



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 037 370**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
10.09.86

(51) Int. Cl.⁴ : **B 41 M 5/12**

(21) Anmeldenummer : **81730040.3**

(22) Anmeldetag : **21.03.81**

(54) **Trägerloses Carbonmaterial.**

(30) Priorität : **21.03.80 DE 3010859**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
07.10.81 Patentblatt 81/40

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **10.09.86 Patentblatt 86/37**

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

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 810 608
DE-A- 1 921 995
DE-B- 1 070 918
FR-A- 2 021 920
FR-A- 2 190 063
GB-A- 1 218 031

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

(72) Erfinder : **Kohle, Ulrich**
Tiefenauweg 17
D-3167 Burgdorf (DE)
Erfinder : **Paffhausen, Hans**
Friedenstrasse 12
D-3000 Hannover (DE)

(74) Vertreter : **Eikenberg & Brümmerstedt Patentanwälte**
Schackstrasse 1
D-3000 Hannover 1 (DE)

EP 0 037 370 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 trägerloses Carbonmaterial mit einer Farbschicht, bei der die Farbanteile in einer aus Kunstharz bestehenden Bindemittelschicht dispergiert sind, und mit einer die Farbschicht rückseitig abdeckenden Kunstharz-Deckschicht.

Derartige Carbonmaterialien dienen in Schreib- und Druckwerken zur Schrifterzeugung, z. B. als
 5 Schreibbänder in Schreibmaschinen oder als sog. Drucktücher (das sind breitbahnige Bänder) in Schnelldruckern. Sie sind, bedingt durch den Aufbau der Farbschicht, mehrfach überschreibbar.

Bei den herkömmlichen Carbonmaterialien ist die Farbschicht auf einem Träger aus Papier, Folie oder Gewebe aufgebracht. Das hat sich in der Praxis für nicht allzu hohe Ansprüche an die Schriftqualität auch durchaus bewährt. Ausgeprägt gute Schriftqualitäten können mit diesen herkömmlichen
 10 Carbonmaterialien jedoch nicht erzeugt werden, weil sie sich im Augenblick des Anschlags nicht gut genug an die anschlagende Type anschmiegen und dadurch keinen konturenscharfen Typenabdruck ergeben. Außerdem begrenzt ihre verhältnismäßig große Dicke auch die nutzbare Bandlänge, die in einer vorgegebenen Spule oder Kassette untergebracht werden kann.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, ein trägerloses Carbonmaterial zu entwickeln, welches dünner
 15 und typenschmiegsamer ist und dadurch die Nachteile der herkömmlichen Carbonmaterialien beseitigt. Die in der DE-PS 1 213 438 beschriebene Möglichkeit, vollständig auf einen Träger zu verzichten und das Material nur aus einer Farbschicht allein herzustellen, hat sich jedoch nicht als praktikabel erwiesen, weil es nicht gelingt, der Farbschicht eine ausreichende Reißfestigkeit zu geben. Außerdem kann bei einem
 20 nur aus einer Farbschicht bestehenden Material die Farbe auch leicht auf der Typenseite austreten, was unerwünscht ist. Deshalb sieht die genannte Schrift auch vor, auf der Rückseite der Farbschicht des trägerlosen Materials noch eine zusätzliche dünne Kunstharz-Deckschicht aufzubringen. Dafür sind zwei Alternativen angegeben, nämlich zum einen ein Kunstharz, das in Lösung auf die fertig ausgebildete Farbschicht aufgebracht und anschließend getrocknet wird, und zum anderen eine separate Kunstharz-Folie, die nachträglich auf die fertig ausgebildete Farbschicht aufkaschiert wird.

25 Durch eine nachträglich aufkaschierte Folie, die bei der DE-PS 1 213 438 aus Polyäthylen besteht, wird auch dann, wenn sie nur eine geringe Dicke hat, im Prinzip wieder ein mit einem Träger versehenes Carbonmaterial gebildet, mit allen dessen Nachteilen. Polyäthylen ist zwar ausreichend fest, besitzt andererseits aber keine gute Typenschmiegsamkeit und ist außerdem auch nicht rückstellfähig genug, d. h. verformt sich beim Anschlag überwiegend plastisch und nicht elastisch. Ähnliche Nachteile weisen
 30 auch andere Folienmaterialien auf.

