

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 908 326 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.04.1999 Patentblatt 1999/15

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/38**

(21) Anmeldenummer: **98114543.6**

(22) Anmeldetag: **03.08.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **10.10.1997 DE 19744956**

(71) Anmelder: **PELIKAN PRODUKTIONS AG
8132 Egg (CH)**

(72) Erfinder: **Krauter, Heinrich**

8634 Hombrechtikon (CH)

(74) Vertreter:

**Hagemann, Heinrich, Dr.rer.nat., Dipl.-Chem. et
al**

Patentanwälte

Hagemann, Braun & Held,

Postfach 86 03 29

81630 München (DE)

(54) **Thermotransferfarbband für lumineszierende Schriftzeichen**

(57) Beschrieben wird ein Thermotransferband mit einem Träger, einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten ersten thermotransferierbaren Schicht und einer auf der ersten thermotransferierbaren Schicht ausgebildeten zweiten thermotransferierbaren Schicht, wobei (i) die erste thermotransferierbare Schicht ein Lumineszenzpigment, Wachs(e) eines Schmelzpunktes von etwa 70 bis 110°C und etwa 1 bis 22 Gew.-% eines polymeren Wachsplastifizierers einer Glasatemperatur T_g von -30 bis +70°C enthält, (ii) die zweite thermotransferierbare Schicht ein nicht-lumineszierendes Pigment, ein wachsverträgliches polymeres Bindemittel und etwa 5 bis 30 Gew.-% Wachs und/oder wachsähnliche Substanz enthält, (iii) die zweite thermotransferierbare Schicht eine Schmelzenthalpie ΔH von etwa 10 bis 80 J/g aufweist und (iv) sich im Remissionsspektrum des nicht-lumineszierenden Pigments im Wellenlängenbereich des vom Lumineszenzpigmentes emittierten Lichtes ein Remissionsmaximum oder eine Anstiegsflanke der Emission befindet. Das Thermotransferband liefert Ausdrücke vor optischer Dichte ohne Beeinträchtigung der Lumineszenzleistung des Lumineszenzpigmentes. Es ist insbesondere für den Hochgeschwindigkeitsdruck mit Edge-Typ-Druckköpfen geeignet.

EP 0 908 326 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Thermotransferband für lumineszierende Schriftzeichen bzw. Codierungen.

[0002] Moderne Sortiermaschinen, wie sie bei der Sortierung einer Vielzahl von Objekten, wie z.B. Briefen, eingesetzt werden, sprechen auf eine dem menschlichen Auge nicht notwendig sichtbare lumineszierende Codierung an. Zu diesem Zweck werden die zu sortierenden Stücke vor dem Sortiervorgang mit Zeichen versehen, die einen Lumineszenzstoff enthalten. Hierzu werden verstärkt Thermotransfer(farb)bänder verwendet, die eine Schicht einer Thermotransferfarbe mit einem darin enthaltenen Lumineszenzpigment aufweisen. Die lumineszierende Transferfarbe, die auf die Substratoberfläche übertragen wird, ist sehr dünn und für die visuelle Betrachtung transparent.

[0003] Lumineszierende Farben haben die Eigenschaft, ultraviolettes Licht und sichtbares Licht im blauen Teil des Spektrums zu absorbieren und diesen absorbierten Teil am unteren Ende des Spektrums wieder auszustrahlen. Von der großen Anzahl organischer Verbindungen, die unter der Einwirkung kurzwelliger Strahlen sichtbares Licht ausstrahlen, eignen sich als Lumineszenzfarbstoffe oder Lumogene nur solche Substanzen, die in festem, ungelöstem Zustand durch eine intensive Fluoreszenz ausgezeichnet sind. Von größtem technischen Interesse sind die Lumineszenzfarbstoffe, die im Tageslicht farbig fluoreszieren und als Tageslicht-Fluoreszenzpigmente verwendet werden. Lösliche derartige Farbstoffe sind z.B. Rhodamin, Eosin, Brillantsulfoflaven FF sowie das stark gelbgrün fluoreszierende Pyranin, ferner Farbpigmente, z.B. das 2,2-Dihydroxy- α -naphthaldiazin und das Anthrapyrimidin. Da die Farbstoffe organischer Natur sind, ist es notwendig, sie in einem organischen Medium oder Träger zu lösen. Vorwiegend verwendet man angefärbte Trägerstoffe, z.B. pulverisierte Polymerisate, die mit löslichen Farbstoffen oder fein verteilten Pigmenten angefärbt sind. Der Materialtyp, der den Erfordernissen eines Trägers oder einer Matrix für die Farbstoffe entspricht, sind transparente organische Harze. Durch Umsetzen saurer Polyesterharze mit basischen Farbstoffen oder durch Pulverisieren erstarrter Farbstofflösungen erhält man ebenfalls angefärbte Trägerstoffe. Auch Harnstoff-Formaldehydharze, Acrylharze und Melaminharze werden als Träger verwendet, auf denen die Farbstoffe gegebenenfalls verlackt werden. Tageslicht-Fluoreszenzpigmente sind also organische Kunststoffteilchen, die mit fluoreszierenden Farbstoffen eingefärbt sind. Die physikalische Struktur der Pigmentteilchen ist vorwiegend amorph.

