



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
22.01.92 Patentblatt 92/04

⑤① Int. Cl.⁵ : **B41M 5/26**

②① Anmeldenummer : **88730277.6**

②② Anmeldetag : **08.12.88**

⑤④ **Farbband zur Farbstoffübertragung unter Wärmeeinwirkung.**

③⑩ Priorität : **15.12.87 DE 3742924**
20.05.88 DE 3817753

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.06.89 Patentblatt 89/25

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
22.01.92 Patentblatt 92/04

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
FR-A- 1 075 136
US-A- 4 525 722
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr.
18 (M-353)[1741], 25. Januar 1985; **JP-A-59 165**
690 (RICOH K.K.) 18-09-1984
IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN,
Band 19, Nr. 2, July 1976, Seite 672, New York,
US; **C.A. BRUCE et al.**: "Delayed tack ribbon
for laser transfer and other printing"
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 102, Nr. 11, 18.
März 1985, Seite 514, Nr. 103644s, Columbus,
Ohio, US; (**KAMAYA KAGAKU KOGYO K.K.**)
27-10-1984
T. URBANSKI: "Chemistry and technology of
explosives", Band 2, 1985, Seiten 307-313,
Pergamon Press, Oxford, GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DERWENT JAPANESE PATENT REPORT,
Band 75, Nr. 25 (A89)(G8), 14. Juni 1975, Der-
went Publications, London, GB; **JP-A-50 48 156**
(**TOMOEGAWA PAPER MANUFACTURING**
CO.; NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE
PUBLIC CORP.) **30-04-1975**
P. GLAFKIDES: "Chimie et physique photo-
graphiques", Auflage 3, 1967, Seiten 504-506,
Publications Photo-Cinéma Paul Montel, Pa-
ris, FR
CHEMICAL ABSTRACTS, Band 79, Nr. 19, 12.
November 1973, Seite 341, Nr. 131371a, Co-
lumbus, Ohio, US; (**JUJO PAPER MANUFAC-**
TURING CO., LTD and NIPPON TELEGRAPH
AND TELEPHONE PUBLIC CORP.) **06-07-1973**

⑦③ Patentinhaber : **SIEMENS**
AKTIENGESELLSCHAFT
Wittelsbacherplatz 2
W-8000 München 2 (DE)

⑦② Erfinder : **Beyer, Wolfgang, Dipl.-Ing.**
Ebereschenallee 30
W-1000 Berlin 19 (DE)
Erfinder : **Kohla, Monika, Dr rer. nat.**
Kulbeweg 26
W-1000 Berlin 20 (DE)
Erfinder : **Schneider, Manuela**
Zweiwinkelweg 3
W-1000 Berlin 20 (DE)
Erfinder : **Schütz, Eduard, Dr. rer. nat.**
Richard-Tauber-Damm 27a
W-1000 Berlin 48 (DE)

EP 0 321 388 B1

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

Die Erfindung betrifft ein Farbband zur Farbstoffübertragung unter Wärmeeinwirkung mit einer Trägerschicht, einer Farbschicht und einer die Farbstoffübertragung bei Wärmezufuhr unterstützen-
den exotherm zersetzbaren Komponente.

Bei einem derartigen aus der EP-A-0150383 bekannten Farbband enthält eine auf einer Trägerschicht aufgebrachte Farbschicht eine aromatische Azido-Verbindung, die sich bei Wärmezufuhr durch einen Thermodruckkopf exotherm mit einer Reaktionstemperatur im Bereich von 170°C bis 200°C zersetzt und dabei zusätzliche Wärme zur Erweichung der Farbschicht liefert.

Aus der US-A-4525722 ist ein wärmeempfindliches Farbband mit Hydrazonderivaten als exotherm zersetzbarer Komponente in der Farbschicht oder als Zwischenschicht zwischen der Trägerschicht und der Farbschicht bekannt; die Zersetzungstemperatur liegt im Bereich zwischen 150°C und 200°C; für die dabei freiwerdende spezifische Energie ist als typischer Wert 200 J/g angegeben.

