

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83100124.3

51 Int. Cl.³: **B 41 M 5/10**

22 Anmeldetag: 08.01.83

30 Priorität: 07.04.82 CH 2165/82

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.83 Patentblatt 83/41

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

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

72 Erfinder: Kohle, Ulrich
Schaffhauser Strasse 305
CH-8500 Frauenfeld(CH)

72 Erfinder: Paffhausen, Hans
Rowin-Stane Ruthven by Huntly
Aberdeenshire Scotland(GB)

74 Vertreter: Pretzell, Hellmut, Dipl.-Ing.
Pelikan AG Podbielskistrasse 141 Postfach 103
D-3000 Hannover 1(DE)

64 Überlappend überschreibbares Farbband.

67 Es wird ein überlappend überschreibbares Farbband aus einer Trägerfolie und einer darauf aufgetragenen farbabgebenden Beschichtung in Form einer Kunststoff-Matrix mit einer darin dispergierten, Ruß und Farbpigmente enthaltenden Paste auf Ölbasis zur Verfügung gestellt. Die farbstoffabgebende Beschichtung enthält zusätzlich einen Farbstoff in Form eines Fettfarbstoffs, der mit hoher Konzentration in einem polyäthoxylierten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols gelöst ist. Das Farbband liefert selbst bei einem 12-fachen Overstrike randscharfe Schriftbilder gleichmäßiger Färbung und eignet sich insbesondere für die Verwendung in Typenrad-Druckern.

EP 0 090 907 A1

1

Überlappend überschreibbares Farbband

Die Erfindung betrifft ein überlappend überschreibbares Farbband, das insbesondere für Typenrad-Drucker bestimmt ist, aber auch für andere Schreib- und Druckwerke eingesetzt werden kann.

Der Begriff "überlappend überschreibbar" bedeutet, daß der normalerweise etwas mehr als eine Typenbreite betragende Bandtransport pro Anschlag auf z. B. $1/3$ oder $1/5$ der Typenbreite verkürzt ist, so daß jeder Typenanschlag nur noch mit einem geringen Flächenanteil auf einen frischen Bereich des Farbbandes trifft, während der größere Flächenanteil des Typenanschlages auf einem bereits unmittelbar vorher einmal oder mehrmals angeschlagenen Bereich des Farbbandes liegt. Ein solches Farbband, das in der Fachsprache auch als "Overstrike-Band" bezeichnet wird, braucht wie ein Einmal-Band nur noch in einer Richtung transportiert zu werden und wird dennoch mehrfach (z. B. 3,3-fach oder 5-fach) ausgenutzt. Gegenüber denjenigen mehrfach überschreibbaren Farbbändern, die (mit einem vollen Transportschritt von etwa einer Typenbreite pro Anschlag) entsprechend oft vorwärts und rückwärts geführt werden, erspart dies den aufwendigen und stör anfälligen Umschaltmechanismus für die Bandlaufrichtung.

Normalerweise bestehen die Overstrike-Bänder aus einer dünnen Trägerfolie, auf die eine farbabgebende Beschichtung in Form einer Matrix aus einem Kunststoff-Bindemittel und einer darin dispergierten Farbpaste aufgebracht ist. Die Farbpaste setzt sich dabei aus einem mit dem Kunststoff der Matrix weitgehend unverträglichen Öl und Farbpigmenten zusammen. Zur Herstellung der Beschichtung wird eine Lösung des Bindemittels in einem Lösungsmittel, das zugleich für das Öl als Lösungsvermittler dient, auf die Trägerfolie aufgetragen. Wäh-

rend der Trocknung, also der Verdampfung des Lösungsmittels scheidet sich dann das Öl in zahlreichen, im Idealfall miteinander kommunizierenden Mikrotröpfchen in der sich verfestigenden Matrix ab. Infolge dessen kann die farbabgebende Beschichtung dieser Farbbänder als eine auf die Trägerfolie aufgebrachte und mit der Farbpaste gefüllte "Schwammschicht" angesehen werden, aus der bei jedem Typenanschlag ein Teil der Farbpaste ausgepreßt wird und das Schriftbild auf dem dahinter liegenden Papier bildet.