[0004] Wenn lumineszierendes Material auf der Oberfläche von weißem Papier abgeschieden ist, so dient die Weiße des Papiers als Lichtreflektor. Der größte Teil des einfallenden Lichts wird vom Papier zurück durch das aufgedruckte lumineszierende Material reflektiert. Das vom Beobachter wahrgenommene reflektierte Licht enthält sowohl einfallendes Licht als auch Lumineszenzlicht.

[0005] Wenn das Lumineszenzmaterial auf die Oberfläche eines dunkel gefärbten Papiers übertragen wird, so wird ein Teil des einfallenden Lichts, das die Lumineszenzschicht passiert hat, durch das Papier absorbiert. Die Menge des durch Rückreflexion verfügbaren Lichts wird vermindert. Außerdem wird der Anteil des von der Lumineszenzfarbschicht emittierten Lichtes absorbiert, der in Richtung der Paperoberfläche abgestrahlt wird.

[0006] Zum Ausgleich von Lumineszenzintensitätsdifferenzen, die auf die Art des Trägers zurückzuführen sind, schlägt die DE-OS 30 42 526 ein Fluoreszenzdruckband vor, das durch die Zugabe eines Sperrmaterials zum Fluoreszenzpigmentmaterial gekennzeichnet ist, um die Absorption des einfallenden Lichts in dem Medium zu blockieren, auf welches der Pigment- und der Sperrüberzug während des Druckens übertragen werden. Das Sperrmaterial wird bevorzugt als eine zweite Lage über der Pigmentmateriallage aufgebracht. Die beiden Lagen werden beim Druckvorgang in umgekehrter Reihenfolge auf das Substrat übertragen. Das Sperrmaterial enthält reflektierende Metallteilchen oder perlmuttartige Pigmente.

[0007] Die DE-AS 12 22 725 offenbart ein Übertragungsmaterial für lumineszierende Schriftzeichen mit einem Schichtträger aus Papier oder Folie und einer darauf angeordneten lumineszierenden Farbschicht, wobei über die lumineszierende Farbschicht eine Lichtstrahlung reflektierende pigmentierte Deckschicht gelegt wird, die sich am Schreibvorgang beteiligt. Die Deckschicht enthält vorzugsweise Titanweiß und/oder Aluminiumdruckschliffpulver.

[0008] Die bekannten Vorschläge zielen darauf ab, eine Absorption des einfallenden Lichts, das die Lumineszenzschicht passiert, im Substrat zu unterbinden, so daß dieser Anteil reflektiert wird und die Lumineszenzfarbschicht erneut passiert, um so die Gesamtanregungsausbeute zu erhöhen. Nachteilig ist hierbei, daß das vom Beobachter wahrgenommene Lumineszenzlicht stets mit dem rückgestrahlten Anteil von einfallendem Licht vermischt ist. Die lumineszierenden Ausdrücke erscheinen daher stets blaß, d.h., sie weisen eine geringe optische Dichte auf.

[0009] Versucht man, die optische Dichte der Ausdrücke durch Zusatz eines nicht-lumineszierenden Pigments zur Schicht des lumineszierenden Pigments zu erhöhen, stellt man fest, daß bei einem Zusatz von Fremdpigmenten von mehr als 1 % die Fluoreszenzqualität sehr stark beeinträchtigt wird. Mit zunehmender Zusatzmenge wird die Brillanz der Fluoreszenzpigmente, die Fluoreszenzkraft und die Farbreinheit wegen auftretender Interferenzen zunehmend beeinträchtigt. Noch höhere Zusatzmengen führen zu einer nahezu völligen Auslöschung der Fluoreszenz. Eine vom Standpunkt der Fluoreszenzleistung zulässige Zusatzmenge von 1 % oder darunter würde die optische Dichte aber nur unwesentlich erhöhen.

