

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 206 036 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.01.92**      (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41M 5/26, B41J 31/00**
- (21) Anmeldenummer: **86107661.0**
- (22) Anmeldetag: **05.06.86**

(54) **Thermofarbband sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.**

(30) Priorität: **26.06.85 DE 3522801**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.12.86 Patentblatt 86/52**

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 133 638**  
**EP-A- 0 154 438**  
**EP-A- 0 198 505**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr.**  
**220 (E-341)(1943); 6. September 1985; JP - A -**  
**60 78777 (EPUSON K.K.) 04-05-1985**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr.**  
**250 (M-254)(1935), 8. November 1983; JP-**  
**A-58136475 (FUJI XEROX K.K.) 13.08.1983**

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

(72) Erfinder: **Mecke, Norbert, Dr.**  
**Schieferkamp 40 B**  
**W-3000 Hannover 91(DE)**  
Erfinder: **Weiss, Rüdiger, Dr.**  
**Hägerweg 9**  
**W-3000 Hannover 51(DE)**  
Erfinder: **Jung, Otto**  
**Stettiner Strasse 71**  
**W-3014 Laatzen 3(DE)**

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

**EP 0 206 036 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 einer Kunststoff-Folie als Träger und einer auf einer Seite der Kunststoff-Folie ausgebildeten Schicht aus einer kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe, sowie ein zur Herstellung dieses Thermofarbbandes besonders geeignetes Verfahren.

Thermofarbbänder weisen auf einem folienartigen Träger, z. B. aus Papier oder Kunststoff, eine Aufschmelzfarbe in Form einer wachsgebundenen Farb stoff- oder Rußschicht auf. Die Aufschmelzfarbe wird mittels eines Wärmedruckkopfes beim Druckvorgang geschmolzen und auf das Druckpapier übertragen. Geeignete thermische Drucker sind z. B. aus der DE-OS 3 224 445 bekannt. Im einzelnen kann dabei wie folgt vorgegangen werden:

Auf dem Wärmedruckkopf des Druckers befindet sich ein aus beheizten Punkten bestehendes und auf ein Papierblatt aufzudruckendes Symbol, z. B. ein Buchstabe. Der Wärmedruckkopf wird mittels einer Feder auf das Thermofarbband gepreßt, das hierdurch mit der zu beschreibenden Seite eines auf einer Druckwalze aufliegenden Papierblattes in Kontakt kommt. Das Thermofarbband wird beim Druckvorgang in dem Bereich des aufzudruckenden Symbols auf maximal etwa 400 °C beheizt. Das Symbol wird aufgeschmolzen und bleibt beim Ablösen des Thermofarbbandes auf dem Papierblatt haften. Der benutzte Teil des Thermofarbbandes wird fortlaufend einer Spule zugeführt.

Thermofarbbänder mit wachsgebundener Aufschmelzfarbe zeigen verschiedene Nachteile: So tritt bei der Handhabung häufig ein Verschmieren der Aufschmelzfarbe auf.

Ferner besteht stets das Erfordernis des Einsatzes relativ glatter zu bedruckender Papiersorten.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die bekannten Thermofarbbänder zu verbessern. Dabei hat es sich gezeigt, daß der Einsatz der wachsgebundenen Aufschmelzfarbe durch eine kunststoffgebundene Aufschmelzfarbe zwar die o. g. Probleme behebt, jedoch neue Nachteile, nämlich insbesondere mangelhafte Druckschärfe, auftreten. Die Erfindung löst diese Aufgabe dadurch, daß sich eine Wachsschicht auf der Schicht der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe befindet und die kunststoffgebundene Aufschmelzfarbe einen thermoplastischen Kunststoff eines Erweichungspunktes von 60 bis 140 °C enthält.

