

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81730040.3

(51) Int. Cl.³: **B 41 M 5/12**

(22) Anmeldetag: 21.03.81

(30) Priorität: 21.03.80 DE 3010859

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.81 Patentblatt 81/40

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Pelikan Aktiengesellschaft
Podbielskistrasse 141
D-3000 Hannover 1(DE)

(72) Erfinder: Kohle, Ulrich
Tiefenauweg 17
D-3167 Burgdorf(DE)

(72) Erfinder: Paffhausen, Hans
Friedenstrasse 12
D-3000 Hannover(DE)

(74) Vertreter: Eikenberg & Brümmerstedt Patentanwälte
Schackstrasse 1
D-3000 Hannover(DE)

(54) Trägerloses Carbonmaterial.

(57) Es handelt sich um ein trägerloses Carbonmaterial, das zur Herstellung von Schreibbändern oder Drucktüchern für Schreib- und Druckwerke dient. Das Material setzt sich aus einer Farbschicht, bei der die Farbanteile in einer aus Kunstharz bestehenden Bindemittelschicht dispergiert sind, und aus einer dünnen, die Farbschicht rückseitig abdeckenden Kunstharz-Deckschicht zusammen. Die Deckschicht besteht aus einem in Lösung aufgetragenen und anschließend physikalisch getrockneten Polyurethanharz, das lösungsmittel-löslich und nichtreaktiv ist. Sie zeichnet sich durch gute Festigkeit in Verbindung mit guter elastischer Verformbarkeit aus, so daß das Material hohe Beanspruchungen aushält und zugleich sehr typenschmiegsam ist.

Um bei gleicher Dicke und Grundrezeptur der Deckschicht deren Festigkeit und Elastizität variieren zu können, kann die Deckschicht noch durch Zusatz einer geringen Menge eines NCO-Triisocyanurates (d.h. eines cyclischen Triisocyanurates mit freien NCO-Gruppen) und ggf. zusätzlich eines Weichmachers aus der Gruppe der Phthalsäureester zur Deckschicht-Lösung modifiziert sein.

EP 0 037 370 A2



Pelikan AG

970/001 EU

Trägerloses Carbonmaterial

Die Erfindung betrifft ein trägerloses Carbonmaterial mit einer Farbschicht, bei der die Farbanteile in einer aus Kunstharz bestehenden Bindemittelschicht dispergiert sind, und mit einer die Farbschicht rückseitig abdeckenden Kunstharz-Deckschicht.

Derartige Carbonmaterialien dienen in Schreib- und Druckwerken zur Schrifterzeugung, z. B. als Schreibbänder in Schreibmaschinen oder als sog. Drucktücher (das sind breitbah-nige Bänder) in Schnelldruckern. Sie sind, bedingt durch den Aufbau der Farbschicht, mehrfach überschreibbar.

Bei den herkömmlichen Carbonmaterialien ist die Farbschicht auf einem Träger aus Papier, Folie oder Gewebe aufgebracht. Das hat sich in der Praxis für nicht allzu hohe Ansprüche an die Schriftqualität auch durchaus bewährt. Ausgeprägt gute Schriftqualitäten können mit diesen herkömmlichen Carbonmaterialien jedoch nicht erzeugt werden, weil sie sich im Augenblick des Anschlags nicht gut genug an die anschla-gende Type anschmiegen und dadurch keinen konturenscharfen Typenabdruck ergeben. Außerdem begrenzt ihre verhältnismäßig große Dicke auch die nutzbare Bandlänge, die in einer vorgegebenen Spule oder Kassette untergebracht werden kann.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, ein trägerloses Carbonmaterial zu entwickeln, welches dünner und typenschmiegsamer ist und dadurch die Nachteile der herkömmlichen Carbonmaterialien beseitigt. Die in der DE-PS 12 13 438 beschriebene Möglichkeit, vollständig auf einen Träger zu verzichten und das Material nur aus einer Farbschicht allein herzustellen, hat sich jedoch nicht als praktikabel erwiesen, weil es nicht gelingt, der Farbschicht eine ausreichende Reißfestigkeit zu geben. Außerdem kann bei einem nur aus einer Farbschicht bestehenden Material die Farbe auch leicht auf der Typenseite austreten, was unerwünscht ist. Deshalb sieht die genannte Schrift auch vor, auf der Rückseite der Farbschicht des trägerlosen Materials noch eine zusätzliche dünne Kunstharz-Deckschicht aufzubringen. Dafür sind zwei Alternativen angegeben, nämlich zum einen ein Kunstharz, das in Lösung auf die fertig ausgebildete Farbschicht aufgebracht und anschließend getrocknet wird, und zum anderen eine separate Kunstharz-Folie, die nachträglich auf die fertig ausgebildete Farbschicht aufkaschiert wird.

