



(11)

**EP 2 765 007 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**13.08.2014 Patentblatt 2014/33**

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

(21) Anmeldenummer: **13154683.0**

(22) Anmeldetag: **08.02.2013**

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

(72) Erfinder:  
• **Eisernitz, Svenja  
24941 Flensburg (DE)**

• **Schreiber, Annette  
24354 Kosel (DE)**  
• **Stork, Gerhard  
29943 Flensburg (DE)**

(74) Vertreter: **Eisenführ Speiser  
Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbH  
Postfach 10 60 78  
28060 Bremen (DE)**

(54) **Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial**

(57) Beschrieben wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer hohen Beständigkeit des auf dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial er-

hältlichen Thermoausdrucks gegenüber Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkoholen, Fetten, Ölen und deren Mischungen.

**EP 2 765 007 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend ein Substrat sowie eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, die einen oder mehrere Farbstoffvorläufer und einen oder mehrere Farhentwickler umfasst.

**[0002]** Wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien der eingangs beschriebenen Art mit beispielsweise einem Papierbogen, einem Synthesepapierbogen oder einer Kunststoffolie als Substrat sind seit den frühen Jahren chemisch reagierender Aufzeichnungsmaterialien bekannt und erfreuen sich einer ständig wachsenden Verbreitung, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass ihre Verwendung insbesondere als Ticket für den Ticketausgebenden mit großen Vorteilen verbunden ist. Weil die farbbildenden Komponenten in dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial selbst lokalisiert sind, erfolgt die Herstellung einer wärmeinduzierten Aufzeichnung (wärmeinduziertes Druckbild, nachfolgend auch als Thermoausdruck bezeichnet) auf einem derartigen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial mittels Toner- und Farbkartuschen-freier und daher wartungsarmer und kostengünstiger Drucker. Dies ist besonders vorteilhaft für Anwendungen, bei denen schnell große Mengen an Thermoausdrucken zu erzeugen sind. So hat sich diese Technologie insbesondere im öffentlichen Personenverkehr, bei Bussen und Bahnen genauso wie im Flugverkehr, an Stadion- und Museumskassen, beim Ticketverkauf für Großveranstaltungen sowie bei Parkausweisausgebern durchgesetzt.

**[0003]** Mit dem Ziel, wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien insbesondere in ihrer Verwendung als Tickets oder Lottoscheine hinsichtlich ihrer Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen wie Wärme, Feuchtigkeit und Chemikalien zu verbessern, flossen immer wieder Neuerungen in die zugrunde liegende Chemie und die Herstellungstechnik zur Erzeugung solcher Aufzeichnungsmaterialien ein.

**[0004]** Zur Steigerung der Beständigkeit eines auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhältlichen Thermoausdrucks (wärmeinduzierte Aufzeichnung) gegenüber Wasser, wässrigen Alkohollösungen und Weichmachern schlägt die DE 10 2004 044 204 A1 ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial vor, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht übliche Farbstoffvorläufer sowie die Kombination eines phenolischen Farhentwicklers und eines Farhentwicklers auf Harnstoff-Urethan-Basis aufweist.

**[0005]** Gegenstand der US 2005/0148467 A1 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das zur Ausbildung eines irreversiblen Druckbildes mindestens die Komponenten zweier farbbildender Systeme enthält, wobei das eine System vom Chelat-Typ und das andere ein konventionelles Leuko-Farbstoff-System ist.

**[0006]** Nachteilig an den Aufzeichnungsmaterialien entsprechend den oben diskutierten Schriften ist insbesondere im ersten Fall eine zu geringe Weichmacherbeständigkeit, verbunden mit sehr geringer Weiße des Aufzeichnungsmaterials, sowie die viel zu aufwändigen Herstellungsprozesse.

**[0007]** Aus der EP 2 033 799 A1 ist ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bekannt, das sich durch eine hohe Beständigkeit von Thermoausdrucken gegenüber Wasser, gegenüber einer 25%-igen Ethanolösung und gegenüber Weichmachern auszeichnet. Dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial umfasst ein Substrat und eine Farbbildner (Farbstoffvorläufer) und Farbakzeptoren (Farhentwickler) enthaltende wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht, wobei

- die Farbbildner ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isomethyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tetrahydrofuryl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran,
- die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht zwei Farbakzeptoren aufweist, nämlich N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff sowie eine Harnstoff-Urethan-Verbindung
- das auf Gew.-% in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bezogene Verhältnis von N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxy-phenyl)-harnstoff zu der Harnstoff-Urethan-Verbindung in einem Bereich von (1 : größer 1) bis (1 : 3) liegt.

**[0008]** Es besteht jedoch ein ständiger Bedarf nach weiteren wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien für die verschiedensten Verwendungen, wobei diese aufgrund hoher Absatzmengen in einem heftig umkämpften Markt zu geringen Produktionskosten herstellbar sein und deshalb über einen einfachen Aufbau verfügen müssen. Eine weitere Herausforderung besteht darin, dass ein bedrucktes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bei seinen typischen Verwendungen als Ticket, Eintrittskarte, Fahrschein, Parkschein u.ä. mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substanzen in Kontakt gelangen kann, die die Beständigkeit des Thermoausdrucks beeinflussen können. Diese umfassen neben Wasser und als Lösungsmittel wirkenden Substanzen auch Fette und Öle. Letztere wirken oft ähnlich wie Weichmacher. Daher besteht ein ständiger Bedarf nach einer Verbesserung der Beständigkeit des Thermoausdrucks gegenüber ver-

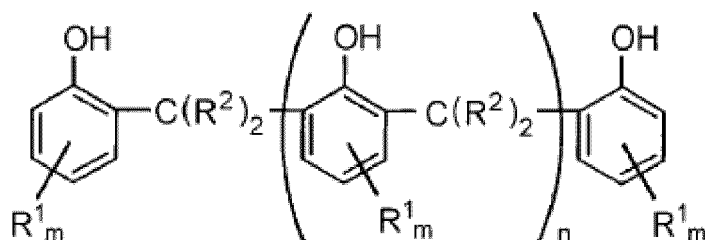
schiedenen Umgebungseinflüssen. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das im bedruckten Zustand eine hohe Beständigkeit des Thermoausdrucks gegenüber einzelnen oder mehreren Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Lösungsmitteln, Fetten, Ölen und deren Mischungen aufweist, vorzugsweise sowohl gegenüber Wasser und Lösungsmitteln als auch gegenüber Fetten und Ölen.

