

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89107007.0**

51 Int. Cl.4: **B41M 5/26**

22 Anmeldetag: **19.04.89**

30 Priorität: **16.05.88 DE 3816636**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.89 Patentblatt 89/47

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

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

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

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

54 **Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes für den Thermotransferdruck.**

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes, insbesondere Thermocarbonbandes, mit einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß auf einer Seite der wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe eine dünne Polymerschicht eines Polymers dadurch ausgebildet wird, indem darauf a) die Dispersion oder die Lösung eines beim Thermodruckvorgang nicht-schmelzbaren, filmbildenden Polymers aufgetragen und das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel abgedampft oder b) ein Monomer und/oder Prepolymer aufgetragen und dieses anschließend einer in-situ-Polymerisation unterzogen wird. Die besonderen Vorteile dieses Thermofarbbandes liegen darin, daß keine teure Trägerfolie mehr nötig ist und der Wärmeübergang beim Thermodruckvorgang gegenüber einer dickeren Trägerfolie begünstigt wird.

EP 0 342 371 A2

Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes für den Thermotransferdruck

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes, insbesondere Thermocarbonbandes, für den Thermotransferdruck mit einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe, die auf einer Seite eine Polymerschicht aufweist, sowie das danach erhaltene Erzeugnis.

Thermofarbbänder sind seit langem bekannt. Sie weisen auf einem folienartigen Träger, der z. B. aus Papier oder Kunststoff bestehen kann, eine Schicht einer Aufschmelzfarbe auf, so in Form einer schmelzbaren wachs- oder kunststoffgebundenen Farbmittel- oder Rußschicht. Die Aufschmelzfarbe wird bei diesen Thermofarbbändern mittels eines Wärmedruckkopfes geschmolzen und auf ein Aufzeichnungspapier bzw. eine Aufzeichnungsfolie übertragen. Hier wird allgemein von einem Thermotransferband oder TCR-Band gesprochen ("Thermal Carbon Ribbon"). Thermische Drucker, die beim Druckvorgang ein Wäresymbol aufprägen, sind z. B. aus den DE-Asen 2 062 494 und 2 406 613 sowie der DE-OS 3 224 445 bekannt.

Beim Druckvorgang mit einem Thermofarbband wird im allgemeinen wie folgt vorgegangen: Der Druckkopf eines thermischen Druckers drückt das Thermofarbband auf das Aufzeichnungssubstrat. Er entwickelt dabei Temperaturen, die bei maximal etwa 400°C liegen können. Die unbeschichtete Rückseite des Thermofarbbandes bzw. der folienartigen Träger stehen während des Druckvorganges in direktem Kontakt mit dem Druckkopf bzw. des darauf ausgebildeten Wärmesymbol. Im Zeitpunkt des eigentlichen Druckvorganges beträgt die relative Geschwindigkeit zwischen dem Thermofarbband und dem Druckpapier bzw. der Druckfolie Null. Durch Einwirkung des Drucksymbols wird die Aufschmelzfarbe in Form des aufzudruckenden Symbols durch einen Schmelzvorgang von dem Thermofarbband auf das Aufzeichnungssubstrat übertragen. Beim Ablösen des Thermofarbbandes von dem Aufzeichnungssubstrat bleibt das geschmolzene Symbol hierauf haften und erstarrt.

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

Die handelsüblichen Thermocarbonbänder weisen regelmäßig, wie es sich aus den vorstehenden Ausführungen ergibt, einen folienartigen Träger auf, der in der Regel aus einem Polyester oder Polycarbonat besteht. Mit dem Einsatz dieser Träger sind hohe Materialkosten verbunden. Eine Rezyklisierung ist nach Gebrauch regelmäßig ausgeschlossen. Daher wird bereits in der EP-A-0 120 230 ein Thermofarbband besonderer Struktur vorgeschlagen, das keine Trägerfolie aufweist und somit kostengünstig ist. Dies ist dadurch möglich, daß die Aufschmelzfarbe des bekannten Thermofarbbandes im wesentlichen aus mindestens einem ersten harten Polymer, einem filmbildenden Werkstoff, einem zweiten Polymer, das in erster Linie ein Haftmittel oder ein Mittel mit niedrigem Schmelzpunkt ist, und einer farbgebenden Materie besteht. Dieses Thermocarbonband soll ausreichende Haftmerkmale aufweisen, um sein Ziehen in Längsrichtung als durchlaufendes, selbsttragendes Material zu gestatten. Beim praktischen Gebrauch eines solchen Thermofarbbandes ist es erforderlich, dieses zur Stützung über ein Endlosband zu führen, was einen erhöhten mechanischen und damit erhöhten Kostenaufwand bedeutet. Auch muß hierfür ein spezieller Drucker herangezogen werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Thermofarbband bzw. eine Verfahren zu dessen Herstellung vorzuschlagen, das die oben angesprochenen Nachteile nicht aufweist, d. h. keine teure Trägerfolie benötigt und bei dessen Einsatz auf ein zusätzliches stützendes Endlosband, wie es oben beschrieben wird, verzichtet werden kann.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes, insbesondere Thermocarbonbandes, ohne Trägerfolie, mit einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf einer Seite der wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe eine Polymerschicht dadurch ausgebildet wird, indem darauf