Aber auch mit einer in Lösung aufgetragenen Kunstharz-Deckschicht ist das gesteckte Ziel bislang nur unvollkommen erreicht worden. Gemäß der DE-PS 1 213 438 besteht diese Deckschicht aus dem gleichen Kunstharz, aus dem auch das Bindemittel der Farbschicht besteht, und zwar vorzugsweise aus
 35 Polyamid. Mit einer solchen Deckschicht ist zwar eine gute Typenschmiegsamkeit, aber dagegen keine ausreichende Festigkeit erreichbar, es sei denn, die Schichtdicke der Deckschicht wird so groß gewählt, daß sie sich der Schichtdicke üblicher Träger annähert und dann wieder die Nachteile der herkömmlichen Materialien annimmt. Aus diesem Grunde konnte ein trägerloses Carbonmaterial, das mit einer in Lösung aufgetragenen Deckschicht versehen ist, bislang nur in Schreibmaschinen-Kassetten, bei denen das Band nur einmal in einer Richtung (mit überlappenden Anschlagbereichen) durchläuft, zum Einsatz
 40 gebracht werden, nicht aber in anderen Schreibsystemen, bei denen ein Band oder Drucktuch mehrfach hin und zurück transportiert wird und einer sehr viel höheren mechanischen Beanspruchung unterliegt.

Aus der FR-A 2 021 920 ist es bekannt, zur Herstellung eines Carbonmaterials zunächst eine dünne Trägerschicht zu bilden und darauf die Farbschicht aufzubringen, die eine Kunstharz-Bindemittelschicht mit darin dispergierten Farbanteilen ist. Die Trägerschicht wird in Form einer Kunstharz-Lösung auf einen
 45 Hilfsträger aufgebracht und anschließend physikalisch getrocknet. Das Kunstharz der Trägerschicht kann mit dem Kunstharz der Bindemittelschicht gleich sein, es kann sich aber auch um unterschiedliche Kunstharze handeln. Neben anderen Harzen wird für das Kunstharz der Trägerschicht auch ein lösungsmittel-lösliches, nicht-reaktives Polyurethanharz vorgeschlagen, das ggfs. noch mit Zusätzen wie Magnetmaterial, Lichtreflexionsmaterial, Lichtabsorptionsmaterial, Lumineszenzmaterial, Farbpigment-
 50 material oder Leitfähigkeitsmaterial versehen sein kann.

Ein etwas anderes Herstellungsverfahren für Carbonmaterial ist aus der DE-A 1 921 955 bekannt geworden. Dort wird von einer in Lösung auf einen Hilfsträger aufgetragenen und physikalisch getrockneten Kunstharz-Trägerschicht ausgegangen, in die anschließend einseitig ein Füllmaterial eingebettet wird, welches danach mit dem Farbmaterial imprägniert wird. Neben anderen Harzen kommt
 55 auch hier für das Kunstharz der Trägerschicht ein lösungsmittel-lösliches, nicht-reaktives Polyurethanharz in Betracht.

Lösungsmittel-lösliche, nicht-reaktive Polyurethanharze, die in verschiedenen Typen im Handel angeboten werden, stellen eine spezielle Stoffgruppe dar. Sie sind vollständig ausreagiert, weisen aber gegenüber einem üblichen ausreagierten Polyurethanharz, das dreidimensional vernetzt und in Lösungsmittel unlöslich ist, eine überwiegend unvernetzte lineare Struktur auf, ggfs. mit verzweigten Seitenketten, und besitzen in der Regel auch ein geringeres Molekulargewicht. Sie können aus aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen abgeleitet sein.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß bei einem trägerlosen Carbonmaterial die Kunstharz-Auswahl für die Deckschicht ein entscheidendes Kriterium für die Brauchbarkeit des Carbonmaterials darstellt, und daß mit einem lösungsmittellöslichen, nicht-reaktiven Polyurethanharz, welches in Lösung aufgebracht und anschließend physikalisch getrocknet ist, ein Kunstharz zur Verfügung steht, das eine gute Typenschmiegsamkeit (infolge guter Werte für die Zugdehnung und die Elastizität) mit einer guten Festigkeit in sich vereinigt. Überdies geht es auch einen hervorragenden Verbund mit einer ein anderes Kunstharz-Bindemittel, z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat oder Polyamid enthaltenden Farbschicht ein.