[0010] Die oben beschriebenen Thermofarbbänder finden immer mehr Eingang in Hochgeschwindigkeitsdrucker, insbesondere im Industriebereich, wobei hier Druckköpfe vom sog. "Real-Edge"-bzw. "Corner"-Typ herangezogen wer-

den. Bei diesen Druckköpfen ist eine Reihe ansteuerbarer Heizpunkte (dots) nahe dem Rand oder direkt auf der Kante auf einem Keramiksubstrat angeordnet. Der Vorteil der Edge-Typ-Köpfe liegt in kürzeren Abkühlzeiten und dementsprechend einer höheren Schreibfrequenz. Es lassen sich damit Druckgeschwindigkeiten von 3 bis 12" pro Sekunde erzielen. An die beim Hochgeschwindigkeitsdruck erzielten Drucke werden besonderen Anforderungen hinsichtlich der Druckqualität, d.h. gute Randschärfe, Auflösung und optische Dichte, gestellt. Ein besonderer Anwendungsbereich ist das Bedrucken von Papier und Kunststoffetiketten. Auf letzteren ist eine hohe Kratzfestigkeit der Drucke wünschenswert.

[0011] Die bisher im Stand der Technik vorgesehenen Thermotransferbänder für lumineszierende Codierungen erfüllen die angesprochenen Anforderungen nicht im gewünschten Umfang.

[0012] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Thermotransferfarbband für lumineszierende Codierungen bereitzustellen, mit dem Ausdrücke hoher optischer Dichte ohne Beeinträchtigung der Lumineszenzleistung des lumineszierenden Pigments und unabhängig vom zu bedruckenden Substrat sowie eine zufriedenstellende Druckqualität bei hohen Druckgeschwindigkeiten erzielbar sind. Die beim Druck übertragenen lumineszierenden Schriftzeichen sollen insbesondere auf Papier und Kunststoffetiketten eine gute Adhäsion und gute Kratzfestigkeit zeigen.

[0013] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Thermotransferband mit einem Träger, einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten ersten thermotransferierbaren Schicht und einer auf der ersten thermotransferierbaren Schicht ausgebildeten zweiten thermotransferierbaren Schicht gelöst, wobei (i) die erste thermotransferierbare Schicht ein Lumineszenzpigment, Wachs(e) eines Schmelzpunkts von etwa 70 bis 110°C und etwa 1 bis 22 Gew.-% eines polymeren Wachsplastifizierers einer Glastemperatur T_g von -30 bis +70°C enthält, (ii) die zweite thermotransferierbare Schicht ein nicht-lumineszierendes Pigment, ein wachsverträgliches polymeres Bindemittel und etwa 5 bis 30 Gew.-% Wachs und/oder wachsähnliche Substanz enthält, (iii) die zweite thermotransferierbare Schicht eine Schmelzenthalpie ΔH von etwa 10 bis 80 J/g aufweist und (iv) sich im Remissionsspektrum des nicht-lumineszierenden Pigments im Wellenlängenbereich des vom Lumineszenzpigmentes emittierten Lichtes ein Remissionsmaximum oder eine Anstiegsflanke der Remission befindet.

[0014] In bevorzugten Ausführungsformen enthält die zweite thermotransferierbare Schicht etwa 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere etwa 10 bis 20 Gew.-%, Füllstoffe.

[0015] Das nicht-lumineszierende Pigment ist ein Pigment, dessen Remission stark wellenlängenabhängig ist. Der Farbeindruck eines nicht-lumineszierenden Pigments entsteht als Resultat einer selektiven Reflexion einiger Segmente des sichtbaren weißen Spektrums des Lichts. Der nicht-reflektierte Teil wird absorbiert und in Wärme umgewandelt. Eine orange-rote Farbe z.B. reflektiert den orange-roten Teil des Lichts und absorbiert alle anderen Farben des Spektrums. Gute nicht-lumineszierende Pigmente sind in der Lage, etwa 90 % des entsprechenden Anteils des Spektrums zu reflektieren. Weißpigmente zeigen hingegen eine unselektive hohe Reflexion über das gesamte sichtbare Spektrum.

[0016] Das erfindungsgemäß zu verwendende nicht-lumineszierende Pigment reflektiert nur das vom lumineszierenden Pigment emittierte Licht und den Wellenlängenanteil des nicht absorbierten einfallenden Lichtes, der bei oder nahe der (längstwelligen) Emissionsbande des lumineszierenden Pigments liegt. Die erhaltenen Ausdrücke wirken so wesentlich kontrastreicher und zeigen verbesserte optische Dichte. Die Wahl des nicht-lumineszierenden Pigmentes gestattet es außerdem, den Farbton des Ausdrucks ohne Verlust an Brillanz innerhalb gewisser Grenzen zu variieren, indem das emittierte Licht und das vom nicht-lumineszierenden Pigment remittierte Licht interferieren.

[0017] Für die Zwecke der Erfindung ist es bevorzugt, daß das Lumineszenzpigment ein Tageslicht-Fluoreszenzpigment und das nicht-lumineszierende Pigment ein Buntpigment ist. Die Tageslicht-Fluoreszenzpigmente kommen unter den Bezeichnung Lumogene (BASF), Day-Glo® Colors, Goldfire-Colors, Fluorzink oder Brillink-Leuchtfarben in den Handel. Im Hinblick auf einen angestrebten Einsatz in Frankaturdruckern emittiert das Tageslicht-Fluoreszenzpigment vorzugsweise im Wellenlängenbereich von Orange bis Rot, d.h. bei etwa 580 bis 620 nm (bei einer Anregungsenergie von 254 nm). Das bevorzugte Buntpigment ist hierbei ein Rotpigment, wobei dieser Begriff weitestgehend zu verstehen ist.

