



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 278 091 B1**

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
17.10.90

Int. Cl.⁵: **B41J 31/05, B41M 5/26**

Anmeldenummer: **87118528.6**

Anmeldetag: **15.12.87**

Mehrfach überschreibbares Thermofarbband.

Priorität: **07.02.87 DE 3703813**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.08.88 Patentblatt 88/33

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.10.90 Patentblatt 90/42

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

Entgegenhaltungen:
DE-A-2 614 078
DE-C-3 522 801

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

Erfinder: **Mecke, Norbert, Dr., Schieferkamp 40 B,
D-3000 Hannover 91(DE)**
Erfinder: **Krauter, Heinrich, Hinter den Hägen 3,
D-3057 Neustadt 1(DE)**

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

EP O 278 091 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

Die Erfindung betrifft ein mehrfach überschreibbares Thermofarbband, insbesondere ein mehrfach überschreibbares Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und mit einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe.

Thermofarbbänder sind seit längerem bekannt. Sie weisen auf einem folienartigen Träger, der aus Papier, einem Kunststoff und dergleichen bestehen kann, eine Aufschmelzfarbe auf, insbesondere in Form einer kunststoff- und/oder wachsgebundenen Farbstoff- oder Rußschicht auf. Die Aufschmelzfarbe wird bei diesem Übertragungsmaterial mittels eines Wärmedruckkopfes geschmolzen und auf ein Aufzeichnungspapier bzw. ein Druckpapier übertragen. Thermische Drucker bzw. Wärmedruckköpfe, die für diesen Vorgang verwendet werden, sind z. B. aus den DE-Asen 2 062 494 und 2 406 613 sowie der DE-OS 3 224 445 bekannt. Im einzelnen kann dabei z. B. wie folgt vorgegangen werden: Auf dem Wärmedruckkopf des Druckers wird ein aus beheizten Punkten bestehender und auf ein Papierblatt aufzudruckender Buchstabe ausgebildet. Der Wärmedruckkopf drückt das Thermofarbband auf das zu beschreibende Papier. Der aufgeheizte Buchstabe des Wärmedruckkopfes einer Temperatur von etwa 400 °C führt dazu, daß die Aufschmelzfarbe an der beheizten Stelle aufgeschmolzen und auf das Papierblatt übertragen wird. Der benutzte Teil des Thermofarbbandes wird einer Spule zugeführt.

Das Thermofarbband kann verschiedenfarbige Aufschmelzfarben nebeneinander aufweisen. Mit der Kombination der drei Grundfarben Blau, Gelb und Rot lassen sich somit farbige Druckbilder herstellen. Gegenüber der üblichen Farbfotografie entfällt ein nachteiliges Entwickeln und Fixieren. Thermodrucker lassen sich mit großer Schreibgeschwindigkeit (ein DIN-A4-Blatt läßt in etwa 10 Sekunden bedrucken) und ohne störende Nebengeräusche betreiben.

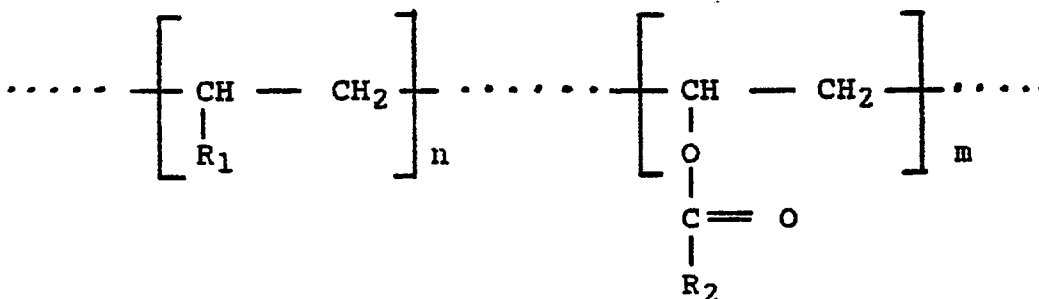
Neben den oben geschilderten Thermofarbbändern gibt es auch solche, bei denen das Wärmesymbol nicht durch einen Wärmedruckkopf, sondern durch Widerstandsbeheizung eines speziell ausgestalteten folienartigen Trägers erfolgt. Die Aufschmelzfarbe, die die eigentliche "Funktionsschicht" beim Druckvorgang ist, enthält ebenfalls die bereits oben geschilderten Materialien. In der Fachwelt spricht man hier von einem "ETR"-Thermofarbband ("Electro Thermal Ribbon"). Ein derartiges Thermotransfer-Drucksystem wird beispielsweise in US-PS 4 309 117 beschrieben.