Es bestand ein dringendes Bedürfnis nach Schaffung eines neuen Thermofarbbandes, das die Vorteile eines Thermofarbbandes mit wachsgebundener Aufschmelzfarbe und eines solchen mit kunststoffgebundener Aufschmelzfarbe gleichzeitig

aufweist. Hierin liegt die Aufgabe der Erfindung.

Die ältere EP-A-154 438 beschreibt ein Thermocarbonband, bei dem sich eine Wachsschicht auf einer kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe (siehe Anspruch 1) befindet. Die ältere EP-A-198 505 befaßt sich mit einem ähnlichen Thermocarbonband, bei dem die Aufschmelzfarbe zweischichtig ist und sich auf dieser eine Wachsschicht befinden kann (siehe Anspruch 1 in Verbindung mit dem Beispiel 1). EP-A-154438 und EP-A-198505 gelten als Stand der Technik nach Art. 54(3)(4) EPÜ.

Das Wesen der Erfindung besteht also darin, daß sich auf einem Träger, z. B. in Form eines thermoplastischen Kunststoffs eines relativ hohen Erweichungspunktes, insbesondere oberhalb einer Temperatur von 190 °C, oder in Form von Papier oder dergleichen, eine Schicht einer kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe mit einer Beschichtung aus einem Wachs befindet.

Die kunststoffgebundene Aufschmelzfarbe des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes enthält einen thermoplastischen Kunststoff. Hierzu ist nicht jeder thermoplastische Kunststoff geeignet. Vielmehr spielt der Erweichungspunkt im Hinblick auf die sich beim Druckvorgang einstellenden Schmelzverhältnisse eine wesentliche Rolle.

In Abhängigkeit von dem jeweils eingesetzten thermoplastischen Kunststoff liegt der Erweichungspunkt regelmäßig zwischen 60 und 140 °C, vorzugsweise zwischen 70 und 120 °C und insbesondere zwischen 70 und 90 °C. Der im Einzelfall jeweils optimale Erweichungspunkt hängt, wie bereits gesagt, von der Art des eingesetzten thermoplastischen Materials ab. Vorteilhafte thermoplastische Stoffe sind insbesondere Polystyrol, Polyamid, Polyvinylacetat, Äthylen/Vinylacetat-Copolymerisat, Polymethacrylate und/oder Polyacrylate.

Den thermoplastischen Materialien der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe können vielfältige Zusätze einverleibt werden, wie z. B. geeignete Weichmacher, Netzmittel, Entschäumer (z. B. auf der Basis von Phosphorsäureestern, wie Etingal L), Füllstoffe und Klebrigmacher, wie insbesondere Terpenphenolharze, Glyzerinharzester und Kohlenwasserstoffharze (wie z. B. Ehatex KA 300 und Ehatex KA 12-2). Die Einfärbung kann durch beliebige Farbmittel erfolgen. Es kann sich um Pigmente, wie Ruß, aber auch um lösungsmittel- und/oder bindemittellösliche Farbstoffe, wie das Handelsprodukt Baso print sowie verschiedene Azofarbstoffe (z. B. Ceres- und Sudan-Farbstoffe), handeln. Ruß gilt im Rahmen der Erfindung als besonders geeignet.

Erfindungswesentliches Merkmal ist des weiteren die bereits genannte Wachsschicht als obere Beschichtung der wachsgebundenen Aufschmelzfarbe. Wenn im Rahmen der Erfindung von "Wachs" gesprochen wird, so soll das im weitesten

Sinne verstanden werden. Ein derartiges Material soll in der Regel folgende Eigenschaften haben: Bei 20 °C nicht knetbar, fest bis brüchighart, grob- bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig; über 40 °C ohne Zersetzung schmelzbar, allerdings schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrig-viskos und nicht fadenziehend. Als besonders geeignet haben sich hierfür erwiesen: Paraffine, Silikone, Naturwachs, insbesondere Carnaubawachs, Bienenwachs, Ozokerit und Paraffinwachs, Synthetikwachs, insbesondere Säurewachse, Esterwachse, teilverseifte Esterwachse und Polyäthylenwachse.