[0018] Beim Hochgeschwindigkeitsdruck verweilt der Thermodruckkopf nur eine sehr kurze Zeit an einer bestimmten Stelle des Thermotransferbandes. Da andererseits die Druckkopfleistung begrenzt ist, steht somit nur eine sehr geringe Energie zum Erweichen der thermotransferierbaren Schicht zur Verfügung. Es wurde nun gefunden, daß zur Erzielung hoher Druckgeschwindigkeiten mit Vorteil eine thermotransferierbare Schicht mit einer niedrigen Schmelzenthalpie eingesetzt werden kann. Allerdings hat sich gezeigt, daß Schichtzusammensetzungen mit niedriger Schmelzenthalpie in geschmolzenem Zustand eine hohe Adhäsion zu Trägermaterialien aufweisen, so daß beim Druckvorgang ein unzureichender Transfer auf das aufnehmende Substrat die Folge wäre. Die Erfindung löst dieses Problem durch eine spezielle Schichtzusammensetzung der ersten und zweiten thermotransferierbaren Schicht.

[0019] Die in der ersten thermotransferierbaren Schicht eingesetzten Wachse folgen der üblichen Wachsedefinition mit der obigen Einschränkung des Schmelzpunktes auf etwa 70 bis 110°C. Es handelt sich im weitesten Sinne um ein Material, das fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig ist, oberhalb etwa 70°C schmilzt, allerdings schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrig viskos und nicht fadenziehend ist. Wachse dieser Art lassen sich in Kohlenwasserstoffwachse (Alkane ohne funktionelle Gruppen) und

in Wachse aus langkettigen organischen Verbindungen mit funktionellen Gruppen (vor allem Ester- und Säurewachse) einteilen. Zu den Kohlenwasserstoffwachsen zählen neben dem Erdwachs die aus dem Erdöl und Teer gewonnenen festen Kohlenwasserstoffe sowie synthetische Paraffine. Zu den Wachsen mit funktionellen Gruppen zählen alle pflanzlichen Wachse sowie chemisch veränderte Wachse. Esterwachse bestehen im wesentlichen aus Estern, die aus linearen Carbonsäuren mit etwa 18 bis 34 C-Atomen und etwa gleich langen linearen Alkoholen gebildet sind. In Säurewachsen finden sich hohe Anteile freier Carbonsäuren. Wachse mit funktionellen Gruppen werden bevorzugt. Hierbei sind insbesondere Esterwachse, z.B. auf Basis von Montanwachs, teilverseifte Esterwachse, Säurewachse und oxidierte und veresterte Synthesewachse zu nennen. Zu den besonders bevorzugten Esterwachsen zählen pflanzliche Wachse, wie Carnaubawachs und Candelillawachs sowie hochschmelzende enggeschnittene Paraffine. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der Erfindung Wachse eines Schmelzpunktes von 70 bis 105°C. Im einzelnen sind hier als besonders bevorzugt anzugeben: Carnaubawachs, LG-Wachs BASF und Hoechst-Wachs E. Wachs(e) machen vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% der ersten thermotransferierbaren Schicht aus.

[0020] Die erste thermotransferierbare Schicht enthält ferner etwa 1 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise etwa 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere etwa 4 bis 10 Gew.-%, polymeren Wachsplastifizierer. Dieser bewirkt, daß die im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt eingesetzten Hartwachse, insbesondere in Form von Esterwachsen und hochschmelzenden enggeschnittenen Paraffinen, plastifiziert werden und damit ihre Sprödigkeit und "Splittrigkeit" verlieren. Sie gewährleisten eine gute Verankerung bzw. Adhäsion der Trennschicht am Trägermaterial. Esterwachse sind sehr harte bzw. spröde Wachse, d.h. sie können im kalten Zustand pulverisiert werden. Werden diese mit den bezeichneten polymeren Wachsplastifizierern versetzt, dann entstehen elastische Produkte, die kaum noch zu pulverisieren sind. Die angegebene Menge an polymerem Wachsplastifizierer ist kritisch. Höhere Mengen als die angegebenen sollten vermieden werden, weil sonst die Releasewirkung zum Träger nicht ausreichend ist. Eine zu geringe Menge an polymerem Wachsplastifizierer hat u.U. zur Folge, daß das spröde Wachs unzureichend plastifiziert ist und die Schicht kein geschlossenes Abschälverhalten zeigt bzw. zu einem inhomogenen Bild vor allem in zusammenhängenden Farbflächen führt.

