter verdeutlichen:

[0030] Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als bahnförmiges Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 47 g/m^2 unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen und insbesondere unter Zusatz von Harzleim zur Masseleimung und unter Zusatz von Mitteln zur Hydrophobierung hergestellt. Zur Herstellung von Proben des erfindungsgemäßen Beispiels 1 wird noch innerhalb der Papiermaschine unter Verwendung einer Filmpresse vorderseitig auf das bahnförmige Substrat eine CF-Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von $5,0 \text{ g/m}^2$ ausgebildet, wofür eine erste Beschichtungszusammensetzung genutzt wird, wie sie wiedergegeben wird in der weiter unten stehenden Tabelle 2. Zur Herstellung von Proben der drei weiteren erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 4 und von vier Vergleichsbeispielen wird das bahnförmige Substrat am Ende der Papiermaschine als Halbfertigprodukt auf einen Tambour aufgerollt.

[0031] Zur weiteren Herstellung von Proben der erfindungsgemäßen Beispiele 2 bis 4 und der vier Vergleichsbeispiele wird innerhalb einer Streichmaschine nach dem notwendigen Abrollen des bahnförmigen Substrats als Halbfertigprodukt vom Tambour vorderseitig unter Verwendung eines Vorhangbeschichters in seiner Ausgestaltung als Schlitzgießer eine CF-Beschichtung und rückseitig unter Verwendung eines weiteren Vorhangbeschichters in seiner Ausgestaltung als Schlitzgießer eine zweite Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CB-Beschichtung aufgebracht. Dabei enthält die zweite Beschichtungszusammensetzung als Hauptbestandteile

☐ mehr als 50 Gew.-% Melamin-Formaldehyd-Harz Mikrokapseln, welche in ihrem Inneren KMC-Öl und eine Leuko-Farbstoff-Mischung als Farbstoffvorläufer beinhalten,

☐ knapp 25 Gew.-% Stärkekörner als Abstandhalter zwischen den Mikrokapseln, und

☐ knapp 20 Gew.-% einer Mischung als Polyvinylalkohol und Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel.

Während die rückseitige CB-Beschichtung mit einer flächenbezogenen Masse von $3,4 \text{ g/m}^2$ aufgetragen wird, liegt die flächenbezogene Masse für die vorderseitige CF-Beschichtung bei $4,2 \text{ g/m}^2$.

[0032] Innerhalb der vier erfindungsgemäßen Beispiele und der vier Vergleichsbeispiele wird die CF-Beschichtung alternativ aus acht verschiedenen ersten Beschichtungszusammensetzungen ausgebildet, wobei sich diese Beschichtungszusammensetzungen unterscheiden wie wiedergegeben in der nachfolgenden Tabelle 2.

Tabelle 2

Komponente	Menge [Gew.-%]							
	Erfindungs- gemäßes Beispiel 1	Erfindungs- gemäßes Beispiel 2	Erfindungs- gemäßes Beispiel 3	Erfindungs- gemäßes Beispiel 4	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4
Gefälltes Kalzi- umkarbonat	33,6	37,8	---	---	37,8	36,6	75,4	---
Natürliches Kao- lin	33,6	37,8	---	---	37,8	36,6	---	75,4
kalziniertes Kao- lin	---	---	23,0	31,0	---	---	---	---
Aluminiumhydro- xid	---	---	53,7	---	---	---	---	---
Talkum	---	---	---	46,5	---	---	---	---
Stärke	6,7	4,5	3,8	---	4,5	4,4	4,5	4,5
Styrol-Butadien- Latex	13,5	7,6	---	6,2	7,5	7,3	7,5	7,5
Styrol-Acrylat- Latex	---	---	6,9	---	---	---	---	---
Polyvinylalkohol	---	---	---	3,9	---	---	---	---
Zink-Salicylat	9,1	9,1	9,1	9,1	---	---	9,1	9,1
Phenolharz	---	---	---	---	9,1	11,7	---	---

[0033] Bei der Betrachtung der fertig gestellten Proben einerseits der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 und andererseits der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 wird die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Beispiele hinsichtlich der zuvor definierten Aufgabenaspekte