**[0009]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend ein Substrat

und

eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfassend

- einen oder mehrere Farbstoffvorläufer;
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff
- und ein oder mehrere Kondensationsprodukte der Formel (I)



wobei in Formel (I)

jedes Strukturelement R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenatom, Hydroxygruppe, Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cyanogruppe, Nitrogruppe, Arylgruppen und Alkarylgruppen, und die einzelnen Strukturelemente R¹ identisch oder verschieden sind,

jedes Strukturelement R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffatom, Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und Arylgruppen, und die einzelnen Strukturelemente R² identisch oder verschieden sind,

m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist,

n eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist.

**[0010]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Präsenz eines oder mehrerer Kondensationsprodukte der Formel (I) wie oben definiert in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht den Farbstoffentwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff enthält, die Beständigkeit eines auf einem solchen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhältlichen Thermoausdrucks gegenüber Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkoholen, Fetten, Ölen und deren Mischungen verbessert.

**[0011]** Farbstoffentwickler sind Substanzen, die mit dem Farbstoffvorläufer oder den Farbstoffvorläufern unter Einwirkung von Wärme farbbildend reagieren. In dem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapier können zusätzliche Farbstoffentwickler eingesetzt werden; häufig sind jedoch neben den genannten Substanzen keine weiteren Farbstoffentwickler vorgesehen.

**[0012]** Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Kondensationsprodukts der Formel (I) wie oben definiert zur Verbesserung der Beständigkeit des auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht den Farbstoffentwickler N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff enthält, erhältlichen Thermoausdrucks gegenüber Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkoholen, Fetten, Ölen und deren Mischungen.

**[0013]** Kondensationsprodukte der Formel (I) wie oben definiert und ihre Herstellung sind beispielsweise bekannt aus EP 1 393 923 A1, EP 1 437 231 A1, EP 1 724 119 A1, EP 2 072 274 A1, EP 2 181 853 A1 und EP 2 261 045 A1.

**[0014]** Hinsichtlich bevorzugter Kondensationsprodukte der Formel (I) gilt:

Ist R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, so ist diese ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, t-Butyl- und t-Amylgruppe, wobei für bestimmte Anwendungsfälle Methyl-, Isopropyl- und t-Butylgruppe bevorzugt sind.

Ist R¹ eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, so ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy-, n-Butoxy-, i-Butoxy- und t-Butoxygruppe.

Ist R<sup>1</sup> eine Arylgruppe, so ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl-, Toluy- und Naphthylgruppe, und ist vorzugsweise eine Phenylgruppe. Ist R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe so ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cumyl- und o-Methylbenzylgruppe.

**[0015]** Die Strukturelemente R<sup>1</sup> sind vorzugsweise an eine oder beide meta-Positionen und/oder an die para-Position zur Hydroxylgruppe des Phenolrings gebunden, besonders bevorzugt ist das oder mindestens eines der Strukturelemente R<sup>1</sup> an die para-Position zur Hydroxylgruppe der Phenolgruppe gebunden.

**[0016]** Ist R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, so ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl- und t-Butylgruppe.

**[0017]** Ist R<sup>2</sup> eine Arylgruppe, so ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl-, Toly- und Naphthylgruppe, und ist vorzugsweise eine Phenylgruppe.

**[0018]** Vorzugsweise ist n = 0, d.h. bevorzugt sind Kondensationsprodukte der Formel (I) mit zwei Phenolringen, wobei gegebenenfalls in den Strukturelementen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> enthaltene Phenolringe nicht mitzuzählen sind. Ebenfalls bevorzugt sind Mischungen aus mehreren Kondensationsprodukten der Formel (I), in welchen Kondensationsprodukte der Formel (I) mit n = 0 (d.h. Kondensationsprodukte der Formel (I) mit zwei Phenolringen, wobei gegebenenfalls in den Strukturelementen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> enthaltene Phenolringe nicht mitzuzählen sind) als Hauptbestandteil vorliegen neben einem oder mehreren Kondensationsprodukten mit n = 1, 2 oder 3 (Kondensationsprodukte der Formel (I) mit drei, vier oder fünf Phenolringen, wobei gegebenenfalls in den Strukturelementen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> enthaltene Phenolringe nicht mitzuzählen sind). "Kondensationsprodukte der Formel (I) mit n = 0 als Hauptbestandteil" bedeutet dabei, dass innerhalb der Mischung Kondensationsprodukte der Formel (I) mit n = 0 den höchsten Massenanteil stellen bezogen auf alle die Mischung bildenden Kondensationsprodukte der Formel (I).

**[0019]** Wird eine Mischung aus mehreren Kondensationsprodukten der Formel (I) wie oben beschrieben eingesetzt, so ist darin der Anteil der Kondensationsprodukte der Formel (I) mit zwei Phenolringen vorzugsweise 40 bis 99 %, weiter bevorzugt 45 bis 98 %, besonders bevorzugt 50 bis 80 %, bezogen auf die Fläche bei der Analyse mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.

**[0020]** Ein Kondensationsprodukt der Formel (I) ist erhältlich durch Umsetzung eines oder mehrerer gegebenenfalls substituierter Phenole mit einer Keton-Verbindung oder einer Aldehyd-Verbindung in Gegenwart eines Säure-Katalysators (z.B. Salzsäure, p-Toluolsulfonsäure und dergleichen). Die Reaktion wird üblicherweise in einem geeigneten inerten Lösungsmittel, in welchem die Edukte und das Kondensationsprodukt löslich sind, wie Wasser, Methanol, Ethanol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Acetonitril, Toluol, Chloroform, Diethylether, N,N-Dimethylacetamid, Benzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Diethylketon, Ethylmethylketon, Aceton, Tetrahydrofuran und dergleichen, bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 150 °C mehrere Stunden lang bis mehrere Dutzend Stunden lang durchgeführt. Nach der Umsetzung kann nicht umgesetztes (gegebenenfalls substituiertes) Phenol durch Destillation abgetrennt werden, so dass das Kondensationsprodukt in hoher Ausbeute erhalten wird. Zusätzlich dazu kann auch durch Umkristallisation in einem geeigneten Lösungsmittel ein Kondensationsprodukt in hoher Reinheit erhalten werden.