Es sind bereits Thermofarbbänder bekannt, die mehrfach überschreibbar sind (Stickwort: "Multiuse"). Derartige Thermofarbbänder werden beispielsweise in der EP-A-0 063 000 beschrieben. Der Aufschmelzfarbe des Thermofarbbandes ist hierbei ein teilchenförmiges Material, das in dem Lösungsmittel der Beschichtungsflüssigkeit unlöslich ist und nicht unter 100 °C schmilzt, und ein weiteres teilchenförmiges Material eines Schmelzpunktes zwischen 40 und 100 °C einverleibt. Das nicht unter 100 °C schmelzende teilchenförmige Material soll vorzugsweise ein Metalloxid, ein Metall, ein organisches Harz oder Ruß sein. Durch dieses spezielle teilchenförmige Material soll der Schicht der Aufschmelzfarbe, bei der es sich um ein festes Gemisch handelt, eine heterogene Struktur verliehen werden; die bei jedem einzelnen Druckvorgang lediglich eine kleine Menge zu übertragenden geschmolzenen farbigen Materials verbrauchen läßt.

Bei Thermofarbbändern dieser Art hat es sich jedoch gezeigt, daß die Ausdrücke verbesserungsbedürftig sind, insbesondere im Hinblick auf die Druckschärfe. Hier schafft das aus der DE-OS 35 20 308 bekannte Thermofarbband mit schwammartiger Struktur der Aufschmelzfarbe weitestgehende Abhilfe. Es wird nach einem speziellen Verfahren hergestellt, wonach eine Beschichtungsflüssigkeit, die ein thermoplastisches Bindemittel gelöst und ein schmelzbares Wachs bzw. eine wachsähnliche Substanz in fein verteilter fester Form enthält, in an sich bekannter Weise auf den Träger des Thermofarbbandes aufgetragen wird, wobei die Beschichtungsflüssigkeit als Lösungsmittel eine Mischung eines Löser für das thermoplastische Bindemittel bei Raumtemperatur und eines Nichtlöser hierfür darstellt. Das Nichtlöser/Löser-Gemisch wird unter gleichzeitiger Herabsetzung seiner Lösefähigkeit für das thermoplastische Bindemittel abgedampft. Hier wie auch bei dem zuvor beschriebenen Thermofarbband ist die Aufschmelzfarbe beim mehrfachen überschreiben nicht vollständig nutzbar. Es ist daher wünschenswert, die bekannten thermofarbbänder so weiterzubilden, daß dieser Zielsetzung entsprochen wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein mehrfach überschreibbares Thermofarbband, insbesondere ein mehrfach überschreibbares Thermocarbonband, vorzuschlagen, das neben der wünschenswerten Druckschärfe beim Ausdruck die möglichst vollständige Nutzung der Aufschmelzfarbe möglich macht.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die unter den Thermomodruckbedingungen schmelzende und übertragbare Substanz der Aufschmelzfarbe aus einem Copolymerisat aus einem Alken und einer Vinylverbindung der folgenden Formel:



Worin bedeuten:

R₁ eine niedrige Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom,

R₂ eine niedrige Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen

n und m die Anzahl der monomeren Einheiten in dem Copolymerisatmolekül,

wobei das Verhältnis m/n zwischen 0,01 und 0,07 liegt.

Der Kern der Erfindung besteht demzufolge in der Wahl eines speziellen Bindemittels als schmelzbare Substanz in der Aufschmelzfarbe. Dieses Bindemittel zeigt weitgehende Parallelen zu den Wachsen, die herkömmlicherweise zur Ausbildung der Aufschmelzfarbe eingesetzt wurden. Der entscheidende Unterschied ist darin zu sehen, daß bei den üblichen wachsgebundenen Aufschmelzfarben, anders als bei der Aufschmelzfarbe gemäß der Erfindung, ein mehrfaches Überdrucken mit der wünschenswerten Druckschärfe nicht möglich ist, da regelmäßig ein vollständiger Farbübertrag beim Druckvorgang stattfindet. Ganz anders verhält sich demzufolge das Bindemittel, das gemäß der Erfindung gewählt wird.

