

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 167 796 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **10.04.91**

(51) Int. Cl.⁵: **B41M 5/26**

(21) Anmeldenummer: **85106785.0**

(22) Anmeldetag: **01.06.85**

(54) **Korrekturband für thermosensitive Papiere.**

(30) Priorität: **11.07.84 DE 3425560**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/03

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
10.04.91 Patentblatt 91/15

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 076 892
DE-A- 2 455 908
FR-A- 2 427 369
GB-A- 2 090 850

(73) Patentinhaber: **Pelikan Aktiengesellschaft**
Podbielskistrasse 141 Postfach 103
W-3000 Hannover 1(DE)

(72) Erfinder: **Pietsch, Günter**
Burgwedeler Strasse 150
W-3004 Isernhagen HB(DE)
Erfinder: **Greschenz, Hubertus**
Thorner Strasse 11
W-3000 Hannover 51(DE)

(74) Vertreter: **Volker, Peter, Dr. et al**
Pelikan Aktiengesellschaft Podbielskistrasse
141 Postfach 103
W-3000 Hannover 1(DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Thermosensitive Papiere sind aus einem Trägermaterial, wie einer Kunststoff- oder Zellglasfolie oder einer Papierbahn, sowie einer wärmeempfindlichen farblosen Reaktionsschicht aufgebaut. Bei Einwirkung von Wärme auf die farblose Reaktionsschicht tritt Verfärbung ein, wobei sich die zunächst farblosen Substanzen der wärmeempfindlichen Schicht unter einem Schmelzvorgang in gefärbte Stoffe umwandeln. Der Farbreaktionsmechanismus ist in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben; ihm liegt eine Base - Säure - Reaktion zugrunde. Als Basen fungieren sogenannte Farbbildner, die beim Färbungsvorgang in Form eines Elektronendonators Elektronen an einen Elektronenakzeptor abgeben. Elektronendonatoren sind z. B. Substanzen aus der Gruppe der Laktone, Phthalide, Fluorane, Spiropyrane usw. Als Akzeptoren wirken saure Verbindungen, die sich vorwiegend aus der Gruppe schmelzbarer saurer organischer Verbindungen, wie Phenole, Carboxyle usw., rekrutieren.

Es besteht bereits seit langem das Bedürfnis, Fehldrucke auf derartigen Papieren zu korrigieren. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Lösungen für dieses Korrekturproblem aufzuzeigen. Bis heute ist hierfür allerdings kein brauchbarer Weg vorgeschlagen worden.

Die FR-A-2 427 369 betrifft ein Korrekturmittel für Schreibmaterialien auf der Basis einer chemischen Farbreaktion zwischen einem Farbstoffvorläufer und einer Lewis-Säure. Dieses Korrekturmittel besteht aus einer Dispersion eines Bindemittels und eines Reduktionsmittels, wie beispielsweise einem Nitrit, einem Alkylamin, einem Sulfit, einem Thioglykol, einem Thioharnstoff und dergleichen. Die Anwendung als Korrekturband für thermosensitive Papiere wird nicht beschrieben. Die GB-A- 2 090 850 befaßt sich mit druckempfindlichen Papieren. Darin werden u. a. Polyethylenglykol und Polypropylenglykol als Inhibitoren für die in druckempfindlichen Systemen ablaufende Farbbildungsreaktion angesprochen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das im Zusammenhang mit thermosensitiven Papieren bestehende Korrekturproblem mit einem Korrekturband gelöst werden kann, das dadurch gekennzeichnet ist, daß sich auf einem bandförmigen Trägermaterial eine schmelzbare Korrekturschicht befindet, die ein höher-molekulares Polyalkylenglykol als Inhibitor für die in dem thermosensitiven Papier abgelaufene Farbbildungsreaktion enthält.

Mit dem erfindungsgemäßen Band wird wie folgt verfahren: Beim Korrekturvorgang wird das in einer geeigneten Schreibmaschine platzierte Korrekturband mittels eines Thermo-Schreibkopfes be-

schrieben, wobei die irrtümlich erzeugte Farbmarkierung dadurch gelöscht wird, indem die durch Wärmeeinwirkung erfolgte Farbmarkierung wieder farblos gemacht wird. Bei diesem Vorgang wird die in dem erfindungsgemäßen Korrekturband enthaltene Inhibitorsubstanz in flüssiger Form bei erhöhter Temperatur auf das zu korrigierende Symbol gebracht. Hierbei tritt die Inhibitor-Substanz in Wechselwirkung mit dem gefärbten System, das in Form eines farbigen Komplexes vorliegt. Dieser Komplex besteht aus dem System Elektronendonator/ Elektronenakzeptor. Durch den erwähnten Inhibitor wird dieses System gestört bzw. die die Farbbildung hervorrufoende Wechselwirkung. Das bedeutet im Ergebnis, daß der ursprüngliche Zustand, bei dem keine farbgebende Wechselwirkung existiert, wieder eingestellt wird. Wie diese Störung im einzelnen vom Mechanismus her zu erklären ist, steht noch nicht einwandfrei fest. So gibt es hierbei mehrere Modellerklärungen. Danach kann beispielsweise in dem Falle, daß eine protonenliefernde Verbindung als Elektronen-Akzeptor eingesetzt wird, das Proton blockiert werden, indem es sich an die freien Elektronenpaare des Inhibitors anlagert und damit dem wechselwirkenden farbgebenden System entzogen wird.