Eine wichtige Forderung an Overstrike-Bänder besteht darin, daß bei jedem Typenanschlag an jeder Stelle des Bandes die gleiche Menge an Farbpaste aus der farbabgebenden Beschichtung austritt. Es darf kein Abfall der Farbintensität zwischen der ersten und der letzten Überschreibung auftreten, weil sich sonst ein geflecktes Schriftbild ergeben würde. Nach der letzten Überschreibung dagegen kann und sollte sogar die Ergiebigkeit des Bandes steil abfallen, weil die betreffende Bandstelle nicht noch einmal benutzt wird und keine weitere Farbe mehr abzugeben braucht.

Die bekannten Overstrike-Bänder, bei denen Öle wie Ricinusöl, Klauenöl, Erdnußöl, Glycerintriolein oder entsprechende natürliche oder synthetische Öle für die Farbpaste verwendet werden, erfüllen diese Forderungen bis etwa zu einem 5-fachen Overstrike gut bis befriedigend. Im Interesse eines geringeren Bandverbrauches und damit geringerer Kosten wird jedoch zunehmend ein noch höherer Overstrike (d. h. eine Verkürzung des Bandtransportes auf weniger als $1/5$ der Typenbreite) verlangt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die bekannten Bänder bei einem höheren Overstrike nicht mehr einwandfrei ausschreiben, sondern eine fleckige Schrift ergeben, die sich besonders stark im Unterstreichungsstrich bemerkbar macht.

Dies beruht offenbar darauf, daß sich bei den bekannten Bändern nach einer gewissen Anzahl von Überschreibungen (deren Grenze bei 6 Überschreibungen der gleichen Bandstelle zu liegen scheint) der Farbvorrat im Band zu erschöpfen beginnt. Es hat bislang keine Möglichkeit gegeben, diesen Farbvorrat nachhaltig zu erhöhen. Eine Erhöhung der Dicke der farbabgebenden Beschichtung verbietet sich allein deshalb, weil das Band im Interesse einer großen Bandlänge pro Kassette möglichst dünn gehalten sein muß, ganz abgesehen davon, daß zu dicke Beschichtungen keine konstante Farbabgabe mehr gewährleisten. Eine Erhöhung des Mengenan-teils der Farbpaste in der farbabgebenden Beschichtung ist ebenfalls nicht möglich, weil zur Herstellung einer ordnungs-gemäßen Schwammschicht ein bestimmtes Mindestverhältnis von Farbpaste zu Bindemittel eingehalten werden muß. Schließlich hat sich auch die weitere Möglichkeit einer Erhöhung der Farbkraft der Farbpaste bisher nicht als ausführbar erwiesen. Bei einer Erhöhung der Pigment-Konzentration verliert die Paste die erforderliche Fließfähigkeit. Versuche, durch zu-sätzliches Einfärben des Öles mit einem öllöslichen Farbstoff (nachfolgend "Fettfarbstoff" genannt) eine höhere Farb-Inten-sität zu schaffen, sind ergebnislos geblieben, weil sich die Fettfarbstoffe in den bisher verwendeten Ölen nur in gerin-ger Konzentration lösen lassen und damit keine ausreichende Farbtiefe ergeben.

Hier setzt die Erfindung ein. Es ist das Ziel der Erfindung, nunmehr ein Farbband zur Verfügung zu stellen, das auch in Typenrad-Druckern mit hoher Anschlaggeschwindigkeit einen mehr als 10-fachen Overstrike mit gleichmäßiger tief-schwarzer und randscharfer Schriftintensität zuläßt.

Erfindungsgemäß wird dieses Ziel dadurch erreicht, daß die Farbpaste einen in einem polyäthoxylierten Fettsäure-ester eines mehrwertigen Alkohols gelösten Fettfarbstoff einen Zusatz an feinteiligen Füllstoffen mit hoher spezifischer Oberfläche und mit einer Teilchengröße-Verteilung von 0,2 bis 20 μm enthält.

Ausgangspunkt der Erfindung ist die völlig überraschende Erkenntnis, daß polyäthoxylierte Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols ein unerwartet hohes Lösungsvermögen für Fettfarbstoffe besitzen, das mit steigender Anzahl an Äthoxygruppen ansteigt. Während sich in den bislang für Overstrike-Bänder üblichen Ölen maximal 1% und meistens noch sehr viel weniger Fettfarbstoff lösen ließ, können die genannten polyäthoxylierten Öle bis zu 50% Fettfarbstoff in gelöster Form aufnehmen. Das ist eine bislang nicht realisierbar gewesene Farbstoff-Konzentration, die es möglich macht, ein Öl nunmehr erstmals in einer ausreichenden Farbtintensität einzufärben.