Es hat sich gezeigt, daß unter den unter vorgenannte Formel fallenden Verbindungen insbesondere solche von Vorteil sind, bei denen R₁ ein Wasserstoffatom und R₂ eine Methylgruppe ist. Wie ersichtlich, sollen unter dem vorgenannten Begriff "niedere Alkylgruppe" die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butylgruppe fallen.

Bei der aufgezeigten bevorzugten Struktur des in der Aufschmelzfarbe des erfindungsgemäßen Thermofarbband enthaltenen Copolymerisates handelt es sich um ein Äthylen/Vinylacetat-Copolymerisat, bei dem, wie auch bei allen anderen weiteren Ausgestaltungen, die in den Rahmen der Erfindung fallen, das Verhältnis m/n zwischen 0,01 und 0,07 insbesondere zwischen 0,025 bis 0,035 liegt.

Dies bedeutet im Ergebnis, daß die erfindungsgemäß gewählten Bindemittel vorzugsweise ein Äthylenwachs darstellen, das geringfügig durch Einpolymerisieren von Vinylacetat modifiziert worden ist.

Bei der Erprobung der vorliegenden Erfindung hat es sich des weiteren gezeigt, daß ein im Handel erhältliches Bindemittel der Bezeichnung EVA 1-Wachs (hergestellt von der Firma BASF) besonders häufig überschreibbar ist, so bis zu 20mal. Auch die hiermit erzielten Ausdrücke stellen bezüglich der Druckschärfe sehr zufrieden. Es läßt sich wie folgt durch physikalische Parameter kennzeichnen: Schmelzpunkt (Monoskript): 87 bis 92 °C; Erstarrungspunkt (nach der Einheitsmethode der "Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V." (DGF), Münster/Westfalen: M-III 4 a): 83-87 °C; Höppler-Härte bei 23 °C (DGF-M-III 9 a) 100-140 bar; Schmelzviskosität bei 120 °C (DGF-M-III 8): bis 1850 nm²/s; mittlere molare Masse (viskosimetrisch): 6500-7000; Vinylacetat-Gehalt: 8,5 bis 9,5 %.

Das oben beschriebene und in der Aufschmelzfarbe des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes enthaltene Bindemittel ist der Hauptbestandteil. Diesem Hauptbestandteil ist ein Farbmittel, vorzugsweise in einer Menge von etwa 10 bis 40 Gew.%, einverleibt. Die Art des Farbmittels ist für die Lösung der vorstehend bezeichneten Aufgabe nicht entscheidend. Es kann sich dabei sowohl um anorganische als auch um organische Farbmittel, jeweils in natürlicher und synthetischer Form, handeln. Die anorganischen Farbmittel sind Pigmente, wie Ruß, und haben gegebenenfalls auch Füllstoffcharakter. Zu den Farbstoffen zählen in Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln lösliche Farbmittel. Als Beispiele seien genannt:

Triphenylmethan-Farbstoffe, Viktoria Blue B (C.I. Basic Blue), Ink Blue (C.I. Acid Blue 93) und Water Blue T.B.A. (C.I. Acid Blue 22), Azo-Farbstoffe, wie Sudan Deep Black BB (C.I. Solvent Black 2) und Sudan Brown 1 (C.I. Solvent Brown 1), Metall-Komplex-Farbstoffe, wie Neozapon Black RE (C.I. Solvent Black 27) und Neozapon Blue FLE (C.I. Solvent Blue 70) und spiritlösliche Farbstoffe, wie Spirit Blue (C.I. Solvent Blue 3) und Spirit Soluble Fast Black (C.I. Solvent Blue 70).

Die Mindestbestandteile, die in der Aufschmelzfarbe des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes enthalten sind, sind demzufolge das erwähnte spezielle Bindemittel sowie das Farbmittel. Das Bindemittel macht vorzugsweise etwa 60 bis 90 Gew.% der Aufschmelzfarbe aus.