- a) die Lösung oder die Dispersion eines beim Thermotransferdruckvorgang nicht-schmelzbaren, filmbildenden Polymers aufgetragen und das Lösung- bzw. Dispersionsmittel abgedampft oder
- b) ein Monomer und/oder Prepolymer aufgetragen und dieses anschließend einer in-situ-polymerisation unterzogen wird.

Die Erfindung geht demzufolge von einer Schicht einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe aus, die nicht von einer Trägerfolie aufgetragen wird, sondern auf die bzw. auf deren eine

Seite, die beim Druckvorgang dem Thermodruckkopf zugewandt ist, in der geschilderten Weise eine Polymerschicht ausgebildet wird. Hierbei lassen sich billigste Materialien heranziehen. Darüber hinaus läßt sich die Schichtstärke der Polymerschicht vorzugsweise in Bereiche bis zu etwa 0,5 bis 6 Mikrometern einstellen. Entscheidend ist es bei der Einstellung der Schichtstärke allein, daß diese ausreicht, um beim Thermodruckvorgang zu verhindern, daß der Thermodruckkopf durch Kontakt mit der Aufschmelzfarbe verschmutzt wird. Ferner ist diese Minimalschicht dazu nötig, den Ausdruck geschlossener Buchstaben, wie beispielsweise des Buchstabens "O" zu ermöglichen. Würde die Schutzschicht ganz entfallen, dann würde ein vollflächiges "o" auf dem zu bedruckenden Substrat abgebildet werden.

Auf jeden Fall ist es ersichtlich, daß neben den oben beschriebenen Funktionen der Polymerschicht die eigentliche Trägerfunktion nicht mehr relevant ist. Demgegenüber weisen die im Stand der Technik erhältlichen Thermocarbonbänder regelmäßig Trägerfolien einer Stärke in der Größenordnung von etwa 3 bis 20 Mikrometern auf.

Die kunststoffgebundene Aufschmelzfarbe kann jedoch ohne weiteres auch einen gewissen Anteil an Wachsen bzw. wachsähnlichen Materialien aufweisen. Wesentlicher Bestandteil der Aufschmelzfarbe ist vorzugsweise ein Thermoplast. Thermoplaste sind bei gewöhnlicher Temperatur harte oder sogar spröde Kunststoffe, die bei Wärmezufuhr reversibel erweichen und mechanisch leicht verformbar werden, um schließlich bei hohen Temperaturen in den Zustand einer viskosen Flüssigkeit überzugehen. Sie durchlaufen einen Erweichungs- oder Schmelzbereich. Im Rahmen der Erfindung werden vorzugsweise folgende thermoplastische Kunststoffe eingesetzt: Polystyrol, Polyvinylacetat, Polyvinylacetal, Polyvinylchlorid, Polyamid, Polyethylen, Polymerisate aus Vinylacetat und Vinylchlorid, Polyvinylether, Polyvinylpropionate, Polyacrylate, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere.

Dem thermoplastischen Bindemittel bzw. der Aufschmelzfarbe können geeignete bekannte Weichmacher einverleibt werden, so z. B. Phthalsäureester, wie Di-2-ethylhexylphthalat, Diisononylphthalat und Diisodecylphthalat, aliphatische Dicarbonsäureester, wie die von Adipinsäure, insbesondere Di-2-ethylhexyladipat und Diisodecyladipat, Phosphate, wie Tricresylphosphat und Triphenylphosphat, Fettsäureester, wie Triethylglykol-2-(2-ethylbutyrat) und dergleichen. In Einzelfällen kann es auch vorteilhaft sein, dem thermoplastischen Bindemittel bzw. der Aufschmelzfarbe Stabilisatoren einzuverleiben.