Als Inhibitor in dem erfindungsgemäßen Korrekturband werden höher-molekulare Polyalkylenglykole eingesetzt. Unter den Polyalkylenglykolen sind Polyethylenglykole und Polypropylenglykole bevorzugt. Bei der Wahl von Verbindungen aus der obigen Gruppe von Polymeren unterliegt man keinen grundsätzlichen Beschränkungen. Es hat sich gezeigt, daß das Polyethylenglykol dann besonders vorteilhafte Wirkungen zeigt, wenn sein Molekulargewicht zwischen 2.000 und 20.000 und insbesondere bei 6.000 liegt. Die Vorzugsstellung des Polyethylenglykols scheint darauf zurückzugehen, daß es sich um eine wachsartige Verbindung handelt. So erscheint es für die Zwecke der Erfindung von besonderem Vorteil, wenn die wärmeschmelzbare Korrekturschicht stets auf Wachsbasis beruht bzw. sie eine wachsähnliche Substanz, neben dem Inhibitor, enthält. Dabei wird unter einer "wachsähnlichen Substanz" eine derartige Verbindung verstanden, die bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften mit Wachsen weitestgehend übereinstimmt.

Im Hinblick auf diesen Gesichtspunkt hat es sich daher auch als vorteilhaft erwiesen, Inhibitoren der genannten Gruppe die von Haus aus nicht "wachsartig" sind, wärmeschmelzbaren Korrekturschichten einzuverleiben, sofern sie als eine Art Matrix ein Wachs bzw. ein wachsartiges Material enthält. Dann stellen sich beim Korrekturvorgang die besonderen Vorteile von Wachsen bzw. wachsähnlichen Materialien unmittelbar ein. Es erfolgt eine Angleichung des Korrekturvorganges an den

Vorgang der Farbbildungsreaktion, insbesondere im Hinblick auf physikalische Gesichtspunkte.

Grundsätzlich läßt sich in dem erfindungsgemäßen Korrekturband eine beliebige Folie einsetzen, sofern sie einen ausreichenden Wärmeübergang gewährleistet und den erforderlichen Zusammenhalt aufweist. Darüber hinaus muß zwischen der wärmeschmelzbaren Korrekturschicht und der Folie eine ausreichende Haftung bestehen. Bei den Folien kann es sich insbesondere um Kunststoffolie, wie Polyethylen-Folien, Polyester-Folien und dergleichen, um eine Zellglasfolie oder auch um eine Papierbahn handeln. Der Auftrag der wärmeschmelzbaren Korrekturschicht erfolgt entsprechend den Verfahren, die im Stande der Technik zur Beschichtung von Trägern von Transfercarbonfarben herangezogen werden. Im Falle des Polyethylenglykols kann dabei die Schmelze desselben unmittelbar auf den Träger des Korrekturbandes aufgebracht werden. In Einzelfällen kann es von Vorteil sein, wenn aus Dosierungsgründen ein zu großer Auftrag des Polyethylenglykols beim Korrekturvorgang vermieden werden soll, dieses in einem nicht-inhibierenden wärmeschmelzbaren Material zu dispergieren. Dieses kann, wie bereits oben angesprochen, Wachs oder ein wachsähnliches Material sein. Diese Technologie ist dann von besonderer Bedeutung, wenn der Inhibitor bei Raumtemperatur bereits flüssig ist. Dann würde dieser flüssige Inhibitor in Form einer "festen Emulsion" vorliegen. Beim Korrekturvorgang würde die feste Matrix dieser Schicht geschmolzen, so daß der flüssige Inhibitor dann die gewünschte Funktion ausüben kann. Die Art der Dispersion, Suspension, Emulsion oder Lösung (z.B. auch feste Lösung) ist letztlich nicht wesentlich, was ohne weiteres erkennbar ist. Der Vorteil des Einsatzes flüssiger Inhibitoren liegt darin, daß bei besonders stabilen Farbbildungssystemen eine zeitlich längere Einwirkung möglich ist, während demgegenüber bei den geschmolzenen festen Inhibitoren die Inhibitorwirkung aussetzt, sobald sie wieder erstarrt sind.