Die polyäthoxylierten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols sind außerdem mit dem Bindemittel der farbabgebenden Beschichtung hinreichend unverträglich, um bei der Herstellung der Bänder die erforderliche Schwammschicht auszubilden. Auch diese Eigenschaft war unvorhersehbar, denn normalerweise erhöht sich durch die Einführung von Äthoxygruppen in das Molekül die Verträglichkeit der Öle mit Kunststoff-Bindemitteln so stark, daß die Bildung einer Schwammschicht unmöglich wird, d. h. mit diesen Ölen überhaupt keine farbabgebende Beschichtung herstellbar ist.

Für die Zwecke der Erfindung haben sich solche Fettsäureester, die sich von Fettsäuren mit 12 bis 25 C-Atomen und von Alkoholen mit 3 bis 6 OH-Gruppen ableiten und die 20 bis 60 Äthoxygruppen pro Molekül enthalten, als besonders geeignet erwiesen. Typische und bevorzugte Beispiele sind Polyoxyäthylen(40)-Sorbitpentaoleat bis -oktaoleat, Polyoxyäthylen-Glycerintriricinolat sowie entsprechende Verbindungen anderer Fettsäuren mit im Durchschnitt etwa 40 Äthoxygruppen.

Aufgrund des höheren Lösungsvermögens der polyäthoxylierten Fettsäureester für Fettfarbstoffe ist es nicht erforderlich, daß die gesamte Ölbasis der farbabgebenden Beschichtung aus diesen Fettsäureestern besteht. Vielmehr können diese Fettsäureester ohne weiteres mit bis zu 50% mit den bisher für Overstrike-Bänder üblichen Ölen einschließlich auch Mineralölen verschnitten werden, ohne daß dadurch die Farbstoff-Konzentration der Farbpaste zu gering wird.

Als Fettfarbstoffe sind alle öllöslichen Farbstoffe wie beispielsweise Sudantiefschwarz oder Fettschwarz HB geeignet. Selbstverständlich lassen sich auch andere Farben oder fluoreszierende Schriftzeichen durch Einsatz entsprechender öllöslicher Farbstoffe erzeugen.

Neben den beiden Bestandteilen Fettfarbstoff und Fettsäureester enthält die farbabgebende Beschichtung auch noch einen Zusatz von feinteiligen Füllstoffen, beispielsweise Kieselgur, Aktivkohle oder aufgeplatzte Hohlkugeln mit großer für die Farbpaste zugänglicher innerer Oberfläche. Diese Füllstoffe halten den in ihre Poren eingedrungenen (größten) Teil der Farbpaste sehr fest, so daß bei der ersten Überschreibung nur gerade so viel Farbpaste frei zur Verfügung steht, wie zur Bildung eines klaren Typenabdruckes benötigt wird. Gleichzeitig mit dem Auspressen der freien Farbpaste aus der schwammartigen Kunststoff-Matrix werden die Füllstoffe durch den

Anschlag der Schreibtype aber auch teilweise zerschlagen, so daß ein Teil des ursprünglich in den Poren der Füllstoffe festgehaltenen Vorrats an Farbpaste freigesetzt wird und bei der nachfolgenden Überschreibung herausgepreßt werden kann. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jeder nachfolgenden Überschreibung.

Die Füllstoffe haben den weiteren Vorteil, daß wegen der Einlagerung des größten Teils des Öls in deren Poren in der farbabgebenden Beschichtung so wenig freies Öl vorhanden ist, daß die hohe Affinität des Bindemittels gegenüber der Trägerfolie zur Verankerung der farbabgebenden Schicht an der Trägerfolie ausreicht. Somit ist die bislang notwendige Einfügung einer haftvermittelnden Zwischenschicht nicht mehr unbedingt erforderlich.

Zweckmäßig ist im übrigen der Zusatz von kationischen Netzmitteln zur farbabgebenden Beschichtung, weil sie eine zu intensive Benetzung der Schwamm-Innenflächen mit den (normalerweise sauer eingestellten) Pigmentteilchen verhindern und damit deren Mobilität begünstigen. Bevorzugt sind als Netzmittel Fettamin-Salze, d. h. die Salze von langkettigen, aus natürlichen oder synthetischen Fettsäuren gewonnenen Alkylaminen oder -diaminen insbesondere mit langkettigen oder kurzkettigen Fettsäuren.

