

(19)



(11)

EP 2 634 006 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.09.2013 Patentblatt 2013/36

(51) Int Cl.:
B41M 5/32 ^(2006.01) **B41M 5/333** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12001412.1**

(22) Anmeldetag: **01.03.2012**

(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

(72) Erfinder: **Kornherr, Andreas, Dr.**
1100 Wien (AT)

(74) Vertreter: **Landgraf, Elvira**
European Patent Attorney
Schulfeld 26
4210 Gallneukirchen (AT)

(71) Anmelder: **Mondi AG**
1030 Wien (AT)

(54) **Thermisch beschreibbare Zusammensetzung und thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial**

(57) Die Erfindung betrifft eine thermisch beschreibbare Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung aus einer weißen oder hellen Mischung von Eisen (III)-- oder Molybdän(VI)-verbindungen (Reaktand A) mit Phenolen mit zwei oder mehr Hy-

droxygruppen (Reaktand B), einer bei 70 - 150°C schmelzbaren Verbindung und einem Bindemittel besteht, ein thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

EP 2 634 006 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial. Im Besonderen bezieht sich die Erfindung auf ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das eine verbesserte Dauerhaftigkeit eines lesbaren Druckbildes aufweist und ökologisch verträglich ist.

[0002] Aus EP 1 382 459 A ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial für die Etikettierung von Lebensmitteln bekannt, wobei das Etikett direkten Kontakt mit dem Lebensmittel hat. Das Trägermaterial weist eine Beschichtung auf, die aus einem Eisensalz und einem Ester der Gallussäure besteht und keinen Inhibitor aufweist.

[0003] Als Eisensalze kommen beispielsweise Eisenstearat, als Gallussäureester beispielsweise Laurylgallat, Octylgallat, Propylgallat, Ethylgallat oder Methylgallat in Frage.

[0004] Aus US 4,531 141 A ist eine wärmeempfindliche Zusammensetzung bekannt, die aus zwei Reaktanden besteht, die bei Raumtemperatur nicht miteinander reagieren, bei Temperaturerhöhung aber einen Farbwechsel hervorrufen. Ferner enthält die Zusammensetzung eine nicht komplexierende Phenolkomponente.

[0005] Aus US 3,983,279 A ist ein thermosensitives zweiseitiges Kopiermedium bekannt, das eine thermosensitive farbgebende Schicht, ein thermisch leitendes Substrat und eine thermosensitive Transferschicht aufweist.

[0006] Aus US 4,861,749 A ist ein thermosensitives Aufzeichnungsmaterial bekannt, das einen farblosen Leukofarbstoff, ein Eisensalz einer gesättigten höheren Fettsäure und ein polyvalentes Phenolderivat enthält.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, ein thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial mit einer wärmeempfindlichen Beschichtung bereitzustellen, die nicht giftig ist und kaum bis keine Allergie auslösende Komponenten enthält und die weniger Umweltverschmutzung verursacht als die bekannten Leukofarbstoff-basierten Thermopapiere.

[0008] Außerdem soll das Material hohe statische und dynamische Farbgebungsempfindlichkeit zeigen, ohne Vergrauung bei der Herstellung aufgebracht werden können und insbesondere eine deutlich längere Haltbarkeit aufweisen als Leukofarbstoff-Thermopapiere.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist daher eine thermisch beschreibbare Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 und ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das die erfindungsgemäße Aufzeichnungszusammensetzung verwendet.

[0010] Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial hat eine solche Struktur, dass eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die in der Lage ist, durch Erwärmung eine Farbentwicklung hervorzurufen, auf einem Trägersubstrat bereitgestellt ist.

[0011] Als Trägersubstrate kommen dabei im Wesentlichen ggf. aus mehreren Schichten aufgebaute Materialien, wie Papier, synthetisches Papier oder Kunststoff-

folien, die gegebenenfalls beschichtet sein können, in Frage.

[0012] Die Hauptschichten des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials sind zumindest Rohpapier, Rohkunststoff oder ein entsprechendes Material und die erfindungsgemäße Beschichtung.