Da jedoch die Anforderungen, die an ein trägerloses Carbonmaterial gestellt werden, bei den verschiedenen Schreib- und Druckwerken unterschiedlich sind, ist es wünschenswert, die Eigenschaften des Carbonmaterials optimal an den vorgesehenen Einsatzbereich (also z. B. als Drucktuch, als Schreibband auf Spulen oder als Kattetten-Band) anzupassen. Dabei ist es aus den schon eingangs geschilderten Gründen unzweckmäßig, eine Erhöhung beispielsweise der Festigkeit durch Vergrößerung der Schichtdicke der Deckschicht zu bewirken. Vielmehr soll die Schichtdicke der Deckschicht in jedem Fall so gering wie möglich sein.

Dementsprechend soll mit der Erfindung ein trägerloses Carbonmaterial mit einer in Lösung aufgetragenen rückseitigen Deckschicht aus lösungsmittel-löslichem, nicht reaktivem Polyurethanharz dahingehend verbessert werden, daß es sowohl eine gute Typenschmiegsamkeit als auch eine gute Festigkeit besitzt und universell in allen Schreib- und Druckwerken eingesetzt werden kann.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Deckschicht durch Zusatz einer geringen Menge eines Polyisocyanats zur Deckschicht-Lösung modifiziert ist, das sich von der Isocyanursäure ableitet, indem deren drei H-Atome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, die ihrerseits freie NCO-Gruppen tragen und die mit reaktiven OH-Gruppen zu einem hochfesten Polyurethanharz reagieren, das dreidimensional vernetzt ist. Diese Polyisocyanate sind in reinem Zustand sehr spröde. Sie werden nachfolgend kurz als NCO-Isocyanurate bezeichnet.

Im Rahmen der Erfindung wird dieses NCO-Isocyanurat der das lösungsmittel-lösliche, nicht-reaktive Polyurethanharz enthaltenden Lösung zugesetzt. Mit dem Polyurethanharz kann es dabei nicht mehr reagieren (da dieses keine NCO-reaktiven OH-Gruppen mehr enthält), aber es reagiert z. B. mit Wasser aus der Luft oder dem Lösungsmittel zu einem dreidimensionalen Polyurethan-Netzwerk, das die Schicht aus dem lösungsmittellöslichen, nicht-reaktiven Polyurethanharz durchdringt und damit zusätzlich verfestigt, ohne daß eine Erhöhung der Schichtstärke erforderlich ist.

Mit steigendem Zusatz an NCO-Isocyanurat ergibt sich eine zunehmende Belastbarkeit des Carbonmaterials gegenüber den im Gebrauch auftretenden Kräften, insbesondere Zugspannungen, zugleich aber auch eine etwas abnehmende Elastizität der Deckschicht. Diese Erscheinung kann durch Weichmacher-Zugaben ausgeglichen werden, wobei als Weichmacher vorzugsweise Stoffe aus der Gruppe der Phthalsäureester infrage kommen. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß eine derartige Weichmacher-Zugabe die Elastizität günstig im Sinne einer besseren Typenschmiegsamkeit beeinflusst, ohne sich negativ auf die Zugbelastbarkeit oder auf die Farbschicht hinsichtlich deren Intensität, Ergiebigkeit oder Alterungsstabilität auszuwirken. Damit gelingt es im Ergebnis, bei gleichbleibender Schichtstärke der Deckschicht deren Typenschmiegsamkeit und deren Festigkeit weitgehend unabhängig voneinander einzustellen.

Nachfolgend wird die Erfindung in Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Bei allen Ausführungsbeispielen wurde ein Material zugrundegelegt, das sich aus einer 18 µm dicken Farbschicht und einer 15 µm dicken Deckschicht zusammensetzte. Zur Herstellung dieses Materials wurde zunächst die Deckschicht-Lösung auf einen Hilfsträger (Folie oder abhäsiv ausgerüstetes Papier) aufgebracht und physikalisch getrocknet. Auf die völlig trockene Deckschicht wurde dann die Farbschicht-Lösung aufgetragen und ebenfalls physikalisch getrocknet. Vorzugsweise kam dabei für die Deckschicht und die Farbschicht das gleiche Lösungsmittel zum Einsatz.