[0021] Als polymere Wachsplastifizierer kommen Polyester, Copolyester, Polyvinylacetat, Polystyrole mit einer Glas-temperatur T_g von -30 bis +70°C in Betracht. Hiervon sind Polyester und Copolyester bevorzugt. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um lineare gesättigte Polyester oder Copolyester mit einem mittleren Molekulargewicht von 1500 bis 18000. Die erste thermotransferierbare Schicht weist üblicherweise eine Schmelzenthalpie ΔH von etwa 150 bis 210 J/g auf.

[0022] Die zweite thermotransferierbare Schicht weist eine Schmelzenthalpie ΔH von etwa 10 bis 80, insbesondere etwa 15 bis 50 J/g auf. Thermotransferfarbschichten nach dem Stand der Technik weisen üblicherweise eine Schmelzenthalpie ΔH von über 130 bis 220 J/g auf. Als "Schmelzenthalpie ΔH " wird der endotherme Energiebetrag verstanden, der von der Peakfläche verkörpert wird, die bei der DSC-Messung im Temperaturintervall 25 bis 120°C von der Wärmestrom-Temperatur-Kurve und der Grundlinie eingeschlossen wird. Im angegebenen Temperaturintervall muß die Schichtzusammensetzung der zweiten thermotransferierbaren Schicht nicht notwendigerweise vollständig schmelzen, was regelmäßig der Fall ist, wenn die Schicht dispergierte unlösliche Bestandteile, wie Füllstoffe, enthält. Wichtig ist lediglich, daß die Schichtzusammensetzung im angegebenen Temperaturintervall mindestens einen Phasenübergang zeigt, bei dem sie vom festen Zustand in einen relativ niedrigviskosen Zustand übergeht, und dieser Phasenübergang im DSC-Kalorigramm einen Peak hervorruft, der dem angegebenen Energiebetrag entspricht. Beim Auftreten mehrerer Peaks ist auf die Summe der Peakflächen abzustellen. Zur Erzielung der hinreichend niedrigen Schmelzenthalpie muß auf die Wahl des Bindemittels besonderer Wert gelegt werden. Das Bindemittel der zweiten thermotransferierbaren Schicht muß außerdem wachsverträglich sein, damit die Schicht eine ausreichende Adhäsion zur ersten thermotransferierbaren Schicht aufweist. Unter "wachsverträglich" wird hierbei verstanden, daß dieses Polymer mit einem flüssigen Wachs verträglich ist und beim Abkühlen einer Lösung bzw. einer Dispersion des Polymers in Wachs keine Phasentrennung auftritt. Wachsverträgliche Polymere im Sinne der Erfindung zeichnen sich dadurch aus, daß sie unterhalb etwa 100°C schmelzbar sind. Sie zeigen in geschmolzenem Zustand Klebrigkeit. Geeignete Polymere sind z.B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Polyamide und Ionomerharze. Hiervon sind Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und EVA bevorzugt, insbesondere eines mit einem Vinylacetatgehalt $\geq$ etwa 25 Gew.-%; Typen mit mindestens etwa 33 bzw. 40 Gew.-% Vinylacetat sind besonders geeignet.

[0023] Die zweite thermotransferierbare Schicht enthält außerdem etwa 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere etwa 15 bis 25 Gew.-%, Wachse und/oder wachsähnliche Substanzen. Der Zusatz der Wachse und/oder wachsähnlicher Substanzen verhindert ein Verkleben des Bandes im aufgerollten Zustand bzw. ein Haften des Bandes zum aufnehmenden Substrat an Stellen, an denen kein Symbol übertragen werden soll. Ein höherer als der angegebene Zusatz von Wachs ist zu vermeiden, weil die hohe Schmelzenthalpie des Wachses die Schmelzenthalpie der gesamten Formulierung der Schicht zu hoch werden ließe. Ein niedriger Wachszusatz führt zwar zu einer niedrigen Schmelzenthalpie, vermeidet jedoch das Kleben nicht in erwünschtem Umfang. Als Wachse der zweiten thermotransferierbaren Schicht sind geeignet: enggeschnittene Paraffinwachse, Esterwachse, Säurewachse, Mikrowachse und modifizierte Mikrowachse. Naturwachse sind nicht bevorzugt. Enggeschnittene Paraffinwachse sind besonders bevorzugt. Die aufgezählten Wachse

zeichnen sich dadurch aus, daß Erweichungs- und Schmelzpunkt eng beieinanderliegen. Beim Aufheizen sollten mindestens 80% des Materials innerhalb eines Temperaturintervalls von 10°C schmelzflüssig werden. Der Schmelzpunkt der Wachse in der zweiten thermotransferierbaren Schicht liegt vorzugsweise bei etwa 70 bis 105°C.