Diese Auflistung ist, wie dem Fachmann erkennbar, nicht erschöpfend.

Die Wachsschicht sollte im allgemeinen eine Stärke von etwa 0,5 bis 7 Mikrometer haben, wobei der Bereich von 1 bis 3 Mikrometer bevorzugt ist. Die Schicht der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe hat eine entsprechende Stärke, wobei auch hier der Wert von 1 bis 3 Mikrometer als bevorzugt gilt. Grundsätzlich ist je doch die Stärke der beiden genannten Schichten für den angestrebten Effekt nicht kritisch. Wichtig ist, daß der Thermodruckkopf genügend Wärme übertragen kann, um beim Druckvorgang die gewünschten Schmelzvorgänge ablaufen zu lassen.

Das oben beschriebene erfindungsgemäße Thermofarbband läßt sich in vielfältiger Weise unter Anwendung üblicher Auftragsverfahren herstellen. Das kann durch Aufsprühen oder Aufdrucken einer Dispersion, sei es mit Wasser oder mit einem organischen Lösungsmittel als Dispersions- bzw. Lösungsmittel, durch Auftragen aus der Schmelze, was insbesondere für die Wachsschicht gilt, oder auch durch normales Auftragen mittels einer Rakel in Form einer wäßrigen Suspension mit darin fein verteiltem auf zutragendem Material mit einerseits dem Wachsmaterial und andererseits dem thermoplastischen Material und mit den genannten anderen Bestandteilen erfolgen. Bezüglich des Umweltschutzgesichtspunktes hat sich folgendes Vorgehen als besonders vorteilhaft erwiesen:

Zunächst wird in dünner Schicht eine wäßrige Suspension auf den Träger aufgetragen, die bei Abdampfen des Wassers die Schicht der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe entstehen läßt, die neben dem thermoplastischen Kunststoff das Farbmittel und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe der oben beschriebenen Art enthält.

Nach der Ausbildung dieser Schicht schließt sich das Auftragen einer wäßrigen Suspension feinteiligen Wachsmaterials an, wobei das Wasser in üblicher Weise nach dem Auftrag dieses Materials abgedampft wird. Der gebildete doppelschichtige Belag erfüllt sämtliche Anforderungen, die an eine Aufschmelzfarbe gerichtet werden. Dies gilt selbstverständlich auch unabhängig von der Art der Her-

stellung, d. h. auch für ein in anderer Weise hergestelltes erfindungsgemäßes Thermofarbband. In jedem Fall wird nicht nur das eingangs angesprochene Problem des Verschmierens üblicher wachsgebundener Aufschmelzfarben behoben, sondern es stellt sich der Vorteil einer verbesserten Druckschärfe beim Druckvorgang ein.

Worauf der besonders vorteilhaft günstige Druck mit dem erfindungsgemäßen Thermofarbband zurückgeht, ist noch nicht eingehend geklärt. Folgende Erklärung wäre denkbar: Die obere Wachsschicht des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes könnte als Affinitätsvermittler zwischen dem Kunststoff der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe und dem zu bedruckenden Papier wirken. Das bedeutet, daß das Wachs unter den Bedingungen des Thermodrucks eine stärkere Affinität zum Papier als die kunststoffgebundene Aufschmelzfarbe hat. Dies gilt dann auch für normale Verhältnisse. Das zeigt sich darin, daß ein Fehldruck beispielsweise mittels eines üblichen Radiergummis ohne weiteres fortradiert werden kann, wobei die farblose Wachsschicht auf dem Papier zurückbleibt. Anschließend kann erneut ohne Beeinträchtigung neu aufgeschrieben werden. Daneben gibt es selbstverständlich andere Möglichkeiten, einen Fehldruck zu beheben. Das kann beispielsweise durch das Aufdrucken eines klebenden Korrekturbandes geschehen, wobei die Klebfähigkeit bei der Thermodrucktemperatur einsetzt. Hier würde man von einem "Lift-off-System" sprechen.