**[0021]** Die Phenole zur Herstellung eines Kondensationsprodukts der Formel (I) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenol, p-Chlorophenol, m-Chlorophenol, o-Chlorophenol, Catechin, Resorcin, Hydrochinon, p-Cresol, m-Cresol, o-Cresol, p-Ethylphenol, m-Ethylphenol, o-Ethylphenol, p-Propylphenol, o-Propylphenol, p-Isopropylphenol, m-Isopropylphenol, o-Isopropylphenol, p-t-Butylphenol, m-t-Butylphenol, o-t-Butylphenol, p-t-Amylphenol, p-Methoxyphenol, m-Methoxyphenol, o-Methoxyphenol, p-Phenylphenol, m-Phenylphenol, o-Phenylphenol, p-Cumylphenol, p-( $\alpha$ -Methylbenzyl)phenol und o-( $\alpha$ -Methylbenzyl)phenol. Para-substituierte Phenole mit wenigstens einer unsubstituierten ortho-Position sind bevorzugt, und von diesen sind p-Cresol, p-Ethylphenol und p-t-Butylphenol besonders bevorzugt, und p-Cresol und p-t-Butylphenol sind ganz besonders bevorzugt.

**[0022]** Die Keton- und Aldehyd-Verbindungen zur Herstellung eines Kondensationsprodukts der Formel (I) sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dimethylketon, Diethylketon, Ethylmethylketon, Methylisobutylketon, Formaldehyd und Benzaldehyd.

**[0023]** Kondensationsprodukte der Formel (I) sind ihrer Struktur nach Novolake.

**[0024]** Der Einsatz spezifischer Phenol-Kondensationsprodukte des Novolak-Typs als Farbentwickler für wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien ist grundsätzlich bekannt, deren Einsatz weist jedoch den Nachteil einer geringen Stabilität gegenüber Weichmachern auf.

**[0025]** Bevorzugt ist das Kondensationsprodukt der Formel (I) ein Alkylphenol-Formalin-Kondensationsprodukt wie in EP 2 181 853 A1 und EP 2 261 045 A1 offenbart. Das heißt, hinsichtlich des Kondensationsproduktes der Formel (I) ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass

(a) in Formel (I) gilt:

- m ist eine ganze Zahl von 1 bis 3,

- jedes Strukturelement R<sup>1</sup> ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und die einzelnen Strukturelemente R<sup>1</sup> sind identisch oder verschieden,
- alle Strukturelemente R<sup>2</sup> sind Wasserstoffatome,
- n hat die Bedeutung wie oben angegeben und/oder

(b) das oder die Kondensationsprodukte der Formel (I) sind erhältlich durch Kondensation eines alkylsubstituierten Phenols mit Formaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators.

**[0026]** Für bestimmte Anwendungsfälle besonders bevorzugt ist ein Alkylphenol-Formalin-Kondensationsprodukt, worin gilt: R<sup>1</sup> ist eine tert-Butylgruppe.

**[0027]** Der oder die in der wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials enthaltenen Farbstoffvorläufer sind vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran.

**[0028]** In für bestimmte Anwendungsfälle besonders bevorzugten Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial neben einem oder mehreren Farbstoffvorläufern eine oder mehrere im nahen Infrarot-Bereich absorbierende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(diethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dimethylaminophthalid), 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(diethylamino)fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3,6-Bis-(dimethylamino)-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid), 3-Dibutylamino-6-diethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-diethylaminophthalid), 3-Diethylamino-6-dimethylamino-fluoren-9-spiro-3'-(6'-dibutylaminophthalid) und 3,3-Bis[2-(4-dimethylamino-phenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-ethenyl]-4,5,6,7-tetrachlorophthalid.

**[0029]** In für bestimmte Anwendungsfälle besonders bevorzugten Ausführungsformen enthält die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials einen oder mehrere Sensibilisatoren mit einem Schmelzpunkt von 60 °C bis 180 °C, besonders bevorzugt mit einem Schmelzpunkt von 80 °C bis 140 °C. Derartige Sensibilisatoren sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzyl-p-benzyloxybenzoat, Stearamid, N-Methylolstearamid, p-Benzylbiphenyl, 1,2-Di(phenoxy)-ethan, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan, m-Terphenyl, Dibenzylloxalat, Benzyl-naphthylether und Diphenylsulfon, wobei Benzyl-naphthylether, Diphenylsulfon, 1,2-Di(m-methylphenoxy)ethan und 1,2-Di(phenoxy)-ethan besonders bevorzugt sind. Durch den Zusatz eines oder mehrerer Sensibilisatoren wird die thermische Ansprechempfindlichkeit des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials erhöht.

**[0030]** In dem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial liegt das atro-Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge des oder der Kondensationsprodukte der Formel (I) zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff bevorzugt im Bereich von 1:2,5 bis 1:14, weiter bevorzugt von 1:3,2 bis 1:12,8, besonders bevorzugt im Bereich von 1:5 bis 1:8.

**[0031]** Bei einem geringeren atro-Gewichtsverhältnis des oder der Kondensationsprodukte der Formel (I) zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff als 1:14 wird für viele Anwendungszwecke keine ausreichende Beständigkeit des Thermoausdrucks gegen die oben genannten Substanzen erreicht.

**[0032]** Bei einem höheren atro-Gewichtsverhältnis des oder der Kondensationsprodukte der Formel (I) zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff als 1:2,5 wird keine weitere Verbesserung der Beständigkeit des Thermoausdrucks gegen die oben genannten Substanzen erreicht, jedoch steigen die Kosten für die Herstellung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials.

**[0033]** Sämtliche in der Beschreibung und in den Ansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse bzw. zu Gew.-% (Gewichts-%) beziehen sich jeweils auf das "atro"-Gewicht, d.h. auf absolut trockene Gewichtsteile. Enthält das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial mehrere Kondensationsprodukte der Formel (I), so ist bei der Berechnung des Gewichtsverhältnisses der Kondensationsprodukte der Formel (I) zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff das Gesamtgewicht aller Kondensationsprodukte der Formel (I) zu berücksichtigen.

**[0034]** Geeignete Bindemittel für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Gelatine, Kasein, Polyvinylalkohole, modifizierte Polyvinylalkohole, Natriumpolyacrylate, Acrylamid-Acrylat-Copolymere, Acrylamid-Acrylat-Me-

thacrylat-Terpolymere, Alkalisalze von Styrol-Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, wobei die Bindemittel allein oder in Kombination untereinander eingesetzt werden können; auch wasserunlösliche Latexbinder wie Styrol-Butadiene-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere und Methyl-Acrylat-Butadien-Copolymere sind geeignete Bindemittel für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht.

**[0035]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ein vernetztes oder unernetztes Bindemittel, das vorzugsweise ein Polyvinylalkohol und ein Acrylat-Copolymer enthält. In dieser erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform liegt der Gesamt-Gewichtsanteil von Polyvinylalkohol und Acrylat-Copolymer in einem Bereich von 12 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht.