Nach dem Trocknen der Farbschicht konnte das Carbonmaterial vom Hilfsträger abgezogen und auf die gewünschte Breite geschnitten werden. Dabei war es unerheblich, ob Abziehen und Schneiden des Materials in einem Arbeitsgang erfolgte oder ob zwischen Abziehen und Schneiden des Materials zunächst noch eine Jumborolle gewickelt wurde, beide Wege waren von der Beanspruchbarkeit des Bandes her gleichermaßen gut gangbar. Auf keinen Fall war es (im Gegensatz zum Material gemäß der eingangs diskutierten DE-PS 12 13 438) erforderlich, das Material auf dem Hilfsträger zu zerschneiden, so daß der Hilfsträger zur Wiederverwendung kommen konnte.

Die Rezeptur der Farbschicht war in allen Beispielen gleich, und zwar wie folgt:

Triolein	14,1 Gewichtsteile
Reflexblau	2,1 Gewichtsteile
Netzmittel	1,1 Gewichtsteile
Ruß	7,0 Gewichtsteile
Toluol	21,6 Gewichtsteile
Bindemittel-Lösung	45,3 Gewichtsteile
Kieselgur	8,8 Gewichtsteile

Es handelte sich hierbei um eine übliche Rezeptur, bei der sich nach dem Trocknen ein mikrozellulärer offenporiger Bindemittel-Schwamm ergibt, dessen Poren mit dem öligen Farbanteil gefüllt sind. Die Bindemittel-Lösung war eine 25 %ige Lösung von Polyvinylchloridacetat-Copolymer in Methyläthylketon.

- 5 Bei der Deckschicht wurden sowohl die « Grundrezeptur » (also eine unmodifizierte Polyurethanharz-Lösung) als auch modifizierte Rezepturen gemäß den folgenden Beispielen eingesetzt :

Beispiel 1

- 10 Grundrezeptur der Deckschicht-Lösung :

20,0 Gewichtsteile PUR-Harz
80,0 Gewichtsteile Methyläthylketon

- 15 Das PUR-Harz war dabei in diesem und in allen folgenden Beispielen ein lösliches nicht-reaktives aromatisches lineares Polyurethan der Firma Bayer AG, Leverkusen, mit der Handelsbezeichnung « Desmolac 2100 ».

Ein mit dieser Grundrezeptur der Deckschicht hergestelltes und für viele Einsatzbereiche geeignetes Schreibband hatte folgende Eigenschaften :

- 20
- | | |
|-------------|-----------|
| Streckkraft | 2,5 N |
| Reißdehnung | 170-230 % |

- 25 Die Streckkraft ist gleich der Kraft, die vom Band ohne Formveränderung aufgenommen wird, und damit ein Maß für die Festigkeit, während die Reißdehnung ein Maß für die Elastizität des Bandes ist.

Beispiel 2

Modifizierte Rezeptur der Deckschicht-Lösung :

- 30
- 99,0 Gewichtsteile PUR-Harz-Lösung gemäß Beispiel 1
1,0 Gewichtsteile NCO-Isocyanurat

- 35 Als NCO-Isocyanurat kam dabei und in allen folgenden Beispielen das von der Bayer AG, Leverkusen, unter der Bezeichnung « Haftvermittler 2005 » gelieferte Produkt zur Anwendung.

Ein mit einer derartig modifizierten Deckschicht hergestelltes Schreibband hatte folgende Eigenschaften :

- 40
- | | |
|-------------|-----------|
| Streckkraft | 3,4 N |
| Reißdehnung | 110-160 % |

Durch die Modifikation hat sich also gegenüber der Grundrezeptur die Streckkraft erhöht, die Reißdehnung hingegen etwas erniedrigt, ohne jedoch unerwünscht niedrige Werte angenommen zu haben.

- 45
- Beispiel 3**

Abwandlung der Rezeptur der Deckschicht-Lösung gemäß Beispiel 2 :

- 50
- 97,0 Gewichtsteile PUR-Harz-Lösung gemäß Beispiel 1
3,0 Gewichtsteile NCO-Isocyanurat

Ein mit dieser etwas stärker modifizierten Rezeptur hergestelltes Schreibband hatte folgende Eigenschaften :

- 55
- | | |
|-------------|---------|
| Streckkraft | 5,2 N |
| Reißdehnung | 30-50 % |

- 60 Die Streckkraft hat sich als Folge der stärkeren Modifikation gegenüber dem Beispiel 2 noch weiter erhöht, aber zugleich ist die Reißdehnung auf verhältnismäßig geringe Werte abgefallen, die für manche Einsatzbereiche unerwünscht niedrig sind.