Bei unter Normalbedingungen leicht verdampfenden Inhibitoren kann es des weiteren zweckmäßig sein, sie nach üblichen Einkapselungsverfahren, wie z. B. nach dem Koazervierungsverfahren, Polyadditions- oder Polykondensations-Verfahren, einzukapseln. Diese Kapseln können dann ebenfalls in einer schmelzbaren Korrekturschicht auf der Basis von Wachs oder wachsähnlicher Substanz eingebettet sein. Beim Korrekturvorgang werden die Kapselwandungen unter Wärmeeinwirkung zerstört, so daß der flüssige Inhibitor die gewünschte Wirkung entfalten kann.

Um die mittels des erfindungsgemäßen Korrekturbandes korrigierten Stellen des thermosensitiven Papiers erneut überschreiben zu können, ist es des weiteren zweckmäßig, den Überschreibungsvor-

gang mittels eines üblichen Thermofarbbandes, insbesondere eines Thermocarbonbandes, mit wachsgebundener Aufschmelzschicht durchzuführen.

Hierbei kann die wachsgebundene Farbschicht farbig oder schwarz eingefärbt sein. Zweckmäßigerweise befinden sich die farblose Löschespur sowie die eingefärbte Überschreibspur unmittelbar nebeneinander auf demselben Trägermaterial.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand eines Beispiels noch näher erläutert werden.

Beispiel:

Als Trägerfolie wird eine 6 µm starke Polyethylenterephthalatfolie verwendet. Polyethylenglykol eines Molekulargewichts von 6.000 wird in die Schmelzphase überführt. Dabei beträgt die Temperatur der geschmolzenen Phase 85 - 90 °C, Mittels eines üblichen Metallrakels wird nunmehr das flüssige Material in einem Beschichtungsgewicht von 4 g/gm auf die Trägerfolie aufgebracht. Die auf diese Weise ausgebildete wärmeschmelzbare Korrekturschicht ist 4 µm stark. Die Schicht erstarrt unmittelbar nach dem Auftragen auf die Trägerfolie. Sie ist transparent bzw. glasklar. Sie wird anschließend in Bandform zu einer kleinen Spule aufgewickelt, wobei Breite, Spulendurchmesser und Kerndurchmesser an die jeweiligen Dimensionen des Thermodruckers anzupassen sind.

Ansprüche

1. Korrekturband für thermosensitive Papiere, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf einem bandförmigen Trägermaterial eine schmelzbare Korrekturschicht befindet, die ein höhermolekulares Polyalkylenglykol als Inhibitor für die in dem thermosensitiven Papier abgelaufene Farbbildungsreaktion enthält.
2. Korrekturband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schmelzbare Korrekturschicht einen Schmelzpunkt von etwa 60 - 100 °C aufweist.
3. Korrekturband nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol Polyethylenglykol ist.
4. Korrekturband nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Polyethylenglykols 2.000 bis 20.000 beträgt.
5. Korrekturband nach einem der Ansprüche 1

bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß neben der Korrekturspur eine Überschreibspur aus einem schmelzbaren, farbig bzw. schwarz ein-gefärbten und für die Neuschrift vorgesehenen Übertragungsmaterial vorliegt.

Claims

1. A correction tape for thermosensitive paper, characterised in that a fusible correction layer is disposed on a backing material in the form of a tape and contains a higher-molecular polyalkylene glycol for inhibiting the colour-forming reaction occurring in the thermosensitive paper. 10 15
2. A correction tape according to claim 1, characterised in that the fusible correction layer has a melting-point of about 60 - 100 °C. 20
3. A correction tape according to claim 1 or 2, characterised in that the polyalkylene glycol is polyethylene glycol. 25
4. A correction tape according to claim 3, characterised in that the molecular weight of the polyethylene glycol is 2000 to 20 000.
5. A correction tape according to any of claims 1 to 4, characterised in that the correction track is disposed alongside an overprinting track made from a fusible transfer material containing coloured or black ink and provided for the new print. 30 35

Revendications

1. Bande de correction pour papiers thermosensibles, caractérisée en ce qu'il y a sur un matériau support en ruban une couche de correction fusible, qui contient un polyalkylèneglycol de haut poids moléculaire comme inhibiteur de la réaction de coloration déroulée dans le papier thermosensible. 40 45
2. Bande de correction selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de correction fusible présente un point de fusion d'environ 60 - 100 °C. 50
3. Bande de correction selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyalkylèneglycol est le polyéthylèneglycol. 55
4. Bande de correction selon la revendication 3, caractérisée en ce que le poids moléculaire du

polyéthylèneglycol est compris entre 2000 et 20 000.

5. Bande de correction selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, outre la piste d'écriture, il y a une piste d'écriture par superposition en matériau de superposition fusible, coloré ou noir prévu pour l'écriture à renouveler.