**[0036]** Bevorzugt enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben dem Bindemittel ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das Bindemittel. Bevorzugt ist das oder sind die Vernetzungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zirkoniumcarbonat, Polyaminepichlorhydrinharzen, Borsäure, Glyoxal und Glyoxalderivaten.

**[0037]** Ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht aus einer solchen Beschichtungsmasse enthaltend ein Bindemittel und ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das Bindemittel gebildet ist, enthält in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein durch Umsetzung mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln vernetztes Bindemittel, wobei das oder die Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Zirkoniumcarbonat, Polyaminepichlorhydrinharzen, Borsäure, Glyoxal und Glyoxalderivaten. Unter "vernetztes Bindemittel" wird dabei das durch Umsetzung eines Bindemittels mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln gebildete Reaktionsprodukt verstanden.

**[0038]** Geeignete Glyoxalderivate sind z.B. Addukte von Glyoxal mit S-, O- und/oder N-Nucleophilen. Geeignete S-Nucleophile sind Natriumhydrogensulfit und Kaliumhydrogensulfit, geeignete O-Nucleophile sind Addukte mit aliphatischen (C1 bis C20) Monoalkoholen oder mehrwertigen Alkoholen, geeignete N-Nucleophile sind aliphatische Monoamine, Amide, Harnstoff und/oder cyclische Harnstoffe.

**[0039]** Zur Vermeidung des Klebens des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials am Thermokopf und einer übermäßigen Abnutzung des Thermokopfes kann die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht Gleit- und Trennmittel enthalten wie Metallsalze höherer Fettsäuren, zum Beispiel Zinkstearat und/oder Calciumstearat sowie Wachse, wie zum Beispiel Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Stearamide und Kastorwachs. Weitere Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht sind beispielsweise Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente wie beispielsweise Aluminium(hydr)oxid, Kieselsäure und Calciumcarbonat. Bevorzugt wird als anorganisches Pigment Calciumcarbonat verwendet, das bevorzugt in einer Menge von 10 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht, in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht enthalten ist.

**[0040]** Zur Gewährleistung eines guten Kontrasts zwischen bedruckten und unbedruckten Bereichen weist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht bevorzugt eine Weiße in einem Bereich von 79 bis 85 % bei Verwendung von Licht ohne UV-Anteil und eine Weiße in einem Bereich von 87 bis 93 % bei Verwendung von Licht mit UV-Anteil auf, jeweils gemessen nach ISO 2469 / ISO 2470, wobei jedoch D65-Licht verwendet wird bei einem Betrachtungswinkel von 8°.

**[0041]** Als Beschichtungsvorrichtung zum Auftrag der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf das Substrat bieten sich insbesondere ein Rollraketstreichwerk, ein Messerstreichwerk, ein Vorhangbeschichter oder eine Luftbürste an. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform ist die zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht genutzte Beschichtungsmasse wässrig. Die anschließende Trocknung der Beschichtungsmasse 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. Die flächenbezogene Masse der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht im fertigen erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial liegt bevorzugt im Bereich von 2 bis 6 g/m<sup>2</sup> und noch besser von 2,3 bis 5,8 g/m<sup>2</sup>.

**[0042]** Auch wenn die vorliegende Erfindung nicht auf Papier als Substrat beschränkt ist, stellt Papier und hier speziell ein nicht oberflächenbehandeltes Streichrohpapier bevorzugt mit einer flächenbezogenen Masse im Bereich von 45 bis 130 g/m<sup>2</sup> ein Substrat dar, das sich am Markt durchgesetzt hat und zum Einsatz in einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial bevorzugt ist. Dies gilt insbesondere wegen der guten Recyclingfähigkeit derartiger Papiere. Unter einem nicht oberflächenbehandelten Streichrohpapier ist ein Streichrohpapier zu verstehen, das nicht in einer Leimpresse oder in einer Beschichtungsvorrichtung behandelt wurde. Ein nicht oberflächenbehandeltes, in der Masse geleimtes Streichrohpapier mit einem anorganischen Pigment, insbesondere Calciumcarbonat, in der Masse ist besonders geeignet zum Einsatz in einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial. In gleichem Maße sind Folien (beispielsweise aus Polyolefin) und mit Polyolefin beschichtete Papiere als Substrat geeignet.

**[0043]** Zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem Substrat des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials (wie oben definiert, vorzugsweise wie oben als bevorzugt bezeichnet) sind in einigen erfindungsgemäßen Ausführungsformen eine oder mehrere Zwischenschichten angeordnet, die sich in ihrem Aufbau sowohl vom Substrat als auch von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht unterscheiden und vorzugs-

weise ein oder mehrere Pigmente enthalten. Der Begriff "Aufbau" umfasst hierbei die mikroskopische und makroskopische Struktur, die chemische Zusammensetzung und weitere Aspekte der Beschaffenheit der betreffenden Schichten.

**[0044]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Zwischenschicht mit egalisierenden Beschichtungsvorrichtungen wie Walzenstreichwerken, Streichmesser- oder (Roll-)Rakelstreichwerken aufgetragen. Somit leistet die Zwischenschicht einen Beitrag zur Egalisierung der Substratoberfläche, wodurch sich die Menge an notwendigerweise aufzubringender Beschichtungsmasse zur Ausbildung der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht regelmäßig reduziert. Die flächenbezogene Masse der Zwischenschicht liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 g/m<sup>2</sup> und noch weiter bevorzugt von 7 bis 11 g/m<sup>2</sup>.

**[0045]** Werden in die zwischen der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht und dem Substrat angeordnete Zwischenschicht anorganische ölabSORbierende Pigmente eingebunden, können diese Pigmente die durch Hitzeeinwirkung des Thermokopfes verflüssigten Wachsbestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht bei der Druckbildausbildung aufnehmen und begünstigen damit eine noch sicherere und schnellere Funktionsweise der wärmeinduzierten Aufzeichnung, weshalb eine solche Ausführungsform als bevorzugt gilt.

**[0046]** Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Pigmente der Zwischenschicht eine ÖlabSORption von mindestens 80 cm<sup>3</sup>/100 g und noch besser von 100 cm<sup>3</sup>/100 g, bestimmt nach der japanischen Norm JIS K 5101, aufweisen. Kalziniertes Kaolin hat sich aufgrund seines großen Absorptionsreservoirs in den Hohlräumen besonders bewährt. Jedoch sind auch folgende anorganische Pigmente als Bestandteile der Zwischenschicht sehr gut geeignet: Siliziumdioxid, Bentonit, Calciumcarbonat sowie Aluminium(hydr)oxid und hier besonders Böhmit. Auch Mischungen aus mehreren verschiedenartigen anorganischen Pigmenten sind vorstellbar.