[0024] Vorzugsweise werden der zweiten thermotransferierbaren Schicht außerdem Füllstoffe (Extender), wie z.B. Aluminiumsilicat, Aluminiumoxid, Silica, Talkum, Calciumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Kieselsäure, China-Clay, Titandioxid usw. beigemischt. Die Füllstoffe sorgen für eine Farbaufhellung (transparente Schichten) und gleichzeitig wird das "Klebeverhalten" des Bandes günstig beeinflusst.

[0025] Der zweiten thermotransferierbaren Schicht können vielfältige sonstige Zusätze einverleibt werden. Vorzugsweise enthält die Schicht der Thermotransferfarbe ein oder mehrere Harze eines Schmelzpunkts von 80 bis 150°C.

Geeignete Harze sind z.B. KW-Harze, Terpenphenolharze, modifizierte Kolophoniumharze, Cumaron-Indenharze, Mal-einatharze, Alkydharze, Phenolharze, Polyesterharze, Polyamidharze und/oder Phthalatharze. Hiervon sind KW-Harze und Polyterpenharze besonders bevorzugt. Das Verhältnis von wachsträglichem Polymer zu Harz in der Thermotransferfarbe beträgt vorzugsweise 70:30 bis 90:10 (Gew./Gew.).

[0026] Die Viskosität der zweiten thermotransferierbaren Schicht muß hinreichend niedrig sein, damit die Farbe rasch und punktgenau abgegeben werden kann. Sie weist vorzugsweise eine Viskosität von etwa 500 bis 3000 mPa.s, gemessen mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter bei 140°C auf. Insbesondere wird der Bereich von 600 bis 1500 mPa.s angestrebt.

[0027] Das in der zweiten thermotransferierbaren Schicht eingesetzte polymere Bindemittel ist amorph oder allenfalls teilkristallin und erfordert für den Schmelzvorgang wenig Energie. Nach dem Druckvorgang erfolgt die Trennung des Thermotransferbandes vom Akzeptor, solange die Schicht noch "flüssig" ist, d.h. im geschmolzenen bzw. erweichten Zustand vorliegt. Diese Tatsache ermöglicht den Einsatz von Polymerharzgebundenen Farben, die wiederum eine hohe Randschärfe, gute Auflösung und optische Dichte gewährleisten. Dies ist vor allem bei real-edge-Type Druckköpfen von Bedeutung. Die kunststoffgebundene Farbschicht garantiert eine gute Kratzfestigkeit der übertragenen Druck-symbole sowohl auf Papier als auch auf Kunststoffetiketten.

[0028] Die Stärken der thermotransferierbaren Schichten sind nicht kritisch. Vorzugsweise weist die erste thermotransferierbare Schicht eine Stärke von etwa 0,5 bis 4 µm, insbesondere etwa 1 bis 2 µm, auf. Die zweite thermotransferierbare Schicht ist vorzugsweise etwa 1 bis 5 µm, insbesondere etwa 1 bis 3 µm, dick.

[0029] Die Art des Trägers des erfindungsgemäßen Thermotransferbandes ist ebenfalls nicht kritisch. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Polyethylenterephthalatfolie (PETP) oder Kondensatorpapiere. Die Auswahlparameter sind möglichst hohe Zugdehnungswerte und thermische Stabilität bei geringen Foliendicken. Die PETP-Folien sind bis etwa 2,5 µm, Kondensatorpapier bis etwa 6 µm herunter erhältlich.

[0030] Eine vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Gedankens, insbesondere zur Erzielung eines vorteilhaften Drucks, beruht auf einer Einbeziehung der Lehre der EP-B-0 133 638. Danach wird auf der Rückseite des Trägers eine Schicht aus einem Wachs oder wachsartigem Material gebildet, insbesondere in einer Stärke von nicht mehr als 1 µm und ganz besonders bevorzugt in Form einer molekular ausgebildeten, bis 0,01 µm, das Beschichtungsmaterial besteht in diesem Fall vorzugsweise aus Paraffin, Silikon, Naturwachsen, insbesondere Carnaubawachs, Bienenwachs, Ozokerit und Paraffinwachs oder Synthetikwachsen, insbesondere Säurewachsen Esterwachsen, teilverseiften Esterwachsen und Polythylenwachsen Glykolen bzw. Polyglykolen und/oder Tensiden.

[0031] In Einzelfällen kann es von Vorteil sein, Additive einzuarbeiten, die die Eigenschaften des Bandes verbessern. Hierbei wird der Fachmann im Rahmen handwerklicher Erwägung dasjenige aussuchen, mit dem er einen gewünschten Effekt einstellen möchte.