Beispiel 4

- 65 Abwandlung der Rezeptur der Deckschicht-Lösung gemäß Beispiel 3 :

96,0 Gewichtsteile PUR-Harz-Lösung gemäß Beispiel 1
3,0 Gewichtsteile NCO-Isocyanurat
1,0 Gewichtsteile Palatinol O

- 5 Palatinol O ist ein Weichmacher aus der Gruppe der Phthalsäureester.
Ein mit dieser weichgemachten Deckschicht hergestelltes Schreibband hatte folgende Eigenschaften :

	Streckkraft	4,0 N
10	Reißdehnung	70-90 %

Durch den Weichmacher ist somit die Reißdehnung des Bandes gegenüber dem Beispiel 3 wieder verbessert und auf ausreichende Werte gebracht worden, und zugleich ist eine gegenüber der geringeren Modifikation gemäß Beispiel 2 erhöhte Streckkraft vorhanden.

15

Patentansprüche

1. Trägerloses Carbonmaterial mit einer Farbschicht, bei der die Farbanteile in einer Kunstharz-
20 Bindemittelschicht dispergiert sind, und mit einer die Farbschicht rückseitig abdeckenden Kunstharz-
Deckschicht, die in Lösung aufgebracht und anschließend physikalisch getrocknet ist, wobei die
Deckschicht auf einem lösungsmittel-löslichen, nicht-reaktiven Polyurethanharz basiert, welches Zusätze
enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht durch Zusatz einer geringen Menge eines
Polyisocyanats zur Deckschicht-Lösung modifiziert ist, das sich von der Isocyanursäure ableitet, indem
25 deren drei H-Atome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, die ihrerseits freie NCO-Gruppen tragen
und die mit reaktiven OH-Gruppen zu einem hochfesten Polyurethanharz reagieren, das dreidimensional
vernetzt ist.

2. Carbonmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht zusätzlich durch
Zusatz eines Weichmachers aus der Gruppe der Phthalsäureester zur Deckschicht-Lösung modifiziert ist.
30

Claims

1. A carrier-less carbon recording material including a dye-coat — the dye particles of which are
35 dispersed in a coat of a synthetic-resin bonding agent — and a synthetic-resin top coat which covers the
rear of the dye-coat, is applied thereto as a solution and is subsequently physically dried, in which the top
coat is based on a solvent-soluble non-reactive polyurethane resin comprising additives, characterised in
that the top coat is modified by adding thereto, while still in its state of solution, a small quantity of a
polyisocyanate derived from isocyanuric acid by replacing the three H atoms of the latter by hydrocarbon
40 radicals which in turn carry free NCO groups and which react with reactive OH groups to form a high-
strength polyurethane resin which is three-dimensionally interlaced.

2. A carbon material according to claim 1, characterised in that the top coat is further modified by
also adding thereto, while still in its state of solution a plasticizer from the group of phthalic acid esters.

45

Revendications

1. Matériau carboné sans support, comportant une couche d'encre, dans lequel les particules
d'encre sont dispersées dans une couche formant liant en résine synthétique, et comportant une couche
50 de revêtement en résine synthétique recouvrant le dos de la couche d'encre, qui est appliquée en solution
et ensuite séchée par des moyens physiques, la couche de revêtement étant à base d'une résine de
polyuréthane non réactive, soluble dans des solvants, qui contient des additifs, caractérisé par le fait que
la couche de revêtement est modifiée par addition, à la solution de la couche de revêtement, d'une faible
quantité d'un poly-isocyanate qui dérive de l'acide isocyanurique, dont les 3 atomes d'hydrogène sont
55 remplacés par des restes hydrocarbonés qui de leur côté portent des groupes NCO libres et qui
réagissent avec des groupes OH réactifs pour donner une résine de polyuréthane très résistante qui est
réticulée de façon tridimensionnelle.

2. Matériau carboné selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la couche de revêtement est
en outre modifiée, par addition à la solution de la couche de revêtement, d'un plastifiant appartenant à la
60 catégorie des esters de l'acide phtalique.

65