**[0047]** In Versuchen zeigte sich, dass auch die Einbindung von organischen Pigmenten in die Zwischenschicht sehr vorteilhaft sein kann, was daran liegen mag, dass solche organischen Pigmente in einem besonderen Maße einem hohen Wärmereflexionsvermögen der Zwischenschicht zuträglich sind. In einer Zwischenschicht eines erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials angeordnete organische, so genannte Hohlkörperpigmente sind bevorzugt; sie weisen in ihrem Inneren Luft auf, die einen guten Wärmeisolator darstellt. Eine so als Wärmereflexionsschicht ausgestaltete Zwischenschicht erhöht das Ansprechverhalten der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht gegenüber Wärme. Dadurch wird das Auflösungsvermögen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials deutlich erhöht und ferner die Druckgeschwindigkeit im Thermodrucker gesteigert.

**[0048]** Durch Einstellen des Mengenverhältnisses zwischen organischem und anorganischem Pigment wird ein Kompromiss der von den beiden Pigmentarten bewirkten Effekte erreicht; bevorzugt ist es, wenn die Pigmentmischung zu 5 bis 30 Gew.-% bzw. besser zu 8 bis 20 Gew.-% aus organischem und zu 95 bis 70 Gew.-% bzw. besser zu 92 bis 80 Gew.-% aus anorganischem Pigment besteht. Hinsichtlich bevorzugter anorganischer Pigmente gilt dabei das oben Ausgeführte. Pigmentmischungen umfassend unterschiedliche organische Pigmente sind ebenfalls geeignet.

**[0049]** Neben den anorganischen und gegebenenfalls auch organischen Pigmenten enthält die Zwischenschicht mindestens ein Bindemittel, bevorzugt ein Bindemittel umfassend ein synthetisches Polymer, wobei beispielsweise Styrol-Butadien-Latex als Bindemittel besonders gute Ergebnisse liefert. Die Verwendung eines synthetischen Bindemittels unter Beimischung mindestens eines natürlichen Polymers, wie besonders bevorzugt Stärke, stellt eine besonders bevorzugte Ausgestaltung dar. Im Rahmen von Versuchen mit anorganischen Pigmenten wurde ferner festgestellt, dass mit einem Bindemittel-Pigment-Gewichtsverhältnis innerhalb der Zwischenschicht im Bereich von 3:7 bis 1:9 besonders gute Ergebnisse erzielt werden. Das dem synthetischen Bindemittel beigemischte natürliche Polymer wird in diesem Zusammenhang auch als Cobinder bezeichnet.

**[0050]** In für bestimmte Anwendungsfälle besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ist die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollständig oder teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt.

**[0051]** Eine derartige Schutzschicht hat in solchen Fällen neben dem Schutz der unter der Schutzschicht angeordneten wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht vor Umwelteinflüssen häufig den zusätzlichen positiven Effekt, die Bedruckbarkeit des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials insbesondere im Offset- und Flexodruck zu verbessern. Insbesondere aus diesem Grund ist es für bestimmte Anwendungsfälle bevorzugt, dass das erfindungsgemäße wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine Schutzschicht aufweist, obwohl durch die Präsenz eines oder mehrerer Kondensationsprodukte der Formel (I) wie oben definiert in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials die Beständigkeit eines auf einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhältlichen Thermoausdrucks gegenüber Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkoholen, Fetten, Ölen und deren Mischungen auch ohne Schutzschicht für bestimmte Anwendungsfälle bereits ausreichend ist.

**[0052]** Bevorzugt enthält die Schutzschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ein oder mehrere vernetzte oder unvernetzte Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mit Carboxylgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, mit Silanolgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, Diacetonmodifizierten Polyvinylalkoholen, teil- und vollverseiften Polyvinylalkoholen und filmbildenden Acrylcopolymeren.

**[0053]** Bevorzugt enthält die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht des erfindungsgemäßen wär-

meempfindlichen Aufzeichnungsmaterials neben einem oder mehreren Bindemitteln ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel. Bevorzugt ist das Vernetzungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Epichlorhydrinharzen, Adipinsäuredihydrazid Melaminformaldehyd, Harnstoff, Methyloharstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat und Polyamidepichlorhydrinharzen.

**[0054]** Ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dessen Schutzschicht aus einer solchen Beschichtungsmasse enthaltend ein oder mehrere Bindemittel und ein oder mehrere Vernetzungsmittel für das oder die Bindemittel gebildet ist, enthält in der Schutzschicht ein oder mehrere durch Umsetzung mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln vernetzte Bindemittel, wobei das oder die Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Epichlorhydrinharzen, Adipinsäuredihydrazid Melaminformaldehyd, Harnstoff, Methyloharstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat und Polyamidepichlorhydrinharzen. Unter "vernetztes Bindemittel" wird dabei das durch Umsetzung eines Bindemittels mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln gebildete Reaktionsprodukt verstanden.

**[0055]** In einer ersten Ausführungsvariante ist die die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ganz oder teilweise abdeckenden Schutzschicht erhältlich aus einer Beschichtungsmasse umfassend einen oder mehrere Polyvinylalkohole und ein oder mehrere Vernetzungsmittel. Es ist bevorzugt, dass der Polyvinylalkohol der Schutzschicht mit Carboxyl- oder insbesondere Silanolgruppen modifiziert ist. Auch Mischungen verschiedener Carboxylgruppen- oder Silanol-modifizierter Polyvinylalkohole sind bevorzugt einsetzbar. Eine solche Schutzschicht besitzt eine hohe Affinität gegenüber der im Offset-Druckprozess eingesetzten, bevorzugt UV-vernetzenden Druckfarbe. Dies hilft entscheidend mit, die Forderung nach einer hervorragenden Bedruckbarkeit innerhalb des Offset-Drucks zu erfüllen.

**[0056]** Das oder die Vernetzungsmittel für die Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Polyaminepichlorhydrinharz, Adipinsäuredihydrazid und Melaminformaldehyd. Auch Mischungen verschiedener Vernetzungsmittel sind möglich.

**[0057]** Bevorzugt liegt in der Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante das Gewichtsverhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zu dem Vernetzungsmittel in einem Bereich von 20 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt in einem Bereich von 12 : 1 bis 7 : 1. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis des modifizierten Polyvinylalkohols zum Vernetzungsmittel im Bereich von 100 Gewichtsteilen zu 8 bis 11 Gewichtsteilen.