Als besonderer Vorteil zeigt sich bei dem erfindungsgemäßen Thermofarbband, daß es keinen Einschränkungen bezüglich des zu beschreibenden Papiers unterliegt. So lassen sich relativ raue Papiere einwandfrei mit vorzüglicher Druckschärfe bedrucken. Besonders günstige Ergebnisse werden dann erreicht, wenn das Wachsmaterial und das thermoplastische Material bei der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe durch Vorversuche im Hinblick auf eine Optimierung abgestimmt werden. Diese Versuche sind rein handwerklich und mit geringem Arbeitsaufwand durchzuführen.

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

#### Beispiel:

Es wird eine Kunststoff-Folie in Form einer 6 Mikrometer starken Polyäthylenterephthalat-Folie (Erweichungspunkt etwa 260 °C) auf einer Seite mit einer wäßrigen Dispersion folgender Zusammensetzung beschichtet:

60 Gewichtsteile einer 35%igen wäßrigen Ethylvinylacetat-Dispersion (Ehatex 5601)

10 Gewichtsteile einer 50%igen wäßrigen Dispersion eines Therphenolharzes (Ehatex KA 300)

10 Gewichtsteile Rußdispersion (15%ig in

Wasser mit 6 % Netzmittel, anionenaktiv) (Derussol A)

19,9 Gewichtsteile Wasser

0,1 Gewichtsteil Netzmittel (nicht-ionisches Fluortensid/Fluorat FC-430/3 M)

Das Auftragen erfolgt mittels einer Rakel in einer Stärke von 2 Mikrometer. Anschließend wird das Wasser durch Überleiten eines Luftstroms einer Temperatur von 70 °C abgedampft. Es schließt sich darauf das Auftragen einer wäßrigen Wachsdispersion folgender Zusammensetzung an:

32 Gewichtsteile Esterwachs (Montanesterwachs/LG-Wachs)

8 Gewichtsteile Fettalkoholethoxylat (Emulan OSN)

60 Gewichtsteile Wasser

Der Auftrag der wäßrigen Wachsdispersion erfolgt ebenfalls mittels einer Rakel. Die aufgetragene Schicht ist etwa 2 Mikrometer stark. Es folgt wiederum ein Abdampfen des Wassers in der oben beschriebenen Weise.

Das hergestellte Thermofarbband wird nun für den späteren Gebrauch zugeschnitten und auf eine Spule gerollt. Beim Schneiden zeigt sich nicht das bei bekannten Thermofarbbändern auftretende Verschmieren. Mit dem erfindungsgemäßen Thermofarbband werden vorzügliche Drucke erzielt.

#### Patentansprüche

1. Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einer Kunststoff-Folie als Träger und einer auf einer Seite der Kunststoff-Folie ausgebildeten Schicht aus einer kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe, dadurch **gekennzeichnet**, daß sich eine Wachsschicht auf der Schicht der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe befindet und die kunststoffgebundene Aufschmelzfarbe einen thermoplastischen Kunststoff eines Erweichungspunktes von 60 bis 140 °C enthält.
2. Thermofarbband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachsschicht 0,5 bis 3 Mikrometer stark ist.
3. Thermofarbband nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachsschicht aus Paraffinen, Silikonen, Naturwachsen, insbesondere Carnaubawachs, Bienenwachs, Ozokerit und/oder Synthetikwachsen, insbesondere Säurewachsen, Esterwachsen, teilverseiften Esterwachsen und/oder Polyethylenwachsen, besteht.
4. Thermofarbband nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoff-Folie aus einem thermoplastischen

Material eines Erweichungspunktes von mehr als 190 °C besteht.