Die Stärke der Schicht der Aufschmelzfarbe ist für die erfindungsgemäße Zielsetzung nicht wesentlich. Sie wird jedoch um so größer sein, je größer die angestrebte Zahl der Überschreibungen ist. In den praktischen Anwendungsfällen wird die Stärke der Aufschmelzfarbschicht etwa 5 bis 20, insbesondere etwa 8 bis 12 Mikrometer betragen.

Auch die Art des Trägers ist für die mit der Erfindung angestrebten Effekte nicht kritisch. Vielmehr kann der Fachmann, je nach den Bedürfnissen des Einzelfalls, unter den vorstehend bei der Schilde-

5 rung des Standes der Technik erwähnten Folien im Rahmen rein handwerklicher Bemühungen die besonders geeigneten ermitteln. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Kunststoffolien im Hinblick auf thermische und mechanische Stabilität bevorzugt sind. Dabei stehen folgende Materialien im Vordergrund: Im Stand der Technik herangezogene Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalate, Polycarbonate, Polyamide, Polyvinylverbindungen, insbesondere Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polyvinylpropionat, Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol. Diese Folien können auch zur Verbesserung der Flexibilität einen Weichmacher enthalten.

10 Das weiteren kann auch eine die Wärmeleitfähigkeit erhöhende Substanz eingearbeitet werden. Im Falle der Verwendung des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes und der Widerstandsbeheizung (ETR-System) enthält der Kunststoffträger in feinsten Dispersion ein leitfähiges Material, z. B. Ruß. Hierbei ist die Trägerfolie vorzugsweise etwa 10 bis 15 Mikrometer stark, während diese Stärke bei der Verwendung eines Wärmedruckkopfes vorzugsweise etwa 3 bis 6 Mikrometer ist. Selbstverständlich können diese Bereiche auch mehr oder weniger weit unter- oder überschritten werden.

15 Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes geht man vorteilhafterweise wie folgt vor: Man löst das erfindungsgemäß herangezogene Bindemittel der Aufschmelzfarbe in einem geeigneten aromatischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Toluol, in einer etwa 15 bis 25 gew.-%igen Konzentration. Hierzu fügt man vorzugsweise das Farbmittel in einer solchen Menge hinzu, daß es, auf Trockensubstanz bezogen, etwa 10 bis 40 Gew.% ausmacht. Die erhaltene Dispersion wird in einer Stärke von etwa 50 Mikrometern nach üblichen Auftragstechniken aufgetragen. Die Auftragsmenge würde hier etwa 50 g/m² Trägerfläche betragen. Zum Auftrag kann beispielsweise eine Rakel herangezogen werden. 20 Der Auftrag kann bei Zimmertemperatur erfolgen. Anschließend wird der beschichtete Träger durch einen Trockentunnel geführt, in dem das Lösungsmittel abgedampft wird. Bei dem Auftrag aus einer Lösung bzw. Dispersion hat es sich gezeigt, daß die Qualität der ausgebildeten Aufschmelzfarbe deutlich verbessert wird, wenn der aufgetragenen Flüssigkeit ein Dispergierhilfsmittel in Form von vorzugsweise Fettsäuren und/oder speziellen Derivaten hiervon einverleibt ist.

25 Als Fettsäuren kommt insbesondere Kyrstin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure in Frage. Geeignete Derivate hiervon sind beispielsweise Fettsäureester und Fettsäureamide, insbesondere Fettsäureester mehrwertiger Alkohole, wie Glykol und Glycerin. Die Menge dieses Dispergierhilfsmittels in der aufgetragenen Lösung bzw. Dispersion liegt vorzugsweise bei etwa 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf Trockensubstanz. 30

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile sind wie folgt zu umreißen: Das erfindungsgemäße Thermofarbband läßt sich ohne Schwierigkeiten herstellen. Seine färbende Kapazität wird voll genutzt. Restfarbe bleibt beim letztmaligen Mehrfachüberschreiben nicht zurück. Es liegt keine die Schriftschärfe störende Gerüstsubstanz vor. Bei der Praktizierung der vorliegenden Erfindung treten demzufolge eine Vielzahl wünschenswerter Vorteile in Erscheinung, die bei den bekannten Thermofarbbändern in ihrer Gesamtheit bisher nicht erreicht wurden. 35

Die Erfindung soll nachfolgend anhand eines Beispiels noch näher erläutert werden.