(i.-1) Kurzzeit-Farbentwicklung,

(i.-2) Farbtintensität,

(ii.) Offset-Bedruckbarkeit und

(iii.) Runnability

im Zusammenspiel mit zwei jeweils gleichen CFB-Aufzeichnungsmaterialien schnell klar. Es ergeben sich Beurteilungen gemäß Tabelle 3:

Aspekt	Erfindungsgemäßes Beispiel 1	Erfindungsgemäßes Beispiel 2	Erfindungsgemäßes Beispiel 3	Erfindungsgemäßes Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
(i.-1)	++	++	++	++	0	0	+	0
(i.-2)	++	++	++	++	0	0	+	+
(ii.)	++	++	++	++	+	+	--	--
(iii.)	++	++	++	++	++	0	+	++

[0034] Die in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile.

5 Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes, mindestens umfassend:

- ein bahnförmiges Substrat,
aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten,
 - eine auf der Vorderseite des Substrates ausgebildete CF-Beschichtung, aufweisend mindestens einen Farbakzeptor,
 - eine auf der Rückseite des Substrates ausgebildete CB-Beschichtung, aufweisend mindestens eingekapselte Farbstoffvorläufer,
- dadurch gekennzeichnet, dass**
die CF-Beschichtung als den mindestens einen Farbakzeptor Zink-Salicylat aufweist.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zink-Salicylat in einem Bereich von 4 bis 14 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der CF-Beschichtung - in dieser CF-Beschichtung eingebunden ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zink-Salicylat in einem Bereich von 5,5 bis 11,0 Gew.-% - bezogen auf das Gesamtgewicht der CF-Beschichtung - in dieser CF-Beschichtung eingebunden ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Beschichtung zusätzlich mindestens ein anorganisches Pigment enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% innerhalb der CF-Beschichtung bezogene Verhältnis
Zink-Salicylat_{gesamt}: anorganisches Pigment_{gesamt}
in einem Bereich von 1 : 6,5 bis 1 : 14,0 liegt.

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Beschichtung als anorganisches Pigment eine Pigmentmischung aus natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat enthält.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das auf Gew.-% bezogene Mischungsverhältnis von natürlichem Kaolin und gefälltem Kalziumkarbonat in einem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 liegt.

8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Beschichtung zusätzlich mindestens ein Bindemittel enthält, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Styrol-Butadien-Latex, Styrol-Acrylat-Latex, Stärke, Polyvinylalkohol.

9. Bahnförmiges Aufzeichnungsmaterial nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die CF-Beschichtung nur partiell aufgetragen ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials für die druckinduzierte Ausbildung eines Schriftbildes nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- ☐ Ausbilden eines bahnförmigen Substrats,
aufweisend eine Vorderseite als die erste der beiden Substratseiten und eine Rückseite als die zweite der beiden Substratseiten;
- ☐ Vorbereiten einer ersten Beschichtungszusammensetzung, wobei diese erste Beschichtungszusammensetzung mindestens umfasst:

- ein anorganisches Pigment,
- ein Bindemittel,
- Zink-Salicylat als ein Farbakzeptor;

- 5 ☐ Aufbringen der vorbereiteten ersten Beschichtungszusammensetzung auf der Vorderseite des Substrates zur Ausbildung einer CF- Beschichtung;
- ☐ Trocknen der ersten Beschichtungszusammensetzung;
- ☐ Vorbereiten einer zweiten Beschichtungszusammensetzung mit eingekapselten Farbstoffvorläufern;
- 10 ☐ Aufbringen der vorbereiteten zweiten Beschichtungszusammensetzung zur Ausbildung einer CB- Beschichtung auf der Rückseite des Substrats;
- ☐ Trocknen der zweiten Beschichtungszusammensetzung;
- ☐ Aufrollen des bahnförmigen Substrats mit der vorderseitigen CF- Beschichtung und der rückseitigen CB- Beschichtung.

15 11. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung mittels eines Streichaggregats aufgebracht wird, ausgesucht aus der Liste, umfassend: Walzenstreichwerk, Rollrakelstreichwerk, Messerstreichwerk, Vorhangbeschichter oder Luftbürste.