[0013] Zusätzlich können die Hauptschichten eine Vorbeschichtung und/oder Oberflächenbeschichtung auf einer oder beiden Seiten der Bahn umfassen. Zumindest sind ein Farbbildner, ein Entwickler und ein Bindemittel im Strich. Bei Erhitzung auf eine geeignete Temperatur schmilzt zumindest ein Teil der Komponenten und lässt somit Reaktionen von anderen Komponenten des Strichs zu, wobei als Folge der chemischen Reaktion eine Farbe mit dem Auge erkennbar wird.

[0014] Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial wird hergestellt, indem mit einer Streichmaschine ein Strich auf eine geeignetes Trägersubstrat, beispielweise eine Rohpapierbahn, einen Kunststofffilm, ein harzbeschichtetes Papier oder entsprechendes Material aufgetragen wird, wonach das Trägersubstrat üblicherweise Fäulen getrocknet und ggf. kalandriert wird. Der verwendete Strich wird normalerweise hergestellt, indem zumindest ein Metallsalz (Reaktand A) und ein Reaktand B getrennt pulverisiert oder mikronisiert werden, um eine Dispersion herzustellen.

[0015] Die beiden Reaktanden werden auf eine geeignete Partikelgröße gemahlen um geringe Diffusionswege und damit ein rasches Ansprechen des Materials sicherzustellen. Die auf diese Weise hergestellte disperse Mischung wird mit dem Bindemittel und anderen Hilfsstoffen vermengt und mit der Streichmaschine appliziert.

[0016] Erfindungsgemäß sollen Reaktanden für ein umweltfreundliches Thermodruckverfahren eingesetzt werden, die einerseits biologisch abbaubar sind und andererseits ubiquitäre Metalle ohne toxische Eigenschaften enthalten.

[0017] Beide Reaktanden werden in einer Schicht vorzugsweise mikroverkapselt mit einem Bindemittel eingebracht und gegen Diffusion der Komponenten geschützt. Thermisches Erwärmen auf weniger als 120 °C, bevorzugt weniger als 100° C schmilzt zumindest einen der beiden Reaktanden, der sodann in organischer Schmelze mit dem anderen Reaktanden reagiert.

[0018] Als Reaktand B werden im Wesentlichen Metallchelate- bzw. Komplexbildende Di- oder Polyhydroxycarbonverbindungen verwendet, die mindestens zwei nebeneinander stehende OH- Gruppen aufweisen.

[0019] Erfindungsgemäß werden als Reaktand B Phenole mit zumindest zwei Hydroxygruppen, beispielsweise Tannin, Gallussäure, Gallussäureester oder natürliche Gerbstoffe oder deren Mischungen verwendet.

[0020] Es handelt sich bei diesen vor allem um Di- oder Polyphenole (aromatische Systeme mit zwei oder mehreren Hydroxylgruppen), die sich meist von der Gallussäure ableiten lassen und oft mit anderen Phenolen und Zuckern kondensiert sind.

[0021] Erfindungsgemäß sind diese Reaktanden B hydrophob oder sind durch insbesondere Veresterung der phenolischen Gruppen oder Säuren hydrophobisiert.

[0022] Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Laurylgallat, Octylgallat, Propylgallat, Ethylgallat oder Methylgallat.

[0023] Vorteilhafterweise werden diese Verbindungen als Lösung in oder als Suspension mit einem niedrig schmelzenden Trägermaterial eingesetzt. Der Schmelzpunkt des Trägermaterials liegt dabei vorzugsweise unter 100°C, besonders bevorzugt unter 80°C. Geeignete Trägermaterialien sind freie Fettsäuren, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure oder Behensäure.

[0024] Als Reaktand A kommen im Wesentlichen Verbindungen von Elementen der IV.- VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die redox-aktiv sind und Komplexe bilden und mehrere redoxstabile Zustände aufweisen.