40 Beispiel

Ein modifiziertes Polyethylenwachs auf der Basis eines Ethylen/Vinylacetat-Copolymers eines Vinylacetatgehaltes von etwa 10 Gew.% wurde mit Ruß und Toluol gemischt. Dabei wurden 70 Gewichtsteile des Polyethylenwachses, 30 Gewichtsteile Ruß 400 Gewichtsteile Toluol herangezogen. Nach kurzzeitigem Rühren war das modifizierte Polyethylenwachs in Lösung gegangen. Es wurde in einer Menge von 45 50 g/m² auf eine Polyesterfolie einer Stärke von etwa 6 Mikrometern mittels einer Rakel aufgetragen.

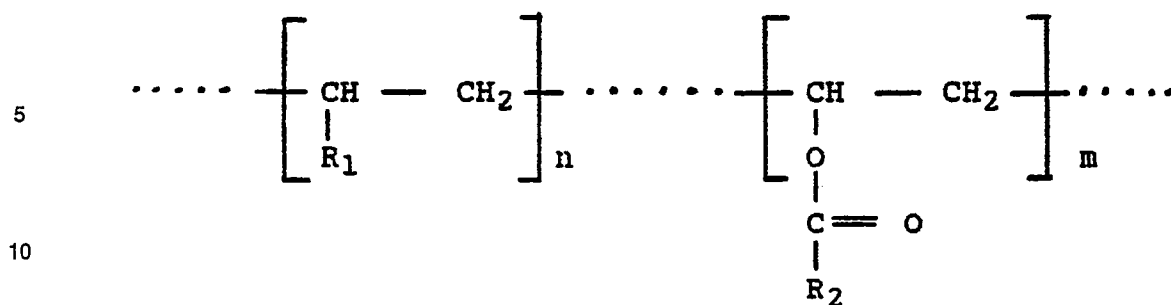
Anschließend wurde beschichtete Träger durch einen üblichen Trocknungstunnel geführt, um das Lösungsmittel in Form des Toluols bei einer Temperatur von etwa 80° abzukondensieren. Das erhaltene Farbband ließ sich ohne weiteres mit scharfem Ausdruck 20mal überschreiben.

50 **Patentansprüche**

1. Mehrfach überschreibbares Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und mit einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe, dadurch **gekennzeichnet**, daß die unter den Thermodruckbedingungen schmelzende und übertragbare 55 Substanz der Aufschmelzfarbe aus einem Copolymerisat aus einem Alken und einer Vinylverbindung der folgenden Formel besteht:

60

65



Worin bedeuten:

R₁ eine niedrige Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom,

R₂ eine niedrige Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

n und m die Anzahl der monomeren Einheiten in dem Copolymerisatmolekül, wobei das Verhältnis m/n zwischen 0,01 und 0,07 liegt.

2. Thermofarbband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bindemittel ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat enthält.

3. Thermofarbband nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 40 Gew.% Farbmittel enthält.

4. Thermofarbband nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Ruß als Farbmittel enthält.

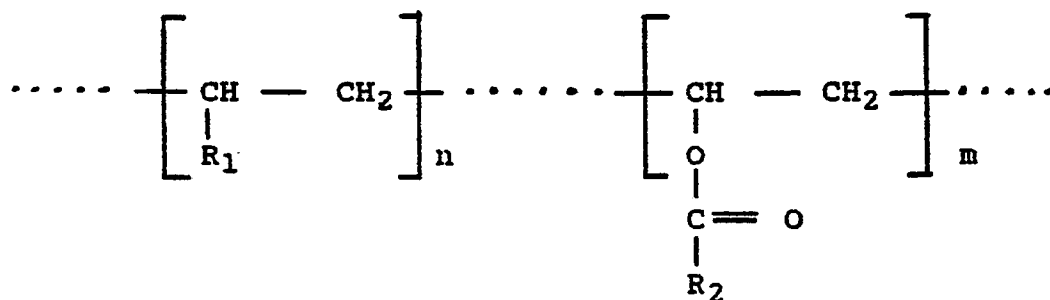
5. Thermofarbband nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Dispergierhilfsmittel für das Farbmittel enthält.