Der wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe sind übliche Farbmittel einverleibt, d.h. Pigmente und/oder Farbstoffe. Als Pigmente kommen insbesondere Ruße, organische und/oder anorganische Farbpigmente, aber auch sogenannte Füllstoffe, wie Kreide, China-Clay, Kaolin, Tonerde usw. in Frage.

Die wachs- und/oder kunststoffgebundene Aufschmelzfarbschicht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Polymerschicht versehen wird, läßt sich nach vielfältigen Technologien herstellen. Dies kann beispielsweise durch einen Gießvorgang, Extrudieren, Blasen, Beschichten auf Hilfsträger und anschließendes Abziehen hiervon, nach dem Siebdruckverfahren oder aus einer Schmelze oder Lösung mit anschließendem Verdampfen des Lösungs- oder Dispersionsmittels erfolgen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß der Begriff "Dispersion" nicht den Begriff "Lösung" umfassen soll, wenngleich, eine Dispersion neben emulgierten suspendierten Teilchen auch gelöste Teilchen enthalten kann.

Bei der Ausbildung der Polymerschicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann, wie gesagt, in vielfältiger Weise vorgegangen werden. So kann ganz allgemein eine Dispersion oder Lösung eines beim Thermodruckvorgang nicht-schmelzbaren, filmbildenden Polymers in dünner Schicht aufgetragen und anschließend das Dispersionsmittel durch beispielsweise Überleiten von warmer Luft, z. B. bei 80° C, abgedampft werden. Als Lösungsmittel können, in Abhängigkeit von dem jeweils gewählten Polymer, beispielsweise Ethanol und/oder Wasser in Frage kommen. Wasser als Dispersionsmittel hat den Vorteil der Umweltfreundlichkeit. Im Falle von Wasser als Lösungsmittel sind insbesondere Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyvinylalkohol als Polymer geeignet. Die Dispersionen der verschiedenen Polymere werden vorzugsweise in einer Konzentration von etwa 10 bis 40 Gew.-% eingesetzt. Das Auftragen der Dispersion kann nach beliebigen geeigneten Techniken erfolgen, so beispielsweise durch Aufsprühen oder Aufdrucken einer Dispersion, sei es mit Wasser oder mit einem organischen Lösungsmittel, wie Alkohol, oder durch Auftragen mittels einer Rakel in Form der Dispersion oder Lösung. Nach Abdampfen des Dispersionsmittels oder Lösungsmittels bleibt das Polymer unter Filmbildung als nicht-schmelzbare Schutzschicht der gewünschten dünnen Schicht von insbesondere etwa 0,5 bis 15 Mikrometern, vorzugsweise etwa 0,5 bis 6 Mikrometern zurück. Schließlich läßt sich die Schutzschicht auch dadurch ausbilden, indem ein geeignetes Monomer, z. B. Styrol, substituiertes Acrylat oder eine geeignetes Prepolymer, z. B. ein reaktives Acrylatharz, ungesättigtes Polyesterharz oder acrylatmodifiziertes Epoxidharz, durch Aufsprühen oder Aufdrucken in dünner Schicht auf die kunststoffgebundene Aufschmelzfarbschicht aufgebracht und anschließend mittels in-situ-Polymerisation polymerisiert wird, so z. B. durch UV-Bestrahlung.

Die mit der Erfindung verbundenen Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß keine teure

Trägerfolie mehr nötig ist. Dies gilt insbesondere deswegen, weil, in Abhängigkeit von dem jeweils zur Herstellung der Polymerschicht herangezogenen Polymer, die Stärke der Polymerschicht in Einzelfällen unter 1 Mikrometer liegen kann. Sie muß lediglich so stark sein, daß sie beim Thermodruckvorgang den Kontakt zwischen der Aufschmelzfarbschicht und dem Thermodruckkopf ausschließt. Hiermit ermöglicht sie es, geschlossene Buchstaben ausschreiben zu können. Durch eine dünnere Polymerschicht gegenüber einer dickeren Trägerfolie ist auch der Wärmetransport beim Thermodruckvorgang begünstigt. Darüber hinaus läßt sich in einer Thermofarbbandkassette mehr Bandmaterial unterbringen. Im Falle des Einsatzes eines wasserlöslichen Polymers zur Ausbildung der Schutzschicht besteht die Möglichkeit der Wiederaufarbeitung, indem das wasserlösliche Polymer von beispielsweise dem Wachsmaterial abgelöst und letzteres wieder dem Herstellungsverfahren eines Thermocarbonbandes zugeführt wird.