Schließlich ist aus der JP-A-59165690 (Patent Abstracts of Japan, Bd. 9, Nr. 18 (M-353)(1741), 25. Januar 1985) sowie aus "IBM Technical Disclosure Bulletin, Bd. 19, Nr. 2, Juli 1976, Seite 672 Cellulosenitrat (auch unter der Bezeichnung "Nitrocellulose" bekannt) als Haftvermittler zwischen der Trägerschicht und der Farbe eines wärmeempfindlichen Farbbandes bekannt, jedoch dient dort das Cellulosenitrat lediglich der Haftvermittlung und ist nicht exotherm reaktiv.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Farbband mit einer exotherm zersetzbaren Komponente die Zersetzungstemperatur noch weiter zu verringern und die dabei freiwerdende Energie zu erhöhen, um die Ansteuerenergie zum Drucken mit diesem Farbband weiter verringern zu können.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht gemäß der Erfindung bei dem Farbband der eingangs angegebenen Art die Komponente aus Cellulosenitrat, dessen Zersetzungstemperatur durch katalytische Zusätze im Bereich zwischen 100°C und 150°C eingestellt ist.

Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Farbbandes besteht darin, daß sich das Cellulosenitrat bei lokaler Aufheizung des Farbbandes im Bereich der Druckzone explosionsartig zersetzt und dabei sowohl zusätzliche Wärme zur Erweichung der Farbschicht liefert, als auch durch die bei der Zersetzung des Cellulosenitrats explosionsartig freiwerdenden Gase eine feste Anbindung der Farbe an dem zu bedruckenden Aufzeichnungsträger bewirkt. Die bei der lokalen exothermen Zersetzung des Cellulosenitrats freiwerdende Energie liegt in Abhängigkeit von dem jeweiligen Nitrierungsgrad des Cellulosenitrats in der Größenordnung von üblichen Sprengstoffen wie TNT oder Nitroglycerin, so daß durch die kineti-

sche Energie der bei der Zersetzung freiwerdenden Gase die Farbe tief in den Aufzeichnungsträger eingedrückt wird und dabei insbesondere Oberflächenvertiefungen des Aufzeichnungsträgers auffüllt. Aufgrund der katalytischen Zusätze liegt die Zersetzungstemperatur, also die Temperaturschwelle, bei der die Zersetzung des Cellulosenitrats einsetzt, einerseits deutlich über der normalen Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur eines Druckers, während andererseits die zum Drucken erforderliche Drucktemperatur und damit die erforderliche Ansteuerenergie für einen Thermodruckkopf verhältnismäßig gering ist.

Entsprechend einer ersten Ausbildung des erfindungsgemäßen Farbbandes ist bei einer wärmeschmelzbaren Farbschicht das Cellulosenitrat als Komponente in der Farbschicht enthalten.

Bei einer alternativen Ausbildung des erfindungsgemäßen Farbbandes besteht bei einer zwischen der Farbschicht auf der Trägerschicht ausgebildeten Ablöseschicht diese aus dem Cellulosenitrat. Die hohe spezifische Zersetzungsenergie des Cellulosenitrats erlaubt dabei in vorteilhafter Weise eine sehr dünne Ausbildung der Ablöseschicht, wobei das Cellulosenitrat selbst die Ablöseschicht bildet und kein zusätzliches Polymer als Binder erfordert. Hierdurch wird ein besonders scharfes Druckbild beim Thermotransferdruck erzielt, weil aufgrund der Dünne der Ablöseschicht deren lokaler Zersetzungsbereich in bezug auf den Erwärmungsbereich der Druckzone beispielsweise durch Heizelemente eines Thermodruckkopfes oder eine Wärmestrahlungsquelle besonders scharf definiert wird. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß sich die Ablöseschicht im Bereich ihrer lokalen Erwärmung vollständig zersetzt, so daß danach ein Ankleben der auf den Aufzeichnungsträger übertragenen Farbe an dem Farbband nicht mehr möglich ist. Es ist daher auch nicht zwingend erforderlich, das Farbband unmittelbar hinter der Druckzone von dem Aufzeichnungsträger abzulösen, so daß in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Farbband auch solche Thermodruckköpfe Verwendung finden können, die lediglich für eine Verwendung mit Farbbändern ohne Ablöseschicht ausgebildet sind. Schließlich läßt sich die aus Cellulosenitrat bestehende Ablöseschicht bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Farbbandes sehr einfach aus einer Lösung auf der Trägerschicht aufbringen.