[0032] Das erfindungsgemäße Thermotransferband läßt sich in vielfältiger Weise unter Anwendung üblicher Auftragsverfahren herstellen. Dies kann beispielsweise durch Aufsprühen oder Aufdrucken einer Lösung unter Dispersion, sei es mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel als Dispersions- oder Lösungsmittel, durch Auftragen aus der Schmelze, was insbesondere für die wachsgebundene erste thermotransferierbare Schicht gilt, oder auch durch Auftragen mittels einer Rakel in Form einer wäßrigen Suspension mit darin feinverteiltem aufzutragenden Material erfolgen. Zum Auftrag sowohl der Release- wie auch der Farb-Schicht haben sich Beschichtungsverfahren, wie Reverse-Roll und/oder Gravurbeschichtung, als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0033] Für die praktische Verwirklichung der vorliegenden Erfindung können folgende Rahmenbedingungen bzgl. der Auftragsmengen der einzelnen Schichten angegeben werden: Auf einem Trägerfilm, insbesondere Polyesterfilm einer Stärke von etwa 2 bis 8 µm, insbesondere einer Stärke von etwa 4 bis 5 µm, werden nacheinander aufgetragen: Beschichtungsmasse zur Ausbildung der ersten thermotransferierbaren Schicht 0,5 bis 4 g/m², vorzugsweise etwa 0,5 bis 2 g/m², und Beschichtungsmasse zur Ausbildung der zweiten thermotransferierbaren Schicht 1 bis 5 g/m², vorzugsweise etwa 1 bis 2 g/m². Gegebenenfalls wird auf der Rückseite des Trägers eine oben erwähnte Rückseitenbeschichtung einer Stärke von etwa 0,01 bis 0,2 g/m², insbesondere von etwa 0,05 bis 0,1 g/m² ausgebildet.

[0034] Das erfindungsgemäße Thermotransferband wird mit Vorteil in einem Drucker vom corner-edge-Type, insbesondere in Frankaturmaschinen, eingesetzt. Überraschend ist es dabei, daß beliebige Papiere, d.h. glatte als auch rauhe Papiere mit vorzüglicher Druckqualität verwendet werden können. Die Schicht der zweiten Thermotransferfarbe

scheint hierbei als "Topcoat" zu wirken, die Oberflächenunebenheiten des Papiers egalisiert.

[0035] Die Erfindung wird nun durch das folgende Beispiel näher veranschaulicht.

Beispiel

[0036] Das Material der folgenden Rezeptur I wird zur Bildung einer Dispersion in einem Lösungsmittelgemisch Toluol/Isopropylalkohol (Mischungsverhältnis: 85:20) in einer solchen Menge dispergiert, daß der Feststoffbestandteil etwa 12 Gew.-% beträgt. Die erste Thermotransferfarbe wird in Form dieser Dispersion in einer Schichtstärke von 2 µm (2g/m², bezogen auf Festsubstanz) durch Umkehrwalzenbeschichtung (reverse roll printing) auf einen üblichen Polyesterträger einer Stärke von 4,5 µm aufgetragen, und der flüssige Anteil der aufgetragenen Dispersion wird in einem üblichen Trockenkanal verdampft.

Zusammensetzung der <u>ersten thermotransferierbaren Schicht</u> (Rezeptur I):	
Carnaubawachs	60 Gew.-Teile
Paraffinwachs	10 Gew.-Teile
Polyesterharz (Dynapol S1420)	4 Gew.-Teile
Lumineszenzpigment (Dayglo Fire Orange)	26 Gew.-Teile
	<u>100 Gew.-Teile</u>

[0037] Die zweite thermotransferierbare Schicht der nachfolgenden Rezeptur II wird in entsprechender Weise auf die erste thermotransferierbare Schicht aufgetragen, wobei das Verhältnis Toluol/Isopropylalkohol im Lösungsmittelgemisch 30:70 beträgt.

Zusammensetzung der <u>zweiten thermotransferierbaren Schicht</u> (Rezeptur II):	
Paraffinwachs	15 Gew.-Teile
EVA 40-55 (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer)	50 Gew.-Teile
Zonatac 85 Lite (Terpenharz)	7 Gew.-Teile
Pigment (Permanent Lackred)	14 Gew.-Teile
Silicatfüllstoff (Transpafill)	14 Gew.-Teile
	<u>100 Gew.-Teile</u>

Patentansprüche

1. Thermotransferband mit einem Träger, einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten ersten thermotransferierbaren Schicht und einer auf der ersten thermotransferierbaren Schicht ausgebildeten zweiten thermotransferierbaren Schicht, wobei

(i) die erste thermotransferierbare Schicht ein Lumineszenzpigment, Wachs(e) eines Schmelzpunkts von etwa 70 bis 110°C und etwa 1 bis 22 Gew.-% eines polymeren Wachsplastifizierers einer Glasübergangstemperatur T_g von -30 bis +70°C enthält,

(ii) die zweite thermotransferierbare Schicht ein nicht-lumineszierendes Pigment, ein wachsverträgliches polymeres Bindemittel und etwa 5 bis 30 Gew.-% Wachs und/oder wachsähnliche Substanz enthält,

(iii) die zweite thermotransferierbare Schicht eine Schmelzenthalpie ΔH von etwa 10 bis 80 J/g aufweist und
(iv) sich im Remissionsspektrum des nicht-lumineszierenden Pigments im Wellenlängenbereich des vom Lumineszenzpigment emittierten Lichtes ein Remissionsmaximum oder eine Anstiegsflanke der Emission

befindet.

