

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 352 525 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.04.93**

51

Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41M 5/26**

21

Anmeldenummer: **89112424.0**

22

Anmeldetag: **07.07.89**

54

**Thermofarbband sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.**

30

Priorität: **27.07.88 DE 3825438**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**31.01.90 Patentblatt 90/05**

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**21.04.93 Patentblatt 93/16**

84

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

56

Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 228 065**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no.  
295 (M-626)(2742) 24 September 1987, JP-  
A-62 87391**

73

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

72

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

74

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

**EP 0 352 525 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 Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe, wobei sich zwischen dem Träger und der Schicht der Aufschmelzfarbe eine Trennschicht befindet, sowie ein zu dessen Herstellung besonders geeignetes Verfahren.

Thermofarbbänder sind seit längerem bekannt, sie weisen auf einem folienartigen Träger, beispielsweise aus Papier, einem Kunststoff oder dergleichen, eine Aufschmelzfarbe auf, insbesondere in Form einer kunststoff- und/oder wachsgebundenen Farbmittel- oder Rußschicht. Die Aufschmelzfarbe wird bei Thermofarbbändern mittels eines Wärmedruckkopfes geschmolzen und auf ein Aufzeichnungspapier bzw. ein Druckpapier übertragen. Thermische Drucker bzw. Wärmedruckköpfe, die für diesen Vorgang verwendet werden können, 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 damit in Kontakt stehende Papierblatt übertragen wird. Der benutzte Teil des Thermofarbbandes wird einer Spule zugeführt.

Das Thermofarbband kann verschiedene Aufschmelzfarben nebeneinander aufweisen. Mit der Kombination der Grundfarben Blau, Gelb und Rot lassen sich somit farbige Druckbilder herstellen. Gegenüber den üblichen Farbfotografien entfällt ein nachteiliges Entwickeln und Fixieren. Thermodrucker lassen sich mit großer Schreibgeschwindigkeit (ein DIN-A4-Blatt läßt sich 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 Einwirkung eines Wärmedruckkopfes, sondern durch Widerstandsbeheizung eines speziell ausgestalteten folienartigen Trägers aufgeprägt wird. Die Wärmezeugung erfolgt durch Fließen eines elektrischen Stromes, dazu muß die Aufschmelzfarbe und/oder deren Träger elektrisch leitende Materialien enthalten. Die Aufschmelzfarbe, die die eigentliche Funktionsschicht beim Druckvorgang darstellt, enthält darüber hinaus die bereits oben geschilderten Materialien. In

der Fachwelt spricht man von einem "ETR"-Material ("Electro Thermal Ribbon"). Ein entsprechendes Thermotransfer-Drucksystem wird beispielsweise in der US-PS 4 309 117 beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß sich beim Druckvorgang gelegentlich Schwierigkeiten des Ablöses der Aufschmelzfarbe an der beheizten Stelle von dem Trägermaterial einstellen. Um dieses Problem zu lösen, wurden im Stand der Technik verschiedene Vorschläge gemacht.

So regt die europäische Patentanmeldung 86 301 743 (Veröffentlichungs-Nr.: 0 194 860) an, zwischen einer kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe und deren Trägermaterial eine durch Wärmeeinwirkung schmelzbare "Release Layer" anzuordnen, die als Hauptbestandteil vorzugsweise ein Wachs enthält. Der Nachteil dieses Systems besteht darin, daß es nicht mit Vorteil für solche Thermofarbbänder einsetzbar ist, bei denen die Aufschmelzfarbe wachsgebunden ist.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Thermofarbband so weiterzubilden, daß ein leichtes und vollständiges Ablösen der Aufschmelzfarbe beim Druckvorgang unabhängig davon möglich ist, ob die Aufschmelzfarbe wachs- und/oder kunststoffgebunden ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Trennschicht in einem Bindemittel dispergierte wasserabspaltende Mittel enthält.

Wenn im Rahmen der Erfindung von Druckbedingungen gesprochen wird, dann bedeutet das, daß die Temperatur bei den Thermodruckbedingungen ausreichen muß, um zumindest einen Teil des in dem wasserabspaltenden Mittel enthaltenen bzw. gebundenen Wassers freizusetzen, damit die Trennschicht während des Druckvorgangs hydrophilen Charakter erlangt. Grundsätzlich kann dabei eine Temperatur von etwa 50 bis 400 °C diese wünschenswerten Effekte auslösen. Im Normalfall bewegt sich die Temperatur bei den Druckbedingungen im oberen Teil des vorstehend bezeichneten Temperaturbereichs.

Der gewichtsprozentuale Anteil des wasserabspaltenden Mittels in der Trennschicht ist für die Erfindung nicht von kritischer Bedeutung. Es kommt hier allein darauf an, daß eine vergleichsweise kleine Menge an Wasser während des Druckvorgangs freigesetzt wird, um der Trennschicht hierbei den wünschenswerten hydrophilen Charakter zu verleihen.