[0025] Derartige Elemente sind beispielweise Ti, V, Mn, Fe, Zr, Nb, Mo, Ta, W. Erfindungsgemäß werden aufgrund der weiteren Anforderungen (nicht giftig, nicht allergieauslösend, hohe statische und dynamische Farbgebungsempfindlichkeit, geringe Kosten) als Reaktand A Eisen (III)- oder Molybdän(VI)-verbindungen eingesetzt.

[0026] Als Eisenverbindung wird bevorzugt eine Eisen (III)-Verbindung mit einem Molekulargewicht von über 300 eingesetzt. Geeignete Verbindungen sind Eisenalkylphosphate, bevorzugt ein Eisen-bisalkylphosphate, besonders bevorzugt Eisen-bisethylhexyl.

[0027] Die Synthese der Eisenalkylphosphate wird üblicherweise aus Eisensalzen von Fettsäuren vorgenommen, bevorzugt aus Eisensalzen der Palmitinsäure, Stearinsäure Palmitinsäure, Myristinsäure oder Behensäure unter Zugabe von Alkylphosphorsäuren.

[0028] Alternativ kann die Synthese der Eisenalkylphosphate aus Eisensalzen von Fettsäuren vorgenommen werden, wobei dabei das Eisensalz mit dem Alkalimetallsalz der Fettsäure umgesetzt wird.

[0029] Das Eisenalkylphosphat liegt nach der Synthese in einer Dispersion vor. Bevorzugt wird diese Dispersion vor der Weiterverarbeitung zur Beschichtungszusammensetzung einige Stunden bis einige Tage, etwa 3 Stunden bis 20 Tage gealtert.

[0030] Die bei der Eisenalkylphosphatsynthese freigesetzte Fettsäure kann in einer weiteren Ausführungsform nicht abgetrennt werden und als schmelzbare Verbindung in der Beschichtungszusammensetzung verwendet werden.

[0031] Alternativ werden Molybdän(VI)-verbindungen, insbesondere Alkalimetallmolybdate oder Ammonium- oder Alkylaminmolybdate eingesetzt. Bevorzugt wird Natriummolybdat eingesetzt.

[0032] Die Reaktanden werden zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials zu Partikeln einer Größe von maximal 25µm, bevorzugt <10µm, besonders bevorzugt <5µm, verarbeitet. Geeignete Verarbeitungsverfahren sind beispielsweise Mahlen, Sprühtrocknen, Sprüher-

starren, oder Verarbeiten mit vibrierenden oder rotierenden Teilezerstäubern.

[0033] Als schmelzbare Verbindung können beispielsweise natürliche oder künstliche Wachse oder langkettige Fettsäuren mit einer Kettenlänge ab 12 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Die schmelzbare Verbindung hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 70-150°C.

[0034] Als Bindemittel können beispielsweise Zellosedivate, Stärke und Stärkederivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidone und deren Derivate, Polyacrylate oder Polyacrylamide, Styrole, Butadien oder Styrolacrylatlatex verwendet werden.

[0035] Gegebenenfalls kann die Beschichtungszusammensetzung Stabilisatoren aufweisen um ein Vergrauen oder eine Braunfärbung, insbesondere bei Einwirkung von Feuchtigkeit und/oder Wärme zu verhindern. Geeignete Stabilisatoren sind dabei pH-Stabilisatoren, Reduktionsmittel und Polymerisationsinhibitoren, vorzugsweise Polymere wie Polyacrylamide und starke oder mittelstarke nichtflüchtige Säuren. Insbesondere kommen bevorzugt Phosphorsäure, Zitronensäure, Glykolsäure oder Milchsäure in Frage.

[0036] Die Reaktanden werden zur Herstellung der thermisch beschreibbaren Zusammensetzung zu Partikel einer Größe von maximal 25 µm verarbeitet, bevorzugt 10 µm. Geeignete Verarbeitungsverfahren sind beispielsweise Mahlen, Sprühtrocknen, Sprüherstarren, oder Verarbeiten mit vibrierenden oder rotierenden Teilezerstäubern.

