

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88118350.3**

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

22 Anmeldetag: **04.11.88**

30 Priorität: **17.11.87 DE 3738934**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.05.89 Patentblatt 89/21

54 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)**

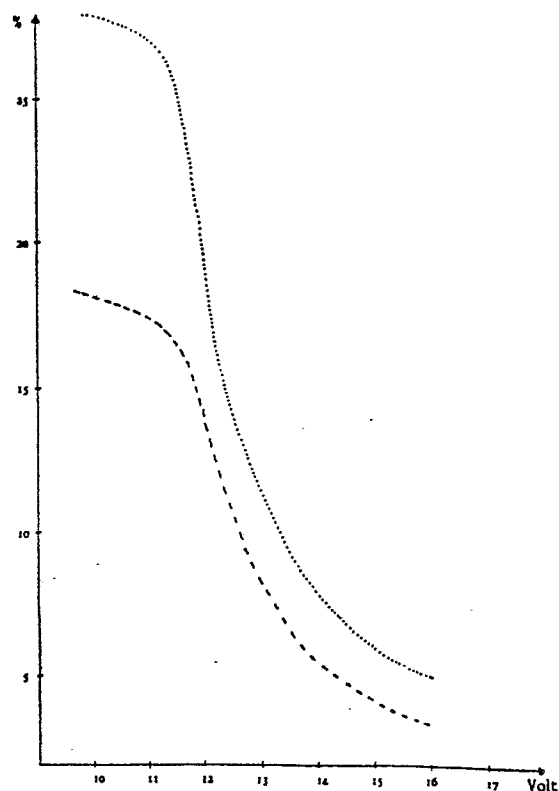
72 Erfinder: **Mecke, Norbert, Dr.
Schieferkamp 40 B
D-3000 Hannover 91(DE)
Erfinder: Krauter, Heinrich
Hinter den Hägen 3
D-3057 Neustadt 1(DE)**

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

54 **Thermofarbband.**

57 Beschrieben wird ein Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe, wobei zwischen der Schicht der Aufschmelzfarbe und dem Träger eine weitere Schicht angeordnet ist, die aus einer beim Thermodruckvorgang nicht schmelzbaren organischen Substanz besteht, die beim Thermodruckvorgang eine stärkere Adhäsion zum Träger als zur aufgeschmolzenen Aufschmelzfarbe hat. Dieses Thermofarbband führt zu merklich reduzierten relativen Glanzwerten der ausgeschriebenen Symbole bzw. Buchstaben, so daß das Auge des Betrachters weniger belastet wird. Die relativen Glanzwerte lassen sich mit bekannten Reflektometern messen.

Fig. 1



THERMOFARBAND

Die Erfindung betrifft ein Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe.

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 Farbstoff- 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, 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 Papierblatt übertragen wird. Der benutzte Teil des Thermofarbbandes wird einer Spule zugeführt.

Das Thermofarbband kann verschiedene Aufschmelzfarben nebeneinander aufweisen. Mit der Kombination der drei Grundfarben Blau, Gelb und Rot lassen sich somit farbige Druckbilder herstellen. Gegenüber der üblichen Farbfotographie entfällt ein nachteiliges Entwickeln und Fixieren. Thermodrucker lassen sich mit großer Schreibgeschwindigkeit (ein DIN A4-Blatt läßt sich in etwa 10 Sek bedrucken) und ohne störende Nebengeräusche betreiben.

Neben den oben geschilderten Thermofarbbändern gibt es auch solche, bei denen das Wärmesymbol nicht durch einen Wärmedruckkopf, sondern durch Widerstandsbeheizung eines speziell ausgestalteten folienartigen Trägers erfolgt. Die Aufschmelzfarbe, die die eigentliche "Funktionsschicht" beim Druckvorgang ist, enthält 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.