5. Thermofarbband nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material ein Polyester ist.
6. Thermofarbband nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material der kunststoffgebundenen Aufschmelzfarbe in Form von Polystyrol, Polyamid, Polyvinylacetat, Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat, Polymethacrylat und/oder Polyacrylat vorliegt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Thermofarbbandes nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß die kunststoffgebundene Aufschmelzfarbe in Form einer wäßrigen Suspension auf den Träger aufgetragen, darauf das Wasser abgedampft und die Wachsschicht anschließend durch Auftragen einer entsprechenden wäßrigen Suspension und Abdampfen des Wassers aus gebildet wird.

#### Claims

1. A thermal printing ribbon, more particularly a thermal carbon ribbon, comprising a plastics foil carrier and a layer of a plastics-bonded fusible dye formed on one side of the plastics foil, characterised in that a wax layer is disposed on the layer of plastics-bonded fusible dye and the plastics-bonded fusible dye contains a thermoplastic having a softening point between 60 and 140 °C.
2. A thermal printing ribbon according to claim 1, characterised in that the wax layer is 0.5 to 3 microns thick.
3. A thermal printing ribbon according to claim 1 or 2, characterised in that the wax layer consists of paraffins, silicones, natural waxes, more particularly Carnauba wax, beeswax, ozokerite and/or synthetic waxes, more particularly acid waxes, ester waxes, partly saponified ester waxes and/or polyethylene.
4. A thermal printing ribbon according to any of claims 1 to 3, characterised in that the plastics foil is made of a thermoplastic having a softening point above 190 °C.
5. A thermal printing ribbon according to claim 4, characterised in that the thermoplastic is a polyester.

6. A thermal printing ribbon according to any of claims 1 to 5, characterised in that the thermoplastic in the plastics-bonded fusible dye is in the form of polystyrene, polyamide, polyvinyl acetate, ethylene-and-vinyl acetate copolymer, polymethacrylate and/or polyacrylate. 5
7. A method of producing a thermal printing ribbon according to any of claim 1 to 6, characterised in that the plastics-bonded fusible dye is applied in the form of an aqueous suspension on to the carrier, the water is evaporated and the wax layer is then formed by applying a suitable aqueous suspension and evaporating the water. 10 15

liée à la matière plastique se présente sous la forme de polystyrène, de polyamide, d'acétate de polyvinyle, de copolymérisat Ethylène/Acétate de vinyle, de polyméthacrylate et/ou de polyacrylate.

7. Procédé pour l'obtention d'un ruban de couleur thermique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couleur fondue liée à la matière plastique est appliquée sous la forme d'une suspension aqueuse sur le support, ensuite l'eau est évaporée et qu'ensuite la couche de cire est formée par application d'une suspension aqueuse correspondante et évaporation de l'eau.

### Revendications

1. Ruban de couleur thermique en particulier ruban de carbone thermique, ayant une feuille de matière plastique comme support et une couche formée sur une face de la feuille de matière plastique en une couleur fondue liée à la matière plastique caractérisé en ce qu'une couche de cire se trouve sur la couche de la couleur fondue liée à la matière plastique et que la couleur fondue liée à la matière plastique contient une matière plastique thermoplastique ayant un point de ramollissement de 60 à 140 °C. 20 25 30
2. Ruban de couleur thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de cire a une épaisseur de 0,5 à  $3 \times 10^{-6}$  m. 35
3. Ruban de couleur thermique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche de cire se compose de paraffine, silicone, cires naturelles, en particulier la cire de Carnauba, la cire d'abeilles, l'ozokérite et/ou de cires synthétiques en particulier des cires acides, des cires estérifiées, de cires estérifiées partiellement saponifiées et/ou de cires de polyéthylène. 40 45
4. Ruban de couleur thermique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la feuille de matière plastique se compose d'un matériau thermoplastique ayant un point de ramollissement de plus de 190 °C. 50
5. Ruban de couleur thermique selon la revendication 4, caractérisé en ce que le matériau thermoplastique est un polyester. 55
6. Ruban de couleur thermique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau thermoplastique de la couleur fondue