2. Thermotransferband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lumineszenzpigment ein Tageslicht-Fluoreszenz-Pigment und das nicht-lumineszierende Pigment ein Buntpigment ist.
3. Thermotransferband nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tageslicht-Fluoreszenz-Pigment im Wellenlängenbereich von Orange bis Rot emittiert und das Buntpigment ein Rotpigment ist.
4. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite thermotransferierbare Schicht eine Schmelzenthalpie ΔH von etwa 15 bis 50 J/g aufweist.
5. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste thermotransferierbare Schicht etwa 15 bis 40 Gew.-% lumineszierendes Pigment enthält.
6. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite thermotransferierbare Schicht etwa 10 bis 20 Gew.-% nicht-lumineszierendes Pigment enthält.
7. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite thermotransferierbare Schicht außerdem etwa 5 bis 40 Gew.-% Füllstoffe enthält.
8. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Wachsplastifizierer in der ersten thermotransferierbaren Schicht eine Glas temperatur von etwa -20 bis +10°C aufweist.
9. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs in der ersten thermotransferierbaren Schicht ein Esterwachs ist.
10. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste thermotransferierbare Schicht 4 bis 10 Gew.-% polymeren Wachsplastifizierer enthält.
11. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Wachsplastifizierer der ersten thermotransferierbaren Schicht ein Polyester und/oder Copolyesterharz ist.
12. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wachsverträgliche polymere Bindemittel in der zweiten thermotransferierbaren Schicht ein Ethylenvinylacetat-Copolymer, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, Polyamid und/oder Ionomerharz ist.
13. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wachsverträgliche polymere Bindemittel der zweiten thermotransferierbaren Schicht amorph oder allenfalls teilkristallin ist.
14. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite thermotransferierbare Schicht zusätzlich Harze in Form von Kohlenwasserstoffharzen oder Polyterpenharzen enthält.
15. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite thermotransferierbare Schicht eine Viskosität von etwa 500 bis 3000 mPa.s, insbesondere von etwa 600 bis 1500 mPa.s, gemessen bei 140°C mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter, aufweist.
16. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke der ersten thermotransferierbaren Schicht 0,5 bis 4 μm , insbesondere etwa 1 bis 2 μm , beträgt.
17. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke der zweiten thermotransferierbaren Schicht etwa 1 bis 5 μm , insbesondere etwa 1 bis 3 μm , beträgt.
18. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger eine Polyethylenterephthalatfolie ist.
19. Thermotransferband nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Rückseite des Trägers eine Schicht aus einem Wachs oder einem wachsartigen Material in einer Stärke von nicht mehr als

etwa 1 μm ausgebildet ist.

20. Verwendung des Thermotransferbandes nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche in Hochgeschwindigkeitsdruckern, insbesondere mit einem Druckkopf vom "corner-edge"-Typs.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 4543

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A, D	DE 12 22 725 B (FA. GÜNTHER WAGNER) * Ansprüche 1-3; Abbildungen 1,2 * * Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 3, Zeile 7 * * Beispiele 1,2 * ---	1-20	B41M5/38
A	GB 2 270 392 A (COLUMBIA RIBBON AND CARBON MANUFACTURING COMPANY LIMITED) 9. März 1994 * Seite 3, Zeile 14 - Seite 5, Zeile 3 * * Seite 7, Zeile 14 - Zeile 27 * * Ansprüche 1-3; Abbildungen 1-3 * ---	1-20	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 90 (M-803) '3438!, 2. März 1989 & JP 63 283986 A (RICOH COMPANY LIMITED), 21. November 1988 * Zusammenfassung * ---	1-20	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 90 (M-803) '3438!, 2. März 1989 & JP 63 281890 A (RICOH COMPANY LIMITED), 18. November 1988 * Zusammenfassung * ---	1-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B41M
P, A	EP 0 823 332 A (PELIKAN PRODUKTIONS AG) 11. Februar 1998 * Ansprüche 1-5; Beispiel 1 * * Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 16 * -----	1-20	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Januar 1999	Prüfer Bacon, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 4543

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-01-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1222725	B		KEINE	
GB 2270392	A	09-03-1994	KEINE	
EP 823332	A	11-02-1998	DE 19632111 C	12-02-1998
			CA 2212480 A	08-02-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82