Bei den bisher bekannten Thermofarbbändern hat es sich beim Ausdrucken gezeigt, daß die auf dem Druckpapier erhaltenen Symbole bzw. Schrift-

zeichen stark glänzen, was für das Auge des Betrachters unangenehm ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Thermofarbband der eingangs beschriebenen Art so auszubilden, daß der Glanz der ausgedruckten Symbole bzw. Schriftzeichen merklich herabgesetzt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zwischen der Schicht der Aufschmelzfarbe und dem Träger eine weitere Schicht angeordnet ist, die aus einer beim Thermodruckvorgang nicht schmelzbaren organischen Substanz besteht, die eine stärkere Adhäsion zum Träger als zur aufgeschmolzenen Aufschmelzfarbe aufweist.

Zwischenschichten sind bei Thermofarbbändern bekannt, so beispielsweise aus der US-PS 4 617 224 und der DE-OS 36 34 049. Die in diesen Druckschriften beschriebenen Zwischenschichten sollen einem verbesserten Multiuse dienen bzw. ein verbessertes Schreiben auf rauhem Papier ermöglichen.

Wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Thermofarbbandes ist eine beim Thermodruckvorgang nicht schmelzbare organische Substanz, bei der es sich regelmäßig um eine polymere Substanz handelt, die beim Thermodruckvorgang eine stärkere Adhäsion zum Träger als zur aufgeschmolzenen Aufschmelzfarbe aufweist. Somit bleibt diese Schicht der organischen Substanz, die vorzugsweise eine Stärke von etwa 0,05 bis 0,5 Mikrometer, insbesondere von 0,1 bis 0,3 Mikrometer, aufweist, auf dem Träger des Thermofarbbandes bzw. des Thermocarbonbandes bei der Anwendung haften. Dieses Erfordernis der Erfindung würde nicht erfüllt werden, wenn diese zusätzliche Zwischenschicht hydrophob bzw. lipophil wäre. Es gibt zwar Verbindungen, die sowohl hydrophil als auch lipophil sind. Entscheidend ist jedoch, daß im Sinne der Erfindung der hydrophile Charakter bzw. Teil ausreicht, um einerseits die stärkere Haftung beim Ausdruck auf dem Träger zu gewährleisten und andererseits die angestrebten Effekte erzielen zu lassen. Als besonders geeignete organische Substanz hydrophilen Charakters haben sich wasserlösliche Stärke- und Zellosederivate, wie insbesondere mit Methylzellulose, Carboxymethylcellulose und/oder Hydroxymethylstärke, sowie wasserlösliche Polymere in Form von Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyvinylacrylaten und/oder -methacrylaten sowie wasserlösliche Melamin-Harze, insbesondere in Form eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates, erwiesen. Unter den aufgezählten organischen Substanzen sind besonders die Melamin-Harze geeignet, insbesondere Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate.

Die obigen Substanzen werden vorzugsweise in wäßriger Lösung bzw. Dispersion nach üblichen Auftragstechniken, beispielsweise mit einer Rakel, auf den Träger des Thermofarbbandes aufgetragen. Das Wasser wird anschließend bei erhöhter Temperatur abgedampft, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 80 bis 100 °C. Anschließend wird die Aufschmelzfarbe nach bekannten Technologien auf dieses Verbundmaterial aufgetragen.