Um hier eine Richtlinie anzugeben, könnte man einen gewichtsprozentualen Bereich von vorzugsweise etwa 10 bis 80 in Betracht ziehen.

Als wasserabspaltende Mittel kommen vielfältige Verbindungen in Frage. Mit besonderem Vorteil werden kristallwasserhaltige organische und anorganische Verbindungen herangezogen, wie Alaune, Borax, Glaubersalz, Zeolithe, Zitronensäure

und/oder Oxalsäure, herangezogen. Hierunter haben sich die Verbindungen mit besonders hohem Kristallwassergehalt als vorteilhaft erwiesen, wie insbesondere Alaune, wie z. B. Aluminium, Eisen- und Chromalaune und Borax.

Bei der Wahl des Bindemittels bestehen auch weitgehende Freiheiten. Vorteilhafterweise werden wasserlösliche organische Bindemittel herangezogen, insbesondere Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Methylzellulose, wasserlösliche Stärke, wasserlösliche Stärkederivate, Kasein, Polyvinylalkohol und dergleichen.

Für den mit der Erfindung angestrebten Effekt ist die Stärke der Trennschicht ebenfalls nicht kritisch. Sie kann weiten Schwankungen unterliegen. Vorzugsweise beträgt sie etwa 0,1 bis 2 Mikrometer, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 Mikrometer. Im Hinblick auf die Aufwendungen und die Tatsache, daß mit dünnsten Schichten bereits der angestrebte Effekt erreicht wird, sollte jedoch innerhalb des oben bezeichneten Bereiches möglichst nahe dem Minimalwert gearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Thermofarbband läßt sich mit Vorteil wie folgt herstellen: Eines oder mehrere der oben bezeichneten Bindemittel werden zusammen mit dem wasserabspaltenden Mittel in eine wäßrige Lösung überführt. Dabei sollten vorzugsweise auf etwa 40 bis 60 Gewichtsteile wasserabspaltendes Mittel etwa 40 bis 60 Gewichtsteile Bindemittel entfallen. Der Auftrag erfolgt anhand einer üblichen Technologie, wie beispielsweise mittels einer Rakel.

Nach Abdampfen des Wassers aus der aufgetragenen Lösung bleibt die Trennschicht im Rahmen der oben bezeichneten Schichtstärke zurück. Das Abdampfen erfolgt vorzugsweise durch Überleiten warmer Luft einer Temperatur von etwa 80 bis 120 °C.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile sind darin zu sehen, daß sie bezüglich der Art der Aufschmelzfarbe, d. h. wachs-und/oder kunststoffgebunden, nicht mehr einschränkend ist, und daß sich die Aufschmelzfarbe beim Druckvorgang besonders leicht und vollständig ablöst. Im Ergebnis läuft dieser Effekt darauf hinaus, daß die Haftung zwischen der Trägerfolie und der Aufschmelzfarbe besonders stark beim Thermodruckvorgang herabgesetzt wird.

Technologisch könnte dieses dadurch erklärt werden, daß durch die Wärmeeinwirkung beim Druckvorgang nicht nur Wasser von dem wasserabspaltenden Mittel freigesetzt wird, sondern bei höheren Temperaturen, d. h. bei Temperaturen oberhalb 100 °C dieses in die Dampfphase überführt wird, so daß durch Dampfbildung ein verstärkter Trenneffekt durch Druckausübung erreicht wird.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand verschiedener Beispiele noch näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

5 Auf einen üblichen Träger aus einem Polyester einer Schichtstärke von etwa 6 Mikrometern wird mittels einer Rakel zur Ausbildung der Trennschicht ein Material gemäß folgender Rezeptur herangezogen: 0,5 Gewichtsteile Borax, 0,5 Gewichtsteile Polyvinylpyrrolidon, 3,0 Gewichtsteile Wasser und 1,0 Gewichtsteile Ethanol. Dieses Material wird in einer Trockenstärke von etwa 0,2 Mikrometern aufgetragen.

10 Das Abdampfen des Wassers erfolgt durch Überleiten heißer Luft einer Temperatur von etwa 110 °C. Abschließend wird die Aufschmelzfarbe anhand folgender Rezeptur in Form einer Schmelze einer Temperatur von etwa 105 °C mit einem Flexodruckwerk aufgebracht: 40 Gewichtsteile Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, 40 Gewichtsteile Paraffin und 20 Gewichtsteile Ruß. Die Aufschmelzfarbe hatte eine Stärke von etwa 4 Mikrometern. Dieses Thermofarbband zeigte beim Druckvorgang eine vollständige und leichte Ablösung der Aufschmelzfarbe an der Stelle des aufgeprägten Wärmesymbols.

#### Beispiel 2

25 Das Beispiel 1 wurde dahingehend abgeändert, daß folgende Rezeptur zur Ausbildung der Trennschicht herangezogen wurde: 0,5 Gewichtsteile Oxalsäure, 0,5 Gewichtsteile Polyvinylpyrrolidon, 3,0 Gewichtsteile Wasser und 1,0 Gewichtsteile Ethanol.