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

Beispiel 1

Anhand der folgenden Rezeptur wurde eine Farbschicht auf einen Polyesterhilfsträger aufgetragen:

| | | |
|-----------------------------------|-----|------------|
| Toluol | 300 | Gew.-Teile |
| Propanol-(2) | 100 | Gew.-Teile |
| Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat | 85 | Gew.-Teile |
| Ruß | 15 | Gew.-Teile |

Nach Auftragen dieser Masse auf eine Hilfsträgerfolie wurde der Lösungsmittelanteil durch Überleiten warmer Luft entfernt. Auf die freie Oberfläche der somit ausgebildeten, etwa 6 Mikrometer starken Farbschicht wurde eine Mischung aus 100 Gew.-Teilen Wasser und 40 Gew.-Teilen Polyvinylalkohol (Molekulargewicht: etwa 25.000) aufgetragen und der wäßrige Anteil durch Überleiten warmer Luft entfernt. Die auf diese Weise aufgetragene Polymerschicht ist etwa 4 Mikrometer stark. Das auf diese Weise erhaltene Thermofarbband wird von der Hilfsträgerfolie abgezogen, aufgewickelt und ist darauf unmittelbar als Thermofarbband in üblichen Drucksystemen einsetzbar.

Beispiel 2

Anhand der im Beispiel 1 beschriebenen Rezeptur wurde auf einer Hilfsträgerfolie eine Farbschicht ausgebildet. Auf diese wurde eine Polymerschicht anhand folgender Rezeptur aufgetragen: 100 Gew.-Teile Wasser, 12 Gew.-Teile 25 %iges Ammoniak und 30 Gew.-Teile Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymer. Das Wasser wurde durch Überleiten warmer Luft entfernt. Es entstand eine etwa 4-5 Mikrometer starke Polymerschicht.

Beispiel 3

Die Beispiel 1 und 2 wurden mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle der im Beispiel 1 angegebenen Rezeptur für die Farbschicht folgende Rezeptur herangezogen wurde: 40 Gew.-Teile Esterwachs, 33 Gew.-Teile Paraffinwachs, 2 Gew.-Teile Polyvinylisobutylether, 5 Gew.-Teile Mineralöl und 20 Gew.-Teile Ruß. Die Behandlung dieser aufgetragenen Masse erfolgte wie in den vorstehenden Beispielen durch Überleiten warmer Luft.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes, insbesondere Thermocarbonbandes, ohne Trägerfolie mit einer wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe, dadurch **gekennzeichnet**, daß
5 auf einer Seite der wachs- und/oder kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe eine Polymerschicht dadurch ausgebildet wird, indem darauf
- a) die Lösung oder die Dispersion eines beim Thermodruckvorgang nicht-schmelzbaren, filmbildenden Polymers aufgetragen und das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel abgedampft oder
 - b) ein Monomer und/oder Prepolymer aufgetragen und dieses anschließend einer in-situ-Polymerisation
10 unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung eines nicht-schmelzbaren, filmbildenden Polymers aufgetragen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung eines Polymers
15 aufgetragen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyvinylalkohol ist.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Dispersion eines Polymers aufgetragen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer Styrol, substituiertes Acrylat
20 und als Prepolymer ein reaktives Acrylatharz, ein ungesättigtes Polyesterharz oder ein acrylatmodifiziertes Epoxidharz verwendet werden.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschicht in einer Stärke von etwa 0,5 bis 15 Mikrometern, vorzugsweise von etwa 0,5 bis 6
25 Mikrometern ausgebildet wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschicht als elektrisch leitfähige Schicht ausgebildet ist.
9. Thermofarbband, erhältlich nach dem Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche.

30

35

40

45

50

55