[0037] Um einen vorzeitigen Kontakt der Reaktanden A und B in der Beschichtung zu verhindern, kann zumindest ein Reaktand mit einer Schutzhülle bzw. Beschichtung gegen Diffusion versehen werden. Diese Beschichtung bzw. Umhüllung der Partikel besteht vorzugsweise aus einem geeigneten Polymer, beispielweise Polyacrylamid, Polyacrylsäure, Dextrin, Stärke, Harzen, wie Melaminharz, Wachsen, Fetten oder aber aus anorganischen Salzen, Keramiken Quarz, Silikaten oder Aluminiumoxid.

[0038] Die thermisch beschreibbare Zusammensetzung wird zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials auf ein Trägersubstrat aufgetragen, getrocknet und ist bei Temperaturen über 70°C unter Farbveränderung innerhalb von 10 s reaktiv.

[0039] Die Partikel werden zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials auf ein geeignetes Trägersubstrat, beispielsweise auf Papier, Wellpappe, Karton oder Kunststoff, der gegebenenfalls beschichtet sein kann, oder Papier-Kunststofflaminate gecoatet.

[0040] Derartige Papierbeschichtungsverfahren sind aus dem Stand der Technik bekannt und dem Fachmann geläufig.

[0041] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch durch andere druck-, lack- oder papiertechnische Verfahren wie Aufrakeln, Sprühen, Tauchbeschichten oder gängige Druckverfahren, wie Tief-Flexo-,

Sieb-, Offset-, Digitaldruck, Curtain Coating oder Walzenauftragsverfahren mit Walzen- Gleich- oder Gegenlauf auf das Trägersubstrat aufgebracht werden.

[0042] Unabhängig vom Trägermaterial ist es vorteilhaft die Partikel auf die Oberfläche des beschichteten Materials mit einem Adhäsionsmittel, beispielsweise mit einem Kleber auf Stärkebasis oder auf Basis biologisch verträglicher und/oder abbaubarer Polymere zu binden. Derartige Adhäsionsmittel sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

[0043] In einer besonderen Ausführungsform kann das Trägersubstrat zur Verhinderung von Vergrauung sauer (pH <7) eingestellt sein, beispielsweise durch einen Vorstrich der mineralische oder polymere Anteile enthält, wie Kaolin oder Polyethylen.

[0044] Weiters kann einer der Reaktanden oder beide Reaktanden in verkapselter Form vorliegen um eine vorzeitige Reaktion der Reaktanden miteinander zu vermeiden.

[0045] Die Reaktanden können in einem oder in getrennten Strichen aufgebracht werden, wobei die Aufbringung der Striche dann sequentiell erfolgt.

[0046] In einer weiteren Ausführungsform kann zur Verhinderung einer vorzeitigen Reaktion der beiden Reaktanden ein Zwischenstrich mit sperrenden Eigenschaften auf basisches oder neutrales Papier aufgebracht werden. Ein derartiger Zwischenstrich enthält vorzugsweise mineralische oder polymere Anteile, beispielsweise Kaolin oder Polyethylen.

[0047] Der Thermostrich, also die Beschichtung mit den Reaktanden, in einem oder beiden Strichen weist in Abhängigkeit von der Stärke des Chromophors, üblicherweise eine Dicke von 0,5 bis 30 µm auf.

[0048] Durch Zugabe weiterer Stabilisatoren kann die vorzeitige Verfärbung des Materials verzögert werden wie auch durch Zugabe von Eisenchelatlignern, Säuren die stabile Eisensalze bilden oder durch Zugabe diffusionsperrender Polymere und Mineralien wie PVA, Cellulose- und Stärkederivaten, Polyacrylaten und Methacrylaten und ihre Derivaten aber auch von Talk und andere bevorzugt Plättchen-förmigen Mineralien.