#### Patentansprüche

- 35 **1.** Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe, wobei sich zwischen der Oberfläche des Trägers und der Schicht der Aufschmelzfarbe eine Trennschicht befindet, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Trennschicht in einem Bindemittel dispergierte wasserabspaltende Mittel enthält.
- 40 **2.** Thermofarbband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht etwa 10 bis 80 Gew.-% wasserabspaltendes Mittel enthält.
- 45 **3.** Thermofarbband nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine Stärke von etwa 0,1 bis 2 Mikrometern beträgt.
- 50 **4.** Thermofarbband nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekenn-

zeichnet, daß das wasserabspaltende Mittel eine kristallwasserhaltige organische oder anorganische Verbindung ist.

5. Thermofarbband nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kristallwasserhaltige Verbindung ein Alaun, Borax, Glaubersalz, ein Zeolith, Zitronensäure und/oder Oxalsäure ist. 5
6. Thermofarbband nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das unter Thermodruckbedingungen wasserabspaltende Mittel in Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Methylzellulose, wasserlöslicher Stärke, Stärkederivate, Polyvinylalkohol und/oder Kasein dispergiert ist. 10 15
7. Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche des Trägers zur Ausbildung der Trennschicht eine bindemittelhaltige wäßrige Dispersion, die das wasserabspaltende Mittel gelöst oder dispergiert enthält, nach üblichen Technologien aufgetragen, der wäßrige Anteil bei erhöhter Temperatur abgedampft und anschließend nach üblichen Technologien die Schicht der Aufschmelzfarbe aufgebracht wird. 20 25

#### Claims

1. A thermal dye ribbon, especially a thermal carbon ribbon, with a usual carrier and a layer of hot-melt dye on one side of the carrier whereby a dividing layer is arranged between the surface of the carrier and the layer of hot-melt dye, characterised in that the dividing layer contains a water-separating agent dispersed in a binding agent. 30 35 40
2. A thermal dye ribbon according to Claim 1, characterised in that the dividing layer contains approximately 10 - 80 per cent by weight of water-separating agent. 45
3. A thermal dye ribbon according to Claim 1 or 2, characterised in that the dividing layer has a thickness of approximately 0.1 to 2 micrometres. 50
4. A thermal dye ribbon according to at least one of the above Claims, characterised in that the water-separating agent is an organic or inorganic compound containing water of crystallisation. 55
5. A thermal dye ribbon according to Claim 4, characterised in that the compound containing

the water of crystallisation is an alum, borax, Glauber's salt, a zeolite, citric acid and/or oxalic acid.

6. A thermal dye ribbon according to at least one of the above Claims, characterised in that the water separating agent - under thermoprinting conditions - is dispersed in polyvinylpyrrolidone, polyvinyl acetate, methyl cellulose, water-soluble starch, starch derivatives, polyvinyl alcohol and/or casein.
7. A method for the preparation of a thermal dye ribbon according to one of the above claims, characterised in that an aqueous dispersion containing a binding agent and containing the water-separating agent either in solution or in dispersed form, is applied, using standard procedures, to the surface of the carrier to form the dividing layer, the aqueous component is then evaporated at a higher temperature, and the layer of hot-melt dye is subsequently applied by standard procedures.

#### Revendications

1. Ruban-encreur thermique, en particulier ruban-carbone thermique, comportant un support usuel et une couche d'une encre fusible formée sur un coté du support, une couche de séparation se trouvant entre la surface du support et la couche d'encre fusible, caractérisé en ce que la couche de séparation contient des agents libérant de l'eau, dispersés dans un liant.
2. Ruban-encreur thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de séparation contient environ 10 à 80 % en poids d'agent libérant de l'eau.
3. Ruban-encreur thermique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche de séparation a une épaisseur d'environ 0,1 à 2 micromètres.
4. Ruban-encreur thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent libérant de l'eau est un composé organique ou minéral contenant de l'eau de cristallisation.
5. Ruban-encreur thermique selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé contenant de l'eau de cristallisation est un alun, le borax, le sel de Glauber, une zéolite, l'acide citrique et/ou l'acide oxalique.

6. Ruban-encreur thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent libérant de l'eau dans les conditions d'impression thermique est dispersé dans de la polyvinylpyrrolidone, un poly-(acétate de vinyle), la méthylcellulose, de l'amidon soluble dans l'eau, des dérivés d'amidon, du poly(alcool vinylique) et/ou de la caséine.
- 5
- 10
7. Procédé pour la fabrication d'un ruban-encreur thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour la formation de la couche de séparation, on applique sur la surface du support selon des techniques usuel les une dispersion aqueuse contenant un liant, qui contient l'agent libérant de l'eau, dissous ou dispersé, on élimine par évaporation à température élevée la fraction aqueuse, et on applique ensuite selon des techniques usuel les la couche de l'encre fusible.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 5