Durch eine nachträglich aufkaschierte Folie, die bei der DE-PS 12 13 438 aus Polyäthylen besteht, wird auch dann, wenn sie nur eine geringe Dicke hat, im Prinzip wieder ein mit einem Träger versehenes Carbonmaterial gebildet, mit allen dessen Nachteilen. Polyäthylen ist zwar ausreichend fest, besitzt andererseits aber keine gute Typenschmiegsamkeit und ist außerdem auch nicht rückstellfähig genug, d. h. es verformt sich beim Anschlag überwiegend plastisch und nicht elastisch. Ähnliche Nachteile weisen auch andere Folienmaterialien auf.

Aber auch mit einer in Lösung aufgetragenen Kunstharz-Deckschicht ist das gesteckte Ziel bislang nur unvollkommen erreicht worden. Gemäß der DE-PS 12 13 438 besteht diese

Deckschicht aus dem gleichen Kunstharz, aus dem auch das Bindemittel der Farbschicht besteht, und zwar vorzugsweise aus Polyamid. Mit einer solchen Deckschicht ist zwar eine gute Typenschmiegsamkeit, aber dagegen keine ausreichende Festigkeit erreichbar, es sei denn, die Schichtdicke der Deckschicht wird so groß gewählt, daß sie sich der Schichtdicke üblicher Träger annähert und dann wieder die Nachteile der herkömmlichen Materialien annimmt. Aus diesem Grunde konnte ein trägerloses Carbonmaterial, das mit einer in Lösung aufgetragenen Deckschicht versehen ist, bislang nur in Schreibmaschinen-Kassetten, bei denen das Band nur einmal in einer Richtung (mit überlappenden Anschlagbereichen) durchläuft, zum Einsatz gebracht werden, nicht aber in anderen Schreibsystemen, bei denen ein Band oder Drucktuch mehrfach hin und zurück transportiert wird und einer sehr viel höheren mechanischen Beanspruchung unterliegt.

Mit der Erfindung soll ein trägerloses Carbonmaterial mit einer in Lösung aufgetragenen rückseitigen Deckschicht dahingehend verbessert werden, daß es sowohl eine gute Typenschmiegsamkeit als auch eine gute Festigkeit besitzt und universell in allen Schreib- und Druckwerken eingesetzt werden kann.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Deckschicht aus einem lösungsmittel-löslichen, nicht-reaktiven Polyurethanharz besteht.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß die Materialauswahl für die Deckschicht ein entscheidendes Kriterium für die Brauchbarkeit des trägerlosen Carbonmaterials darstellt. Überraschend ist mit einem lösungsmittel-löslichen, nicht-reaktiven Polyurethanharz, das in Lösung aufgetragen

und anschließend physikalisch getrocknet ist, ein Material gefunden worden, das eine gute Typenschmiegsamkeit (infolge guter Werte für die Zugdehnung und die Elastizität) mit einer guten Festigkeit in sich vereinigt. Überdies geht es auch einen hervorragenden Verbund mit einer ein anderes Kunstharz-Bindemittel, z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat oder Polyamid enthaltenden Farbschicht ein, was bei unterschiedlichen Materialien für die Deckschicht und die Farbschicht keineswegs selbstverständlich ist.

Lösungsmittel-lösliche, nicht-reaktive Polyurethanharze, die in verschiedenen Typen im Handel angeboten werden, stellen eine spezielle Stoffgruppe dar. Sie sind vollständig ausreagiert, weisen aber gegenüber einem üblichen ausreagierten Polyurethanharz, das dreidimensional vernetzt und in Lösungsmitteln unlöslich ist, eine überwiegend lineare Struktur auf, ggf. mit verzweigten Seitenketten, und besitzen in der Regel auch ein geringeres Molekulargewicht. Sie können aus aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen abgeleitet sein. Alle Typen dieser speziellen Stoffgruppe sind für die Zwecke der Erfindung geeignet.

Da die Anforderungen, die an ein trägerloses Carbonmaterial gestellt werden, bei den verschiedenen Schreib- und Druckwerken unterschiedlich sind, ist es wünschenswert, die Eigenschaften des Carbonmaterials optimal an den vorgesehenen Einsatzbereich (also z. B. als Drucktuch, als Schreibband auf Spulen oder als Kassetten-Band) anzupassen. Dabei ist es aus den schon eingangs geschilderten Gründen unzweckmäßig, eine Erhöhung beispielsweise der Festigkeit durch Vergrößerung der Schichtdicke der Deckschicht zu bewirken. Um dennoch eine Anpassung der Eigenschaften des Carbonmaterials an den jeweiligen Einsatzbereich zu ermöglichen, ist im weiteren Verfolg des

Erfindungsgedankens vorgesehen, die Deckschicht noch mit geringen Mengen eines cyclischen Triisocyanurates, das freie NCO-Gruppen aufweist, zu modifizieren.