Im Ergebnis schafft die Erfindung somit eine farbabgebende Beschichtung, bei der die Farbpaste zusätzlich zu ihrem Gehalt an Farbpigmenten noch in extrem hoher Konzentration mit einem Fettfarbstoff eingefärbt ist, also eine extrem hohe Farbkraft besitzt und sich deshalb ausreichend dünn-schichtig halten läßt. Die Farbpaste wird bei jeder Überschreibung in der gewünschten konstanten Intensität abgegeben, und sie ist so farbstark, daß sich auffällige Schwankungen des Typenanschlags nicht in der Intensität des Abdruckes bemerkbar machen.

7

Es lassen sich ohne weiteres Overstrike-Zahlen von 12 und mehr erreichen, bevor ein relativ steiler Abfall der Farbbintensität eintritt. Damit wird die Bandlebensdauer gegenüber den besten bisher bekannten Bändern mehr als verdoppelt.

Für die Mengenanteile, mit denen die Bestandteile der farbabgebenden Beschichtung bei dem erfindungsgemäßen Farbband eingesetzt werden können, hat sich die folgende Rahmenrezeptur (in Gewichtsteilen) als zweckmäßig erwiesen:

Polyäthoxylierter Fettsäureester mit			
bis zu 60 Äthoxygruppen im Molekül	12	bis	20
Fettfarbstoff, 30 bis 60 %-ig, ge-			
löst in polyäthoxyliertem Fettsäure-			
ester mit bis zu 60 Äthoxygruppen			
im Molekül	6	bis	12
kationisches Netzmittel	1,5	bis	4
Ruß und/oder Farbpigmente	6	bis	15
Lösungsmittel	45	bis	90
Bindemittel	8	bis	12
Poröse Füllstoffe	6	bis	12

In dieser Rahmenrezeptur können die an erster Stelle genannten polyäthoxylierten Fettsäureester auch ganz oder teilweise durch herkömmliche Öle wie Ricinusöl, Glycerintri-olein oder ggf. auch Mineralöl ersetzt sein.

Als Bindemittel im erfindungsgemäßen System können die für Farbbänder üblichen Kunststoff-Bindemittel, wie Polyacrylate, Polyvinylchlorid/-acetat-Copolymerisate, lineare Polyester, Polyvinylacetat und Polystyrol, Polyamid verwendet werden. Als Lösungsmittel dienen die bei der Farbband-Herstellung üblichen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel-Gemische, wie z. B. Methyläthylketon, Toluol und Isopropylalkohol. Das Lösungsmit-

8

tel wird dabei zum Teil in Form einer beispielsweise 25 %-igen Lösung des Bindemittels in das System eingebracht. Nach dem Trocknen der Beschichtung ist das Lösungsmittel nicht mehr im Fertigprodukt enthalten. Im übrigen variieren die Mengenan-teile der einzelnen Bestandteile in Abhängigkeit von den je-weils konkret eingesetzten Stoffen, ihre optimalen Werte las-sen sich leicht durch einfache Handversuche ermitteln.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Farbbandes wird die Beschichtungsmischung gemäß der beschriebenen Rah-menrezeptur auf eine Trägerfolie aus dafür üblichen Poly-meren, wie Polyester, Polyäthylen, Polypropylen oder Poly-amid, aufgetragen und getrocknet. Da die Gesamtsicke des fer-tigen Bandes (im Interesse einer möglichst großen Bandlänge pro Kassette) den Wert von 26 μm nicht überschreiten sollte, ist die Trägerfolie so dünn wie möglich gehalten und hat z. B. eine Schichtdicke von 8 μm . Bei Bedarf ist die Verwen-dung einer antistatischen Zwischenschicht in einer Stärke von etwa 2 μm möglich.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfin-dung (wobei die Abkürzung "PSSO" jeweils Polyoxyäthylen-Sorbitseptaoleat mit durchschnittlich 40 Äthoxygruppen pro Molekül bedeutet):

B e i s p i e l 1

PSSO	18,1	Gew.-Teile
Fettschwarz, 30 %-ig in PSSO	9,6	"
Talgfettdiaminoleat	2,3	"
Blaupigment (Reflexblau R, C.I. 42765-1)	2,1	"
Ruß	7,0	
PVC/AC, 25 %-ig in Methyläthylketon	45,3	"
Diatomeenerde	8,8	"
Methyläthylketon	15,0	"
Toluol	21,6	"