Als katalytische Zusätze kommen insbesondere Metallsalze und/oder organische Säuren in Betracht. Vorzugsweise enthält das Cellulosenitrat als katalytischen Zusatz 1 bis 20 Gewichtsprozent Amidosulfonsäure, wodurch die Zersetzungstemperatur des Cellulosenitrats von etwa 180°C bis 190°C signifikant auf etwa 130°C bis 140°C gesenkt wird. Eine noch weitere Absenkung der Zersetzungstemperatur auf etwa 110°C bis 130°C wird in vorteilhafter Weise

dadurch erreicht, daß das Cellulosenitrat als katalytischen Zusatz 1 bis 20 Gewichts prozente Toluol-4-Sulfonsäure enthält.

Zur Erläuterung der Erfindung wird auf die Figuren der Zeichnung Bezug genommen, die zwei Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Farbbandes zeigen.

Das in Figur 1 dargestellte Farbband 1 weist eine Trägerschicht 2 auf, die beispielsweise aus Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat besteht. Auf der Trägerschicht 2 ist eine Farbschicht 3 aufgebracht, die in Wachsen und/oder Thermoplasten gebundene Farbstoffe und als exotherm zersetzbare Komponente Cellulosenitrat enthält. Die Zersetzungstemperatur des Cellulosenitrats ist durch katalytische Zusätze wie z.B. organische Säuren und/oder Metallsalze in Anpassung an das Heizvermögen verschiedener Druckertypen, in denen das erfindungsgemäße Farbband 1 verwendet werden soll, angepaßt. Als katalytische Zusätze sind dem Cellulosenitrat 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Gewichtsprozente Amidosulfonsäure, die auch unter den Bezeichnungen Aminoschwefelsäure oder Sulfaminsäure bekannt ist, oder Toluol-4-Sulfonsäure, auch als para-Toluolsulfonsäure bekannt, zugesetzt. Die Zersetzungstemperatur des Cellulosenitrats wird durch diese katalytischen Zusätze auf etwa 130° bis 140°C bzw. 110°C bis 130° gesenkt, wobei die freiwerdende Wärmeenergie als Funktion der Temperatur bei Katalysatorkonzentrationen unter 10% sehr scharf und steilflankig, bei höheren Katalysatorkonzentrationen breiter verläuft. Die bei der Zersetzung des Cellulosenitrats freiwerdende spezifische Wärme- und Gasmenge ist von dem gewählten Nitrierungsgrad des Cellulosenitrats abhängig, der 10,9% bis 12,2% beträgt; die erreichte spezifische Zersetzungsenergie reicht dabei von 500 J/g bis 2000 J/g und liegt damit weit über den in der US-A-4525722 angegebenen Werten für die Hydrazonderivate. Die freiwerdende Gasmenge beträgt bis zu 70% der Menge des Cellulosenitrats.