Besondere Vertreter dieser auch als "Aminoplast-Vorkondensate" bezeichneten Verbindungen sind Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate, wobei der Begriff "Harnstoff" weitestgehend zu verstehen ist. So zählen zu den geeigneten Harnstoffen z. B. Harnstoff selbst, Thioharnstoff, Melamin, Guanidin, N-Alkylharnstoff und dergleichen. Zu den typischen Aminoplast-Vorkondensaten zählen insbesondere Monomethylolharnstoff, Dimethylolharnstoff und/oder wasserlösliche niedermolekulare Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte aus Monomethylolharnstoff, Dimethylolharnstoff, Harnstoff oder Formaldehyd. Zu den konkreten Melamin-Verbindungen dieses Typs zählen das polymere Methylolmelamin und das polymer methylierte Methylolmelamin, jeweils niedrigen Molekulargewichts. Grundsätzlich bestünde auch die Möglichkeit, ein Monomeres der obigen Ausgangsverbindung, insbesondere Methylolmelamin oder das methylierte Methylolmelamin in wäßrigem Medium auf die Träger aufzutragen, so daß sich bei erhöhter Temperatur beim Abdampfen des Wassers eine Teilkondensation anschließt, die die wünschenswerte chemische Charakteristik der Zwischenschicht hervorruft. In der Praxis haben sich insbesondere folgende Handelsprodukte als vorteilhaft erwiesen: teilverseiftes Melaminharz (Warenzeichen Madurit MW 815 von der Firma Hoechst AG), Methylzellulose (Thylose MH 200K von der Firma Hoechst AG) und Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K30 von der Firma BASF AG).

Der erfindungsgemäß angestrebte Effekt kann dadurch noch verbessert werden, indem der organischen Substanz bzw. deren Dispersion vor dem Auftragen auf den Träger Pigmente in solchen Mengenanteilen einverleibt werden, daß die Schicht der organischen Substanz oberflächlich aufgeraut ist, wobei die oberflächliche Aufrauung zur Seite der Schicht der Aufschmelzfarbe den angestrebten Effekt begünstigt. Die Pigmente, wie beispielsweise pulveriges Siliciumdioxid, machen dabei vorzugsweise etwa 5 bis 25 Gew.-% der unschmelzbaren organischen Substanz der Zwischenschicht aus.

Wenn mit dem erfindungsgemäßen Thermofarbband Schriftzeichen bzw. Symbole auf einem üblichen Papier erzeugt werden, dann wird, wie physikalische Messungen zeigen, der Glanzwert beträchtlich herabgesetzt. Worauf diese Glanzwertherabsetzung exakt zurückgeht, ist nicht geklärt.

Insebesondere muß es überraschen, daß die erfindungsgemäß vorgesehene Zwischenschicht auf dem Träger zurückbleibt und somit nicht unmittelbar auf dem ausgedruckten Symbol den Glanzwert herabsetzt. Es ist anzunehmen, daß diese Zwischenschicht beim Übertragungsvorgang bzw. bei der Übertragung des aufgeschmolzenen Symbols in irgendeiner Weise einen Oberflächeneffekt ausübt, der zu dieser Glanzwertherabsetzung führt. Dabei spielt es für die erzielten Effekte keinerlei Rolle, welcher Art der Träger oder auch die Aufschmelzfarbschicht ist. Hierbei lassen sich alle üblichen Trägermaterialien und/oder Aufschmelzfarbmaterialien heranziehen. Das Wesen der Erfindung liegt also uneingeschränkt in der speziellen Zwischenschicht.

Die mit der Erfindung erzielbaren Effekte lassen sich mittels eines Reflektometers als Hilfsmittel zur Glanzbeurteilung nach DIN-67 530 ohne weiteres bestimmen. Dabei wird ein Standardmaterial mit dem Glanzwert von 100% festgelegt und hierzu, in Prozenten ausgedrückt, der Glanzwert ermittelt, der sich beim Ausdrucken der Aufschmelzfarbe des jeweiligen erfindungsgemäß ausgestalteten Thermofarbbands auf Papier einstellt. Es handelt sich daher um einen relativen Glanzwert. Als weitere Koordinate wird die Spannung festgelegt, die dem Thermodrucker auferlegt worden ist und die ein Maß für die eingebrachte Thermodruckenergie. Bei üblichen Thermofarbbändern stellt sich der aus der nachfolgenden Fig. 1 ersichtliche Kurvenverlauf ein (gepunktete Linie). Es ist bei einer möglichst und auch wünschenswert niedrigen Voltbeauschlagung ein relativer Glanzwert von etwa 27% feststellbar, während der erfindungsgemäß erzielte Wert merklich niedriger, bei etwa 18% liegt. Eine weitere Senkung würde keinen wesentlichen Vorteil bringen, da das Auge die erfindungsgemäß erzielten relativen Glanzwerte als Mattglanz einstuft.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen vorteilhafter Rezepturen noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