6. Thermofarbband nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Dispergierhilfsmittel in Form von Fettsäuren und/oder Derivaten hiervon enthält.

7. Thermofarbband nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergierhilfsmittel in einer Menge von 1 bis 5 Gew.% in der Aufschmelzfarbe vorliegt.

Claims

1. A thermal ink ribbon, especially a thermal carbon ribbon which can be over-written repeatedly, with an ordinary carrier and with a coating of a fuse-on ink formed on one side of the carrier, characterised in that the substance of the fuse-on ink which fuses and can be transferred under the thermal printing conditions is formed of a copolymer of an alkene and a vinyl compound of the following formula:



wherein:

R₁ signifies a low alkyl group with 1 to 4 carbon atoms or one hydrogen atom,

R₂ signifies a low alkyl group with 1 to 3 carbon atoms, n and m signify the number of monomeric units in the copolymer molecule, with the ratio m/n lying between 0.01 and 0.07.

2. A thermal ink ribbon according to Claim 1, characterised in that it contains an ethylene / vinyl acetate copolymer as binding agent.

3. A thermal ink ribbon according to Claim 2, characterised in that it contains 10 to 40% wt. of coloring agent.

4. A thermal ink ribbon according to Claim 3, characterised in that it contains soot colouring agent.

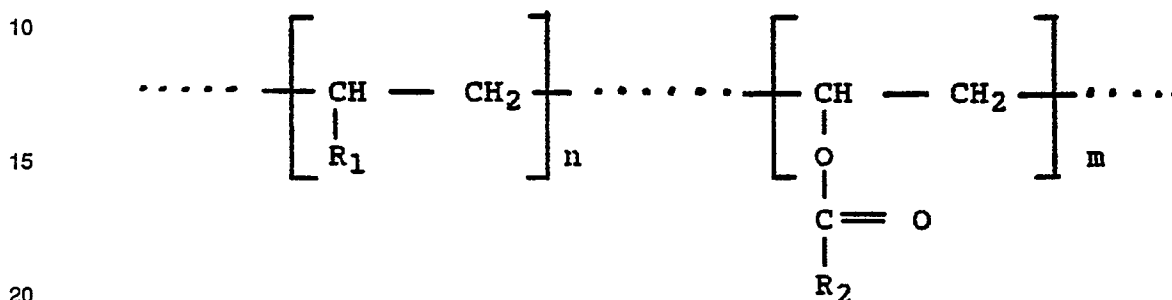
5. A thermal ink ribbon according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that it contains a dispersion aid for the colouring agent.

6. A thermal ink ribbon according to Claim 5, characterised in that it contains a dispersion aid in the form of fatty acids and/or derivatives thereof.

7. A thermal ink ribbon according to Claim 6, characterised in that the dispersion aid is present in a quantity of 1 to 5% wt. in the fuse-on ink.

Revendications

1. Ruban encreur thermique pouvant être utilisé plusieurs fois, notamment ruban carboné thermique, avec un support usuel et avec une couche thermosensible déposée sur une face face du support caractérisé en ce que la substance de l'encre fusible pouvant fondre et être transférée dans les conditions d'impression thermique est constituée d'un copolymère à base d'un alcène et d'un composé vinylique de formule suivante:



Dans laquelle:

- R₁ est un groupe alkyle inférieur avec 1 à 4 atomes de carbone ou un atome d'hydrogène.
 R₂ est un groupe alkyle inférieur avec 1 à 3 atomes de carbone.
 n et m le nombre d'unités monomères dans la molécule de copolymère, le rapport n/m étant compris entre 0,01 et 0,07.
2. Ruban encreur thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend comme liant un copolymère éthylène/acétate de vinyle.
3. Ruban encreur thermique selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient de 10 à 40% en poids de colorant.
4. Ruban encreur thermique selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il contient du noir de carbone comme colorant.
5. Ruban encreur thermique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient un adjuvant dispersant du colorant.
6. Ruban encreur thermique selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il contient un adjuvant dispersant sous forme d'acides gras et/ou de leurs dérivés.
7. Ruban encreur thermique selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'adjuvant dispersant est présent à une concentration de 1 à 5% en poids dans l'encre fusible.