Zum Drucken eines Bildmusters auf einem hier nicht dargestellten Aufzeichnungsträger wird das Farbband 1 an seiner von der Trägerschicht 2 gebildeten Seite in hier nicht dargestellter Weise durch Heizelemente eines Thermodruckkopfes oder einer Wärmestrahlungsquelle (Laser) lokal auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Cellulosenitrats mit den katalytischen Zusätzen erwärmt. An der Erwärmungsstelle zersetzt sich das Cellulosenitrat explosionsartig unter Abgabe zusätzlicher Wärme und unter Freisetzung von Gasen (CO₂, CO, N₂, H₂). Die zusätzliche Wärme bewirkt ein Aufschmelzen der Farbschicht 3, während die freiwerdenden Gase die aufgeschmolzenen Farbpartikel mit hoher kinetischer Energie an den an der Farbschicht 3 anliegenden Aufzeichnungsträger anbinden.

Das in Figur 2 dargestellte Farbband 4 weist eine

Trägerschicht 5 auf, die beispielsweise aus Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat besteht. Die Trägerschicht 5 trägt eine Ablöseschicht (Release-Schicht) 6, die aus Cellulosenitrat besteht und aus einer organischen Lösung wie z.B. Butylacetat, Ethylacetat oder Aceton aufgetragen wird. Die Zersetzungstemperatur der Ablöseschicht ist ebenso, wie oben für das Ausführungsbeispiel nach Figur 1 beschrieben, durch katalytische Zusätze wie z.B. Säuren oder Metallsalze in Anpassung an das Heizvermögen verschiedener Druckertypen, in denen das Farbband 4 verwendet wird, einstellbar, wobei die bei der Zersetzung der Ablöseschicht 6 freiwerdenden Wärme- und Gasmenge von dem gewählten Nitrierungsgrad des Cellulosenitrats abhängig ist. An der Ablöseschicht 6 haftet eine Farbschicht 7, an der beim Thermotransferdruck ein zu bedruckender Aufzeichnungsträger anliegend (hier nicht dargestellt) unter Zwischenlage des Farbbandes 4 an einem ebenfalls nicht gezeigten Thermodruckkopf oder einer Wärmestrahlungsquelle vorbeigeführt wird. Die Farbschicht 7 enthält in Wachsen und/oder Thermoplasten gebundene Farbstoffe.

Zum Drucken eines Bildmusters wird das Farbband 4 an seiner von der Trägerschicht 5 gebildeten Seite in hier nicht dargestellter Weise durch Heizelemente des Thermodruckkopfes oder der Wärmestrahlungsquelle lokal auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der Ablöseschicht 6 erwärmt. An dieser Stelle zersetzt sich die Ablöseschicht 6 explosionsartig unter Abgabe zusätzlicher Wärme und unter Freisetzung von Gasen (CO₂, CO, N₂, H₂). Die zusätzliche Wärme bewirkt ein Aufschmelzen der Farbschicht 7, während die freiwerdenden Gase die aufgeschmolzenen Farbpartikel mit hoher kinetischer Energie an den an der Farbschicht 7 anliegenden Aufzeichnungsträger anbinden. Da sich die Ablöseschicht 6 im Bereich ihrer Erwärmung nahezu vollständig zersetzt, kann die in diesem Bereich abgelöste Farbe nach dem Abkühlen der Druckzone nicht mehr an dem Farbband 1 kleben, so daß eine einwandfreie Farbübertragung auf den Aufzeichnungsträger gewährleistet ist.

Patentansprüche

1. Farbband (1 ; 4) zur Farbstoffübertragung unter Wärmeeinwirkung mit einer Trägerschicht (2 ; 5), einer Farbschicht (3 ; 7) und einer die Farbstoffübertragung bei Wärmezufuhr unterstützenden, zersetzbaren Komponente, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente aus Cellulosenitrat besteht, dessen Zersetzungstemperatur durch katalytische Zusätze im Bereich zwischen 100°C und 150°C eingestellt ist.

2. Farbband nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer wärmeschmelzbaren Farb-

schicht das Cellulosenitrat als Komponente in der Farbschicht (3) enthalten ist.