20 12. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach Patentanspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste und/oder die zweite Beschichtungszusammensetzung mittels eines Vorhangbeschichters aufgebracht wird.

13. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die beiden Beschichtungen aus erster und zweiter Beschichtungszusammensetzung innerhalb nur eines einzigen Durchlaufs durch eine Streichmaschine aufgetragen werden.

14. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Pigment der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgesucht ist aus der Liste, umfassend: natürliches Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kieselsäure, Talkum, natürliches Kalziumkarbonat, gefälltes Kalziumkarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid

15. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem der Patentansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel der ersten Beschichtungszusammensetzung ausgesucht ist aus der Liste, umfassend: Styrol-Butadien-Latex, Styrol-Acrylat-Latex, Stärke, Polyvinylalkohol.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 17 5324

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	US 4 257 935 A (SEKIGUCHI SADA0 ET AL) 24. März 1981 (1981-03-24) * Spalte 1, Zeile 33 - Zeile 37 * * Spalte 5, Zeile 3 - Zeile 12 * * Beispiel 1 *	1-15	INV. B41M5/155 B41M5/124
X	----- GB 2 106 529 A (MONSANTO COMPANY) 13. April 1983 (1983-04-13) * Seite 1, Zeile 5 - Zeile 9 * * Seite 2, Zeile 9 - Zeile 24 *	1-15	
A,D	----- EP 0 485 064 A1 (STANDARD REGISTER CO [US]) 13. Mai 1992 (1992-05-13) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 27 * * Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 21 * * Seite 4, Zeile 47 - Zeile 50 * * Seite 5, Zeile 11 - Zeile 19 * * Seite 5, Zeile 38 - Zeile 52 * * Seite 6, Zeile 41 - Zeile 52 * * Ansprüche 1-10 *	1-15	
A,D	----- EP 0 360 522 A2 (MEAD CORP [US]) 28. März 1990 (1990-03-28) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 18 * * Seite 6, Zeile 22 - Zeile 29 * * Seite 7, Zeile 17 - Zeile 27 * * Ansprüche 1-6, 15, 16 *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 10. September 2012	Prüfer Bacon, Alan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 12 17 5324

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.

10-09-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4257935	A	24-03-1981	AU	501155 B2	14-06-1979
			AU	2004876 A	01-06-1978
			BE	848829 A1	26-05-1977
			BR	7607954 A	08-11-1977
			CA	1075463 A1	15-04-1980
			CH	628575 A5	15-03-1982
			DE	2653822 A1	08-06-1977
			DK	531976 A	29-05-1977
			FR	2336259 A1	22-07-1977
			GB	1557887 A	12-12-1979
			IT	1069144 B	25-03-1985
			JP	1239549 C	13-11-1984
			JP	52066009 A	01-06-1977
			JP	58019475 B	18-04-1983
			US	4125675 A	14-11-1978
			US	4257935 A	24-03-1981

GB 2106529	A	13-04-1983	KEINE		

EP 0485064	A1	13-05-1992	AT	140188 T	15-07-1996
			AU	637521 B2	27-05-1993
			CA	2050550 A1	08-05-1992
			DE	69120772 D1	14-08-1996
			DE	69120772 T2	19-12-1996
			DK	0485064 T3	12-08-1996
			EP	0485064 A1	13-05-1992
			ES	2089145 T3	01-10-1996
			HK	1006014 A1	05-02-1999
			JP	2052006 C	10-05-1996
			JP	4266974 A	22-09-1992
			JP	7091497 B	04-10-1995
			NZ	239556 A	27-07-1993
			US	5102856 A	07-04-1992

EP 0360522	A2	28-03-1990	CN	1041227 A	11-04-1990
			DK	455089 A	17-03-1990
			EP	0360522 A2	28-03-1990
			JP	2140745 A	30-05-1990
			US	4970193 A	13-11-1990

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1375182 A1 **[0010]**
- EP 2161255 A1 **[0010]**
- US 4257935 A **[0011]**
- EP 0485064 A1 **[0012]**
- EP 0360522 A2 **[0013]**