9

Beispiel 2

Glycerintrioleat	14,1	Gew.-Teile
Fettschwarz, 30 %-ig in PSSO	10,0	"
Talgfettdiaminoleat	2,3	"
Blaupigment (Reflexblau R, C.I.42765-1)	2,1	"
Ruß	7,0	"
PVC/AC, 25 %-ig in Methyläthylketon	45,3	"
Diatomeenerde	8,8	"
Toluol	21,6	"
Methyläthylketon	15,0	"

Beispiel 3

Sorbit Dioleat	18,1	Gew.-Teile
Sudantiefschwarz, 30 %-ig in PSSO	10,0	"
Cocosfettaminoleat	3,2	"
Blaupigment (Reflexblau R, C.I.42765-1)	2,1	"
Ruß	7,0	"
PVC/AC, 25 %-ig in Methyläthylketon	45,3	"
Diatomeenerde	8,8	"
Toluol	21,6	"
Methyläthylketon	15,0	"

Beispiel 4

PSSO	14,1	Gew.-Teile
Glycerintrioleat	4,0	"
Sudantiefschwarz, 30 %-ig in PSSO	10,0	"
Stearylaminacetat	3,7	"
Blaupigment (Reflexblau R, C.I.42765-1)	2,5	"
Ruß	7,0	"

14 0 0 1 3

0090907

10

PVC/AC, 25 %ig in Methyläthylketon	45,3	Gew.-Teile
Diatomeenerde	8,8	"
Toluol	21,6	"
Methyläthylketon	15,0	"

Nach diesen Beispielen wurde auf eine 8 μ m starke Polyesterfolie eine farbabgebende Beschichtung von etwa 16 μ m Stärke hergestellt. Die so erhaltenen Farbbänder gaben bei 12-fachem Overstrike auch in einem schnellaufenden Typenrad-Drucker sämtlich ein gleichmäßiges und randscharfes Schriftbild, insbesondere auch bei extrem starkem Typenanschlag noch einwandfreie Unterstreichungsstriche.

Pelikan AG
Hannover
Podbielskistraße 141

81/9
7.4.1982

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Überlappend überschreibbares Farbband aus einer Trägerfolie und einer darauf aufgebracht farbabgebenden Beschichtung in Form einer Kunststoff-Matrix mit einer darin dispergierten, Ruß und/oder Farbpigmente enthaltenden Paste auf Ölbasis, dadurch gekennzeichnet, daß die farbgebende Beschichtung einen in einem polyäthoxylierten Fettsäureester eines mehrwertigen Alkohols gelösten Fettfarbstoff und einen Zusatz an feinteiligen Füllstoffen mit grober innerer Oberfläche und mit einer Teilchengröße-Verteilung von 0,2 bis 20 µm enthält.

2. Farbband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der polyäthoxylierte Fettsäureester ein Ester von Fettsäuren mit 12 bis 25 C-Atomen und Alkoholen mit 3 - 6 OH-Gruppen ist, der 20 bis 60 Äthoxygruppen im Molekül enthält.

3. Farbband nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der polyäthoxylierte Fettsäureester ein Polyoxyäthylen-(40)-Sorbitpentaoleat bis -oktaoleat ist.

4. Farbband nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoffe Kieselgur (Diatomeenerde), gefällte Kieselsäure, Aktivkohle und/oder aufgeplatzte Hohlkugeln eingesetzt sind.
5. Farbband nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß der polyoxyäthylerte Fettsäureester mit bis zu 50% mit einem natürlichen oder synthetischen Öl verschnitten ist.
6. Farbband nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die farbabgebende Beschichtung zusätzlich ein kationisches Netzmittel enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0090907
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 0124

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	US-A-3 336 150 (I. TAKAHASHI et al.) * Spalte 4, Anspruch 1 *	1	B 41 M 5/10
A	--- US-A-3 682 683 (D.L. ELBERT et al.) * Zusammenfassung; Spalte 3, Zeilen 17-22 *	1	
A	--- DE-A-2 418 066 (K. FINKE) * Seite 10, Ansprüche 1-3 *	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			B 41 M C 09 D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24-06-1983	Prüfer GIRARD Y.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			