Triisocyanurate mit freien NCO-Gruppen (nachfolgend auch als NCO-Isocyanurat bezeichnet) sind Polyisocyanate, die sich von der Isocyanursäure ableiten, indem deren drei H-Atome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, die ihrerseits freie NCO-Gruppen tragen. Sie reagieren mit reaktiven OH-Gruppen zu einem hochfesten Polyurethanharz, das dreidimensional vernetzt und in reinem Zustand auch sehr spröde ist.

Im Rahmen der Erfindung wird dieses NCO-Isocyanurat der das Lösungsmittel-lösliche, nicht-reaktive Polyurethanharz enthaltenden Lösung zugesetzt. Mit dem Polyurethanharz kann es dabei nicht mehr reagieren (da dieses keine NCO-reaktiven OH-Gruppen mehr enthält), aber es reagiert z. B. mit Wasser aus der Luft oder dem Lösungsmittel zu einem dreidimensionalen Polyurethan-Netzwerk, das die Schicht aus dem lösungsmittel-löslichen, nicht-reaktiven Polyurethanharz durchdringt und damit zusätzlich verfestigt, ohne daß eine Erhöhung der Schichtstärke erforderlich ist.

Mit steigendem Zusatz an NCO-Isocyanurat ergibt sich eine zunehmende Belastbarkeit des Carbonmaterials gegenüber den im Gebrauch auftretenden Kräften, insbesondere Zugspannungen, zugleich aber auch eine etwas abnehmende Elastizität der Deckschicht. Diese Erscheinung kann durch Weichmacher-Zugaben ausgeglichen werden, wobei als Weichmacher vorzugsweise Stoffe aus der Gruppe der Phthalsäureester infrage kommen. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß eine derartige Weichmacher-Zugabe die Elastizität günstig im Sinne einer besseren Typenschmiegsamkeit beeinflusst, ohne sich negativ auf die Zug-

belastbarkeit oder auf die Farbschicht hinsichtlich deren Intensität, Ergiebigkeit oder Alterungsstabilität auszuwirken. Damit gelingt es im Ergebnis, bei gleichbleibender Schichtstärke der Deckschicht deren Typenschmiegsamkeit und deren Festigkeit weitgehend unabhängig voneinander einzustellen.

Nachfolgend wird die Erfindung in Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Bei allen Ausführungsbeispielen wurde ein Material zugrundegelegt, das sich aus einer 18 µm dicken Farbschicht und einer 15 µm dicken Deckschicht zusammensetzte. Zur Herstellung dieses Materials wurde zunächst die Deckschicht-Lösung auf einen Hilfsträger (Folie oder abhäsiv ausgerüstetes Papier) aufgebracht und physikalisch getrocknet. Auf die völlig trockene Deckschicht wurde dann die Farbschicht-Lösung aufgetragen und ebenfalls physikalisch getrocknet. Vorzugsweise kam dabei für die Deckschicht und die Farbschicht das gleiche Lösungsmittel zum Einsatz.

Nach dem Trocknen der Farbschicht konnte das Carbonmaterial vom Hilfsträger abgezogen und auf die gewünschte Breite geschnitten werden. Dabei war es unerheblich, ob Abziehen und Schneiden des Materials in einem Arbeitsgang erfolgte oder ob zwischen Abziehen und Schneiden des Materials zunächst noch eine Jumborolle gewickelt wurde, beide Wege waren von der Beanspruchbarkeit des Bandes her gleichermaßen gut gangbar. Auf keinen Fall war es (im Gegensatz zum Material gemäß der eingangs diskutierten DE-PS 12 13 438) erforderlich, das Material auf dem Hilfsträger zu zerschneiden, so daß der Hilfsträger zur Wiederverwendung kommen konnte.

Die Rezeptur der Farbschicht war in allen Beispielen gleich, und zwar wie folgt:

Triolein	14,1 Gewichtsteile
Reflexblau	2,1
Netzmittel	1,1
Ruß	7,0
Toluol	21,6
Bindemittel-Lösung	45,3
Kieselgur	8,8

Es handelte sich hierbei um eine übliche Rezeptur, bei der sich nach dem Trocknen ein mikrozellulärer offenporiger Bindemittel-Schwamm ergibt, dessen Poren mit dem öligen Farbanteil gefüllt sind. Die Bindemittel-Lösung war eine 25 %ige Lösung von Polyvinylchloridacetat-Copolymer in Methyläthylketon.