**[0058]** Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante zusätzlich ein anorganisches Pigment enthält. Dabei ist das anorganische Pigment vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliziumdioxid Bentonit, Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat, Kaolin und Mischungen aus den genannten anorganischen Pigmenten.

**[0059]** Es ist bevorzugt, die Schutzschicht gemäß dieser Ausführungsvariante mit einer flächenbezogenen Masse in einem Bereich von 1,0 g/m<sup>2</sup> bis 6 g/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt von 1,2 g/m<sup>2</sup> bis 3,8 g/m<sup>2</sup> aufzutragen. Dabei wird die Schutzschicht bevorzugt einlagig ausgebildet.

**[0060]** In einer zweiten Ausführungsvariante umfasst die Beschichtungsmasse zur Ausbildung der Schutzschicht ein wasserunlösliches, selbstvernetzendes Acrylpolymer als Bindemittel, ein Vernetzungsmittel und einen Pigmentbestandteil, wobei

- der Pigmentbestandteil der Schutzschicht aus einem oder mehreren anorganischen Pigmenten besteht und mindestens 80 Gew.-% aus einem hoch gereinigten alkalisch aufbereiteten Bentonit gebildet sind,
- das Bindemittel der Schutzschicht aus einem oder aus mehreren wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren besteht,
- und das Bindemittel-/Pigmentverhältnis in einem Bereich von 7 : 1 bis 9 : 1 liegt.

**[0061]** Ein selbstvernetzendes Acrylpolymer innerhalb der Schutzschicht gemäß der hier beschriebenen zweiten Ausführungsvariante ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Acrylsäureester-Copolymerisaten, Acrylamidgruppen enthaltenden Copolymerisaten aus Styrol und Acrylsäureester sowie Copolymeren auf Basis von Acrylnitril, Methacrylamid und Acrylester. Letztere sind bevorzugt. Als Pigment kann alkalisch aufbereiteter Bentonit, natürliches oder gefälltes Kalziumkarbonat, Kaolin, Kieselsäure oder Aluminiumhydroxid in die Schutzschicht eingebunden sein. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus zyklischem Harnstoff, Methyloharstoff, Ammoniumzirconiumcarbonat und Polyamidepichlorhydrinharzen. Durch die Wahl eines wasserunlöslichen, selbstvernetzenden Acrylpolymeren als Bindemittel und dessen Gewichtsverhältnis (i) zum Pigment in einem Bereich von 7 : 1 bis 9 : 1 sowie (ii) zum Vernetzungsmittel größer als 5 : 1 ist schon bei einer Schutzschicht mit relativ geringer flächenbezogener Masse eine hohe Umweltresistenz des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials gegeben. Solche Gewichtsverhältnisse sind somit bevorzugt.

**[0062]** Die Schutzschicht selbst kann mittels üblicher Streichwerke aufgetragen sein, wofür unter anderem eine Streich-



farbe nutzbar ist, bevorzugt mit einer flächenbezogene Masse in einem Bereich von 1,0 bis 4,5 g/m<sup>2</sup>. In einer alternativen Variante ist die Schutzschicht aufgedruckt. Verarbeitungstechnisch und hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften besonders geeignet sind solche Schutzschichten, die mittels aktinischer Strahlung härtbar sind. Unter dem Begriff "aktinische Strahlung" sind UV- oder ionisierende Strahlungen, wie Elektronenstrahlen, zu verstehen.

**[0063]** Das Erscheinungsbild der Schutzschicht wird maßgeblich durch die Art der Glättung und der die Friktion im Glättwerk und Kalandrier beeinflussenden Walzenoberflächen und deren Materialien bestimmt. Insbesondere wegen bestehender Marktanforderungen wird eine Rauigkeit (Parker Print Surf Rauigkeit) der Schutzschicht kleiner als 1,5 µm (bestimmt entsprechend der ISO-Norm 8791, Teil 4) als bevorzugt angesehen. Besonders bewährt hat sich im Rahmen der dieser Erfindung vorausgegangenen Versuchsarbeiten die Verwendung von Glättwerken, bei denen NipcoFlex<sup>TM</sup>- oder zonengeregelte Nipco-P<sup>TM</sup>-Walzen zum Einsatz kommen; die Erfindung ist jedoch hierauf nicht beschränkt.

**[0064]** In einigen Fällen kann auf eine Schutzschicht verzichtet werden, denn durch die Präsenz eines oder mehrerer Kondensationsprodukte der Formel (I) wie oben definiert in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ist die Beständigkeit eines auf einem erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhältlichen Thermoausdrucks gegenüber Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkoholen, Fetten, Ölen und deren Mischungen für bestimmte Anwendungszwecke ausreichend. Dies ist insofern von Vorteil, da eine Schutzschicht kostenintensiv sowohl hinsichtlich der dafür notwendigen Rohstoffe wie auch hinsichtlich der zu ihrer Herstellung notwendigen Maschinen und Prozessenergien ist.

**[0065]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein mit einem Thermoausdruck, d.h. einer wärmeinduzierten Aufzeichnung, versehenes erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, d.h. ein bedrucktes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial. In den Bereichen des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, die bedruckt sind, enthält die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht Farbstoffe, die beim Drucken durch eine wärmeinduzierte Reaktion des oder der Farbstoffvorläufer mit dem oder den Farbreaktoren gebildet worden sind.

**[0066]** Ein erfindungsgemäßes bedrucktes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfasst ein Substrat und

eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfassend

- einen oder mehrere Farbstoffvorläufer,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff
- ein oder mehrere Kondensationsprodukte der Formel (I) wie oben sowie
- einen oder mehrere durch Reaktion des oder der Farbstoffvorläufer mit N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff gebildete Farbstoffe.

**[0067]** Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weiter verdeutlichen:

Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholz Zellstoffen mit einer flächenbezogenen Masse von 67 g/m<sup>2</sup> unter Zusatz üblicher Zuschlagstoffe in üblichen Mengen hergestellt. Frontseitig wird online innerhalb der Streichmaschine mit einem Rollraket-Streichwerk eine Zwischenschicht umfassend Hohlraumpigmente und kalziniertes Kaolin als Pigment, Styrolbutadienlatex als Bindemittel und Stärke als Cobinder mit einer flächenbezogenen Masse von 9 g/m<sup>2</sup> aufgebracht und konventionell getrocknet.