[0049] Über der Beschichtung (dem Thermostrich) kann gegebenenfalls ein Deckstrich zum Schutz des Produktes, insbesondere vor Verschmutzung aufgebracht sein. Vorzugsweise weist dieser Deckstrich ein Gleitmittel aus der Gruppe der Schichtsilikate, beispielsweise Talk auf.

[0050] Die für die thermische Beschriftung benötigten Energiequellen weisen bevorzugt geringe thermische Divergenz (enger Temperaturbereich), eine große Energiedichte (durch die starke Bündelung und die Selbstverstärkung der Energie) und große zeitliche und räumliche Kohärenz auf. Damit sind primär neben Thermoköpfen auch Laser als Lichtquellen geeignet. Auch andere thermische Lichtquellen sind nach geeigneter optischer Aufbereitung ebenfalls zu verwenden (LEDS, Hochenergielampen mit Hg, oder Metaldampf o.a.) weisen jedoch oft geringe Energiedichte auf. Thermische Auslösung

des Effekts durch eine heiße Oberfläche ist ebenfalls möglich und kann durch thermische Stempel oder Walzen vorgenommen werden.

[0051] Die thermische Intensität kann rein schwarz/weiß (bzw. bicolor) gesteuert werden oder wird dadurch kontrolliert, dass jeder bei der graphischen Zeichnung die verwendete Farbe ein Prozentsatz der Intensität von 0 - 100 % zugewiesen wird. Da der Thermokopf proportional gepulst oder anders in seiner Intensität gesteuert wird, stellt dieser Prozentsatz dar, wie lange die Hitzepulse dauern oder wie hoch die Intensität der Wärmeeinwirkung ist. Grundsätzlich wird die Intensitätseinstellung direkt darauf bezogen, wie tief der Farbeffekt ist.

[0052] Hochtemperatureffekte erzeugen toxische Abgase und Materialänderungen sind im Bürobetrieb unerwünscht bzw. untragbar. Der Thermodrucker soll daher bei Materialoberflächen-Temperaturen von typischerweise weniger als 100°C dünne, je nach Intensität des Chromophors etwa 0,5 bis 30 µm dicke, chromophore Schichten ohne signifikante Emission von Abtrageprodukten erzielen.

[0053] Der Gesamtenergieverbrauch des Systems ergibt sich primär nur aus der thermischen Leistung plus Abwärme, der Energieverbrauch des Vorschubs ist dagegen unerheblich, ein zusätzlicher Fixierprozess des Toners mit Hitze ist primär nicht vorgesehen, kann aber sekundär mit dem Verfahren kombiniert werden. Daher verbraucht das Gerät primär nur im direkten Druckbetrieb Energie. Typische Drucker haben derzeit "Standby"-Leistungen zwischen etwa 5 und 30 Watt und ziehen im Druckbetrieb bis zu 1000 W Leistung. Der Thermodrucker kann hier auch durch geringeren Energieverbrauch und das Fehlen jeglicher Aufheizzeit bis zum ersten Blatt sich deutlich von bestehenden Druckverfahren abheben.

Patentansprüche

1. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung aus einer weißen oder hellen Mischung von Eisen (III)-- oder Molybdän(VI)-verbindungen (Reaktand A) mit Phenolen mit zwei oder mehr Hydroxygruppen (Reaktand B), einer bei 70 - 150°C schmelzbaren Verbindung und einem Bindemittel besteht.
2. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung, nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Eisen(III)-Verbindung ein Eisenalkylphosphat, bevorzugt mit verzweigter Struktur verwendet wird.
3. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molekulargewicht der Eisen(III)-Verbindung über 300 liegt und bevorzugt ein Eisen-Bisalkylphosphat, besonders bevorzugt ein Eisen-Bisethylhexyl ist.

4. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Molybdän(VI)-verbindung, ein Alkalimetallmolybdat oder ein Ammonium- oder Alkylaminmolybdat, bevorzugt Natriummolybdat, verwendet wird.
5. Thermisch beschreibbare Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Phenole mit zumindest zwei Hydroxygruppen Tannin, Gallussäure, Gallussäureester oder natürliche Gerbstoffe oder deren Mischungen verwendet werden.
6. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als schmelzbare Verbindung natürliche oder künstliche Wachse oder langkettige Fettsäuren mit einer Kettenlänge ab 12 Kohlenstoffatomen verwendet werden.
7. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Bindemittel Zellosederivate, Stärke und Stärkederivate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidone und deren Derivate, Polyacrylate oder Polyacrylamide, Styrol, Butadien oder Styrolacrylatlatex verwendet werden.
8. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung mit einer Säure versetzt wird, bevorzugt Phosphorsäure, Zitronensäure, Glykolsäure oder Milchsäure.
9. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktanden A und B jeweils eine Partikelgröße unter 25 µm, bevorzugt unter 5 µm aufweisen.
10. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest einer der Reaktanden A oder B zur Verhinderung einer vorzeitigen Reaktion mit einer Beschichtung bzw. einer Umhüllung aus einem Polymer, wie Polyacrylamid, Polyacrylsäure, Dextrin, Stärke, Harze, wie Melaminharz, Wachsen, Fetten oder aus anorganischen Salzen, Keramiken Quarz, Silikaten oder Aluminiumoxid versehen ist.
11. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Synthese der Eisenalkylphosphate aus Eisensalzen von Fettsäuren vorgenommen wird, bevorzugt der Palmitinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure oder Behensäure.
12. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Synthese der Eisenalkylphosphate aus Eisensalzen von Fettsäuren unter Zugabe von Alkylphosphorsäuren vorgenommen wird.
13. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Synthese der Eisenalkylphosphate aus Eisensalzen von Fettsäuren vorgenommen wird, und dabei das Eisensalz mit dem Alkalimetallsalz der Fettsäure umgesetzt wird.
14. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dispersion des Eisenalkylphosphats einige Stunden bis Tage gealtert wird.
15. Thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das bei der Eisenalkylphosphatsynthese freigesetzte Fettsäuren nicht abgetrennt als schmelzbare Verbindungen eingesetzt werden.
16. Thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial aufweisend ein Trägersubstrat und eine thermisch beschreibbare Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermisch beschreibbare Zusammensetzung auf die Oberfläche des Trägersubstrats aufgetragen, und getrocknet ist.
17. Thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermisch beschreibbare Zusammensetzung bei einer Temperatur von mehr als 70°C unter Farbveränderung innerhalb von weniger als 10 Sekunden reaktiv ist.
18. Thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das thermisch beschreibbare Aufzeichnungsmaterial als Trägersubstrat Papier, Wellpappe, Karton oder Kunststoff, der beschichtet sein kann, oder Papier-Kunststofflaminate aufweist.
19. Thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es durch Thermoköpfe oder Laser beschreibbar ist.
20. Verfahren zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägersubstrat sauer eingestellt ist oder eine Verkapselung mindestens eines der Reaktanden vorgenommen wird oder ein Zwi-

schenstrich mit sperrenden Eigenschaften auf ein basisches oder neutrales Papier aufgebracht wird.

21. Verfahren zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** über dem Thermostrich ein Deckstrich zum Schutz des Produkts angebracht wird, der bevorzugt ein Gleitmittel, wie Talk enthält. 5
10
22. Verfahren zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 20 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Strich zwischen 0,5 und 30 μm dick ist. 15
23. Verfahren zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 20 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eisen (III)-- oder Molybdän(VI)-verbindungen und die Phenole in getrennten Strichen sequentiell aufgebracht werden. 20
24. Verfahren zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 20 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** weitere Stabilisatoren die vorzeitige Verfärbung des Materials verzögern, bevorzugt Verkapselung einer der Komponenten, Zugabe von Eisenchelatbildnern oder Zugabe diffusionsperrender Polymere und Mineralien. 25
30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 00 1412