Bei der Deckschicht wurden sowohl die "Grundrezeptur" (also eine unmodifizierte Polyurethanharz-Lösung) als auch modifizierte Rezepturen gemäß den folgenden Beispielen eingesetzt:

Beispiel 1

Grundrezeptur der Deckschicht-Lösung:

20,0	Gewichtsteile PUR-Harz
80,0	" Methyläthylketon

Das PUR-Harz war dabei in diesem und in allen folgenden Beispielen ein lösliches nicht-reaktives aromatisches lineares Polyurethan der Firma Bayer AG, Leverkusen, mit der Han-

delsbezeichnung "Desmolac 2100".

Ein mit dieser Grundrezeptur der Deckschicht hergestelltes und für viele Einsatzbereiche geeignetes Schreibband hatte folgende Eigenschaften:

Streckkraft	2,5 N
Reißdehnung	170 - 230 %

Die Streckkraft ist gleich der Kraft, die vom Band ohne Formveränderung aufgenommen wird, und damit ein Maß für die Festigkeit, während die Reißdehnung ein Maß für die Elastizität des Bandes ist.

Beispiel 2

Modifizierte Rezeptur der Deckschicht-Lösung:

99,0	Gewichtsteile	PUR-Harz-Lösung gemäß Beispiel 1
1,0	"	NCO-Isocyanurat

Als NCO-Isocyanat kam dabei und in allen folgenden Beispielen das von der Bayer AG, Leverkusen, unter der Bezeichnung "Haftvermittler 2005" gelieferte Produkt zur Anwendung.

Ein mit einer derartig modifizierten Deckschicht hergestelltes Schreibband hatte folgende Eigenschaften:

Streckkraft	3,4 N
Reißdehnung	110 - 160 %

Durch die Modifikation hat sich also gegenüber der Grundrezeptur die Streckkraft erhöht, die Reißdehnung hingegen etwas erniedrigt, ohne jedoch unerwünscht niedrige Werte angenommen zu haben.

Beispiel 3

Abwandlung der Rezeptur der Deckschicht-Lösung gemäß Beispiel 2:

97,0 Gewichtsteile PUR-Harz-Lösung gemäß Beispiel 1
3,0 " NCO-Isocyanurat

Ein mit dieser etwas stärker modifizierten Rezeptur hergestelltes Schreibband hatte folgende Eigenschaften:

Streckkraft	5,2 N
Reißdehnung	30 - 50 %

Die Streckkraft hat sich als Folge der stärkeren Modifikation gegenüber dem Beispiel 2 noch weiter erhöht, aber zugleich ist die Reißdehnung auf verhältnismäßig geringe Werte abgefallen, die für manche Einsatzbereiche unerwünscht niedrig sind.

Beispiel 4

Abwandlung der Rezeptur der Deckschicht-Lösung gemäß Beispiel 3:

96,0 Gewichtsteile PUR-Harz-Lösung gemäß Beispiel 1
3,0 " NCO-Isocyanurat
1,0 " Palatinol O

Palatinol O ist ein Weichmacher aus der Gruppe der Phthalsäureester.

Ein mit dieser weichgemachten Deckschicht hergestelltes Schreibband hatte folgende Eigenschaften:

Streckkraft	4,0 N
Reißdehnung	70 - 90 %

Durch den Weichmacher ist somit die Reißdehnung des Bandes gegenüber dem Beispiel 3 wieder verbessert und auf ausreichende Werte gebracht worden, und zugleich ist eine gegenüber der geringeren Modifikation gemäß Beispiel 2 erhöhte Streckkraft vorhanden.

Patentansprüche

1. Trägerloses Carbonmaterial mit einer Farbschicht, bei der die Farbanteile in einer aus Kunstharz bestehenden Bindemittelschicht dispergiert sind, und mit einer die Farbschicht rückseitig abdeckenden Kunstharz-Deckschicht, die in Lösung aufgebracht und anschließend physikalisch getrocknet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem lösungsmittel-löslichen, nicht-reaktiven Polyurethanharz besteht.
2. Carbonmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht durch Zusatz einer geringen Menge eines NCO-Triisocyanurates zur Deckschicht-Lösung modifiziert ist.
3. Carbonmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht zusätzlich durch Zusatz eines Weichmachers aus der Gruppe der Phthalsäureester zur Deckschicht-Lösung modifiziert ist.