**[0068]** Unter Verwendung einer Streichmaschine werden auf die Zwischenschicht in dieser Reihenfolge und innerhalb eines Streichmaschinendurchgangs mittels Rollraket-Streichwerk eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 5,4 g/m<sup>2</sup> und mittels Luftbürste eine Schutzschicht mit einer flächenbezogenen Masse von 2,0 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und jeweils nach Auftrag konventionell getrocknet.

**[0069]** Für die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht wird eine Rezeptur verwendet, die als Bindemittel eine Mischung umfassend Polyvinylalkohol und ein Acrylat-Copolymer und als Pigment Kalziumkarbonat umfasst. Weitere Bestandteile der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschichten der einzelnen Ausführungsbeispiele sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

| Komponente                                                         | Vergleichsbeispiel | Beispiel 1<br>(erfindungsgemäß) | Beispiel 1<br>(erfindungsgemäß) |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Angaben in atro-Gewichtsteilen                                     |                    |                                 |                                 |
| N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff | 100,00             | 100,00                          | 100,00                          |
| Farbstoffvorläufer                                                 | 47,92              | 47,92                           | 47,97                           |
| Kondensationsprodukt wie oben definiert                            | -                  | 31,25                           | 15,63                           |

**[0070]** Für die Herstellung der Schutzschicht wird eine Beschichtungsmasse umfassend einem diacetonmodifizierten Polyvinylalkohol (100 Gewichtsteile), Kaolin (40 Gewichtsteile), Zinkstearat (26,5 Gewichtsteile) und Adipinsäuredihydrazid als Vernetzungsmittel (10 Gewichtsteile) verwendet.

**[0071]** Zur messtechnischen Erfassung der Beständigkeit eines Thermoausdrucks auf den wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 und des Vergleichsbeispiels gegenüber verschiedenen Substanzen wurden jeweils schwarz/weiß-kariert gestaltete Thermoprobeausdrucke mit einem Gerät des Typs Atlantek 400 der Firma Printrex (USA) erstellt, wobei ein Thermokopf mit einer Auflösung von 300 dpi und einer Energie pro Flächeneinheit von 16 mJ/mm<sup>2</sup> zum Einsatz kam. Anschließend erfolgte die Behandlung der Proben mit der Substanz, deren Einfluss auf die Beständigkeit des Thermoausdrucks untersucht werden soll. Dabei wurden folgende Substanzen eingesetzt:

- Wasser
- eine Ethanol-Wasser-Mischung umfassend 20 Vol.% Ethanol als Beispiel für eine ein Lösungsmittel enthaltende Substanz
- Milch als Beispiel für eine flüssige fetthaltige Substanz
- Margarine als Beispiel für eine pastenförmige fetthaltige Substanz
- Lanolin als Beispiel für eine ölhaltige, als Weichmacher wirkende Substanz.

**[0072]** Bei den Tests wird wie folgt vorgegangen:

Für die messtechnische Erfassung der Beständigkeit gegenüber Ethanol (Ethanol-Wasser-Mischung umfassend 20 Vol.% Ethanol), Milch (Fettgehalt 3,5%) und Wasser wurde eine mit dem oben beschriebenen Thermoprobeausdruck versehene Probe des zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials in ein Bad der jeweiligen Substanz eingelegt, anschließend über den in Tabelle 2 angegebenen Zeitraum bei 23 °C unter Luftabschluss ruhen gelassen und danach über 60 Minuten bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte getrocknet.

Tabelle 2:

| Substanz         | Zeitraum [h] |
|------------------|--------------|
| Ethanol 20 Vol.% | 2            |
| Milch 3,5% Fett  | 8            |
| Wasser           | 24           |

**[0073]** Für die messtechnischen Erfassung der Beständigkeit gegenüber Margarine und Lanolin wurde eine mit dem oben beschriebenen Thermoprobeausdruck versehene Probe des zu testenden wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials satt bestrichen und anschließend über 24 Stunden bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte ruhen gelassen. Danach wurde die Margarine bzw. das Lanolin vom Thermoprobeausdruck abgewischt.

**[0074]** An den wie oben beschrieben vorbehandelten Proben erfolgte an drei Stellen der schwarz gefärbten Flächen

eine Bestimmung der dynamischen Druckdichte mittels eines Densitometer Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U. Aus den jeweiligen Messwerten wurde der Mittelwert gebildet. Die so erhaltenen Messergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet:

Tabelle 3

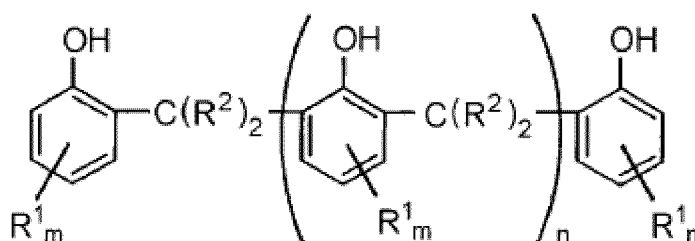
| Substanz          | Vergleichsbeispiel                                 | Beispiel 1 | Beispiel 2 |
|-------------------|----------------------------------------------------|------------|------------|
|                   | dynamische Druckdichte [optical density units ODU] |            |            |
| Ethanol 20 Vol. % | 0,36                                               | 0,97       | 1,21       |
| Milch 3,5% Fett   | 0,78                                               | 1,05       | 1,24       |
| Wasser            | 0,37                                               | 0,99       | 1,19       |
| Margarine         | 0,81                                               | 1,02       | 1,16       |
| Lanolin           | 1,36                                               | 1,48       | 1,54       |

**[0075]** Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Messergebnisse zeigen, dass die Thermoprobeausdrucke auf dem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial des Vergleichsbeispiels, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht kein Kondensationsprodukt der Formel (I) wie oben definiert enthält, eine deutlich geringere Beständigkeit gegenüber sämtlichen getesteten Substanzen (Wasser, Ethanol-Wasser-Gemisch, Milch, Margarine und Lanolin) aufweisen im Vergleich zu den Thermoprobeausdrucken auf den erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien der Beispiele 1 und 2. Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial des Beispiels 2 stellt eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ausführungsform da, denn gegenüber allen getesteten Substanzen bleibt die dynamische Druckdichte bei einem Wert von mehr als 1 ODU. Es ist ein Beispiel für ein erfindungsgemäßes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem atro-Gewichtsverhältnis des Kondensationsprodukts der Formel (I) im Bereich von 1:5 bis 1:8.

## Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial umfassend  
ein Substrat  
und  
eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfassend

- einen oder mehrere Farbstoffvorläufer;
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff
- und ein oder mehrere Kondensationsprodukte der Formel (I)



wobei in Formel (I)

- jedes Strukturelement  $R^1$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenatom, Hydroxygruppe, Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cyanogruppe, Nitrogruppe, Arylgruppen und Alkarylgruppen, und die einzelnen Strukturelemente  $R^1$  identisch oder verschieden sind,
- jedes Strukturelement  $R^2$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffatom, Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und Arylgruppen, und die einzelnen Strukturelemente  $R^2$  identisch oder verschieden sind,
- m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist,
- n eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist.

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei

(a) in Formel (I) gilt:

- m ist ganze Zahl von 1 bis 3,
- jedes Strukturelement R<sup>1</sup> ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und die einzelnen Strukturelemente R<sup>1</sup> sind identisch oder verschieden,
- alle Strukturelemente R<sup>2</sup> sind Wasserstoffatome
- n hat die Bedeutung wie in Anspruch 1 angegeben und/oder

(b) das oder die Kondensationsprodukte der Formel (I) erhältlich sind durch Kondensation eines alkylsubstituierten Phenols mit Formaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei der oder die Farbstoffvorläufer der wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-propyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-ethyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran, 3-(N-methyl-N-cyclohexyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-ethyl-N-tolyl)amino-6-methyl-7-anilino-fluoran.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das atro-Gewichtsverhältnis der Gesamtmenge des oder der Kondensationsprodukte der Formel (I) zu N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff im Bereich von 1:2,5 bis 1:14 liegt, bevorzugt von 1:3,2 bis 1:12,8, besonders bevorzugt im Bereich von 1:5 bis 1:8.

5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht ein vernetztes oder unvernetztes Bindemittel enthält, das vorzugsweise ein Polyvinylalkohol und ein Acrylat-Copolymer enthält.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend in der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht ein durch Umsetzung mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln vernetztes Bindemittel, wobei das oder die Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Zirkoniumcarbonat, Polyaminepichlorhydrinharzen, Borsäure und Glyoxal.

7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterial eine oder mehrere zwischen dem Substrat und der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht angeordnete Zwischenschichten aufweist, wobei die Zwischenschichten sich in ihrem Aufbau vom Substrat und von der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsschicht unterscheiden.

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht vollständig oder teilweise mit einer Schutzschicht bedeckt ist.

9. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, wobei die Schutzschicht ein oder mehrere vernetzte oder unvernetzte Bindemittel enthält ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mit Carboxylgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, mit Silanolgruppen modifizierten Polyvinylalkoholen, Diacetonmodifizierten Polyvinylalkoholen, teil- und vollverseiften Polyvinylalkoholen und filmbildenden Acrylcopolymeren.

10. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 8 und 9, enthaltend in der Schutzschicht ein oder mehrere durch Umsetzung mit einem oder mehreren Vernetzungsmitteln vernetzte Bindemittel, wobei das oder die Vernetzungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Polyaminen, Epoxyharzen, Dialdehyden, Formaldehydoligomeren, Epichlorhydrinharzen, Dimethylharnstoff, Melaminformaldehyd, Adipinsäuredihydrazid Harnstoff, Methylolharnstoff, Ammoniumzirkoniumcarbonat und Polyamidepichlorhydrinharzen.

11. Verwendung eines Kondensationsprodukts der Formel (I) wie in einem der Ansprüche 1 und 2 definiert zur Verbesserung der Beständigkeit des auf einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, dessen wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht den Farbstoff N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff enthält, erhältlichen Thermoausdrucks gegenüber Stoffen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Alkoholen, Fetten, Ölen und deren Mischungen.

12. Bedrucktes wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, umfassend  
ein Substrat  
und  
eine wärmeempfindliche Aufzeichnungsschicht umfassend

5

- einen oder mehrere Farbstoffvorläufer,
- N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluensulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff
- und ein oder mehrere Kondensationsprodukte der Formel (I) wie in einem der Ansprüche 1 und 2 definiert

10

sowie

- einen oder mehrere durch Reaktion des oder der Farbstoffvorläufer mit N-(p-toluensulphonyl)-N'-3-(p-toluen-
- sulphonyl-Oxyphenyl)-harnstoff gebildete Farbstoffe.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
 EP 13 15 4683

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                     | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                               | EP 2 033 799 A1 (MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBURG GMBH [DE])<br>11. März 2009 (2009-03-11)<br>* Absatz [0001] *<br>* Absatz [0009] *<br>* Absatz [0041] *<br>* Ansprüche 1-6 *<br>----- | 1-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | INV.<br>B41M5/333                  |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                               | EP 2 261 045 A1 (JUJO PAPER CO LTD [JP]; API CORP [JP])<br>15. Dezember 2010 (2010-12-15)<br>* Absatz [0001] *<br>* Absatz [0005] *<br>* Ansprüche 1-4 *<br>-----                       | 1-12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | B41M                               |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                    |
| Recherchenort<br>Den Haag                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                         | Abschlußdatum der Recherche<br>10. Juni 2013                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Prüfer<br>Bacon, Alan              |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                         | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                    |

 1  
 EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 13 15 4683

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

10-06-2013

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument |    | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |               | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|----|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| EP 2033799                                          | A1 | 11-03-2009                    | AT                                | 508883 T      | 15-05-2011                    |
|                                                     |    |                               | EP                                | 2033799 A1    | 11-03-2009                    |
|                                                     |    |                               | ES                                | 2366451 T3    | 20-10-2011                    |
|                                                     |    |                               | US                                | 2009082202 A1 | 26-03-2009                    |
| -----                                               |    |                               |                                   |               |                               |
| EP 2261045                                          | A1 | 15-12-2010                    | CN                                | 101984753 A   | 09-03-2011                    |
|                                                     |    |                               | EP                                | 2261045 A1    | 15-12-2010                    |
|                                                     |    |                               | JP                                | 5105496 B2    | 26-12-2012                    |
|                                                     |    |                               | KR                                | 20100125350 A | 30-11-2010                    |
|                                                     |    |                               | US                                | 2011269622 A1 | 03-11-2011                    |
|                                                     |    |                               | WO                                | 2009119813 A1 | 01-10-2009                    |
| -----                                               |    |                               |                                   |               |                               |

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 102004044204 A1 **[0004]**
- US 20050148467 A1 **[0005]**
- EP 2033799 A1 **[0007]**
- EP 1393923 A1 **[0013]**
- EP 1437231 A1 **[0013]**
- EP 1724119 A1 **[0013]**
- EP 2072274 A1 **[0013]**
- EP 2181853 A1 **[0013] [0025]**
- EP 2261045 A1 **[0013] [0025]**