3. Farbband nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer zwischen der Farbschicht (7) und der Trägerschicht (5) ausgebildeten Ablöschschicht (6) diese aus dem Cellulosenitrat besteht.

4. Farbband nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Cellulosenitrat als katalytischen Zusatz 1 bis 20 Gewichtsprozent Amidosulfonsäure enthält.

5. Farbband nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Cellulosenitrat als katalytischen Zusatz 1 bis 20 Gewichtsprozent Toluol-4-Sulfonsäure enthält.

Claims

1. Dye ribbon (1 ; 4) for dye transfer under thermal action having a carrier layer (2 ; 5), a dye layer (3 ; 7) and a decomposable component supporting the dye transfer during heat supply, characterised in that the component consists of cellulose nitrate, the decomposition temperature of which is set in the range between 100°C and 150°C by catalytic additives.

2. Dye ribbon according to claim 1, characterised in that the cellulose nitrate is contained as component in a heat-meltable dye layer, in the dye layer (3).

3. Dye ribbon according to claim 1, characterised in that a separation layer (6) constructed between the dye layer (7) and the carrier layer (5) consists of the cellulose nitrate.

4. Dye ribbon according to one of the preceding claims, characterised in that the cellulose nitrate contains 1 to 20% by weight aminosulphonic acid as catalytic additive.

5. Dye ribbon according to one of claims 1 to 3, characterised in that the cellulose nitrate contains 1 to 20% by weight toluene-4-sulphonic acid as catalytic additive.

Revendications

1. Ruban encreur (1 ; 4) pour le transfert d'une matière colorante sous l'action de la chaleur, comprenant une couche de support (2 ; 5), une couche de matière colorante (3 ; 7) et un constituant décomposable et assistant le transfert de la matière colorante, lors de l'apport de chaleur, caractérisé en ce que le constituant est en nitrate de cellulose dont le point de décomposition est réglé par des additifs catalytiques dans la plage comprise entre 100°C et 150°C.

2. Ruban encreur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, pour une couche de matière colorante fusible à chaud, le nitrate de cellulose est contenu en tant que constituant dans la couche de matière colorante (3).

3. Ruban encreur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, pour une couche de séparation (6) formée entre la couche de matière colorante (7) et la couche de support (5), la couche de séparation (6) est en nitrate de cellulose.

4. Ruban encreur suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le nitrate de cellulose contient, comme additif catalytique, de 1 à 20% en poids d'acide amidosulfonique.

5. Ruban encreur suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le nitrate de cellulose contient, comme additif catalytique, de 1 à 20% en poids d'acide toluène-4-sulfonique.

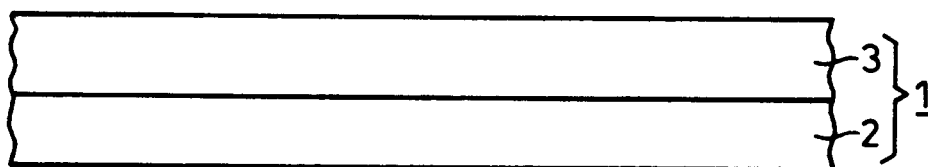


FIG 1

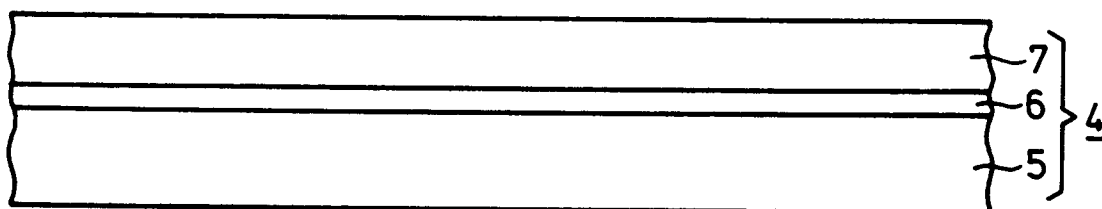


FIG 2