Es wurde ein Thermofarbband hergestellt, bei dem die Aufschmelzfarbe 15 Gew.-% Esterwachs, 50 Gew.-% Paraffin, 20 Gew.-% Ethylvinylacetat und 10 Gew.-% Ruß enthielt. Der Träger bestand aus einem Polyester. Die Zwischenschicht wies folgende Zusammensetzung auf: 1,4 Gew.-% teilverseiftes Melaminharz (Warenzeichen Madurit MW 815 / vertrieben von der Firma Hoechst AG), 2,0 Gew.-% einer Acrylatdispersion (Mowilith VDM 7830, ca. 50%ig / vertrieben von der Firma Hoechst AG) 0,2 Gew.-% Erosil

(Siliciumdioxidpigment), 66,4 Gew.-% Wasser, 30,0 Gew.-% Ethylalkohol und 0,03 Gew.-% Paratoluolsulfonsäure (zur Härtung des Madurits). Diese Dispersion wurde mit einer üblichen Rackel auf den Träger aufgetragen und anschließend der Lösungsmittelanteil bei etwa 80 °C abgedampft. Die Schichtstärke der Zwischenschicht betrug etwa 0,05 Mikrometer. Auf diese Zwischenschicht wurde anschließend die oben bezeichnete Aufschmelzfarbe nach dem üblichen Schmelzverfahren aufgetragen. Ohne die Zwischenschicht wurde ein Glanzwert von etwa 27% erzielt, während der erfindungsgemäß erhaltene Glanzwert etwa 18% betrug.

Beispiel 2

Gegenüber den Angaben des Beispiels 1 erfolgte lediglich eine Änderung der Rezeptur der Zwischenschicht. Diese bestand auf 90 Gew.-% Wasser, 10 Gew.-% Methylzellulose (Tylose MH 200K / vertrieben von der Firma Hoechst AG).

Beispiel 3

Gegenüber dem Beispiel 1 wurde lediglich das Material der Zwischenschicht geändert. Es bestand zu 90 Gew.-% aus Wasser und 10 Gew.-% aus Polyvinylpyrrolidon (Luwiskol K30 / vertrieben von der Firma BASF AG).

Ansprüche

1. Thermofarbband, insbesondere Thermocarbonband, mit einem üblichen Träger und einer auf einer Seite des Trägers ausgebildeten Schicht einer Aufschmelzfarbe, dadurch **gekennzeichnet**, daß zwischen der Schicht der Aufschmelzfarbe und dem Träger eine weitere Schicht angeordnet ist, die aus einer beim Thermodruckvorgang nicht schmelzbaren organischen Substanz besteht, die eine stärkere Adhäsion zum Träger als zur aufgeschmolzenen Aufschmelzfarbe aufweist.

2. Thermofarbband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht der organischen Substanz eine Stärke von etwa 0,05 bis 0,5 Mikrometer aufweist.

3. Thermofarbband nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz hydrophil ist.

4. Thermofarbband nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz ein wasserlösliches Stärke- oder Zellulosederivat ist.

5. Thermofarbband nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Derivat Methylzellulose, Carboxymethylzellulose und/oder Hydroxymethylstärke ist.

6. Thermofarbband nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz ein wasserlösliches Polymer in Form von Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polyacrylaten und/oder -methacrylaten ist.

7. Thermofarbband nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Substanz ein wasserlösliches Melamin-Harz, insbesondere in Form eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates ist.

8. Thermofarbband nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht der organischen Substanz durch Einverleibung von Pigmenten oberflächlich aufgeraut ist.

Fig. 1