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| X | US 4 050 945 A (SUZUKI YOSHIO) 27. September 1977 (1977-09-27) * das ganze Dokument * * Beispiele 3,5,6,11,14-16 * ----- | 1,4-10, 16-19 | INV. B41M5/32 B41M5/333 |
| Y | | 2,3, 11-15 | |
| X | US 3 953 659 A (TRUITT JAMES K) 27. April 1976 (1976-04-27) * das ganze Dokument * * Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 65 * ----- | 1,6-9, 16-19 | |
| X | DATABASE WPI Week 198301 Thomson Scientific, London, GB; AN 1983-02024K XP002679874, -& SU 910 476 A1 (RODIONOV YU M) 7. März 1982 (1982-03-07) * Zusammenfassung * ----- | 1,5-9, 16-19 | |
| X,D | US 4 531 141 A (SAGAWA BURT K [US]) 23. Juli 1985 (1985-07-23) * das ganze Dokument * * Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 31 * * * Beispiel 1; Tabelle 1 * ----- | 1,5,7,9, 16-19 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) B41M |
| Y | EP 0 256 773 A2 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 24. Februar 1988 (1988-02-24) * das ganze Dokument * ----- | 2,3, 11-15 | |
| X | EP 1 291 196 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 12. März 2003 (2003-03-12) * das ganze Dokument * ----- | 20-24 | |
| X | US 2004/121909 A1 (IKEDA KIMI [JP] ET AL) 24. Juni 2004 (2004-06-24) * Zusammenfassung * * Absatz [0076] - Absatz [0103] * * Ansprüche 1-6 * ----- | 20-24 | |
| 6 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort München | | Abschlußdatum der Recherche 7. Januar 2013 | Prüfer Vogel, Thomas |
| 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 | |

EPO FORM 1503 03/82 (F04G03)



Nummer der Anmeldung

EP 12 00 1412

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

- Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
- Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
- Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
- Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:
- Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPU).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung
EP 12 00 1412

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-19

Thermisch beschreibbare Zusammensetzung bestehend aus einer weißen oder hellen Mischung von Eisen (III)- oder Molybdän(VI)-verbindungen (Reaktand A) mit Phenolen mit zwei oder mehr Hydroxygruppen (Reaktand B), einer bei 70 - 150°C schmelzbaren Verbindung und einem Bindemittel sowie thermisch beschreibbares Aufzeichnungsmaterial welches diese Zusammensetzung enthält.

2. Ansprüche: 20-24

Verfahren zur Herstellung eines thermisch beschreibbaren Aufzeichnungsmaterials wobei das Trägersubstrat sauer eingestellt ist oder eine Verkapselung mindestens eines der Reaktanden vorgenommen wird oder ein Zwischenstrich mit sperrenden Eigenschaften auf ein basisches oder neutrales Papier aufgebracht wird.

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

EP 12 00 1412

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.

07-01-2013

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| US 4050945 | A | 27-09-1977 | KEINE |
| US 3953659 | A | 27-04-1976 | KEINE |
| SU 910476 | A1 | 07-03-1982 | KEINE |
| US 4531141 | A | 23-07-1985 | DE 3476861 D1 06-04-1989 EP 0114111 A2 25-07-1984 JP 1743591 C 15-03-1993 JP 4032753 B 01-06-1992 JP 59136287 A 04-08-1984 US 4531141 A 23-07-1985 |
| EP 0256773 | A2 | 24-02-1988 | AU 593672 B2 15-02-1990 AU 7635787 A 18-02-1988 CA 1264943 A1 30-01-1990 DE 3777010 D1 09-04-1992 EP 0256773 A2 24-02-1988 JP 63051178 A 04-03-1988 |
| EP 1291196 | A2 | 12-03-2003 | DE 60212531 T2 06-06-2007 EP 1291196 A2 12-03-2003 JP 2003072241 A 12-03-2003 US 2003087758 A1 08-05-2003 |
| US 2004121909 | A1 | 24-06-2004 | JP 2004122651 A 22-04-2004 US 2004121909 A1 24-06-2004 |

EPC 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

- EP 1382459 A [0002]
- US 4531141 A [0004]
- US 3983279 A [0005]
- US 4861749 A [0006]