



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63544

C (45) Patentti myönnetty 11 07 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ B 42 D 5/02, B 41 M 5/00
// B 41 L 1/36, C 09 J 3/00

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	792221
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	16.07.79
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	16.07.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.01.80
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.03.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.07.78

USA(US) 928143

(71) Appleton Papers Inc., Delaware, US; P.O. Box 359, Appleton,
Wisconsin 54912, USA(US)

(72) William Joseph Becker, Appleton, Wisconsin, USA(US)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Menetelmä läpilyöntisarjojen valmistamiseksi - Förfarande för
framställning av genomslagsserier

Tämä keksintö koskee menetelmää läpilyöntisarjojen valmistamiseksi kootusta nipusta painoherkkää hiilivapaata kopiopaperia, sekä näin valmistettuja arkkisarjoja.

Paineherkkä hiilivapaa kopiopaperi käsittää arkkimaisen paperikantajän, joka sisältää paineelle herkän värinmuodostussysteemin. Systeemissä käytetään pääasiassa väritöntä värinmuodostajaa, värinkehitintä, joka reagoi värinmuodostajan kanssa kehittäen värin, sekä myös liuotinta, jossa värinmuodostusreaktio voi tapahtua. Ennen paperin varsinaista käyttöä liuotin pidetään erillään ainakin toisesta väriä muodostavasta komponentista ja tämä aikaansaadaan käyttämällä paineen vaikutuksesta murtuvaa estettä. Käytön aikana, kun paperiin kohdistetaan paine, esimerkiksi kirjoituskoneen kirjasinpään tai kirjoituskärjen avulla, tämä rikkoo esteen sen osan johon paine osuu ja vapauttaa toisen väriä muodostavan komponentin liuottimen tai liuotinseoksen. Tämä puolestaan sallii molempien väriä muodostavien komponenttien reaktiivisen kosketuksen ja värinkehittymisen kuvioina joka

vastaa tarkoin kohdistetun paineen kuviota. Tällä tavoin voidaan käyttää paineherkkää hiilivapaata kopiopaperia jäljennösten valmistamiseksi ilman hiilipaperisia väliarkkeja.

Värimuodostajakomponentit ja liuotin voidaan sovittaa kantajalle monella eri tavalla. Yleensä kuitenkin värinkehitin levitetään arkin toiselle pinnalle (CF-arkki) ja värimuodostaja liuotetaan liuottimeen ja saatu liuos kapseloidaan mikrokapseleihin, jotka sitten levitetään toisen arkin toiselle pinnalle (CB-arkki). Sen jälkeen molemmat arkit yhdistetään niiden päällysteet vastakkain niin että kun CB-arkin päällystämättömälle pinnalle kohdistetaan paine, värimuodostajaliuosta vapautuu ja siirtyy CF-arkille ja reagoi värinkehittimen kanssa.

Kun tarvitaan enemmän kuin yksi kopio yksi tai useampi väliarkki sijoitetaan CF- ja CB-arkkien väliin. Väliarkit (CFB-arkit) ovat toiselta puoleltaan päällystetyt värinkehitinpäällysteellä ja toiselta puoleltaan mikrokapseleilla ja järjestetty siten, että kukin värinkehitinpäällyste on mikrokapselipäällystettä vasten.

Usean vuoden ajan on paineherkäästä hiilivapaasta kopiopaperista valmistettu läpilyöntisarjoja sijoittamalla paperit nippuun tiettyyn toistuvaan järjestykseen, esimerkiksi CB-CF, CB-CF, CB-CF,, CB-CF tai CB-CFB-CFB-...-CF, CB-CFB-CFB-...-CF,, CB-CFB-CFB-...-CF. Sen jälkeen kootun nipun toiselle sivulle levitetään reunapäällystysliimakoostumusta. Koostumus kuivataan ja lopuksi nippu selailemalla erotetaan ("fanning") yksittäisiksi sarjoiksi, joista kukin sisältää paperit halutussa järjestyksessä, esimerkiksi CB-CF tai CB-CFB-CFB-...-CF.

Tällaisten sarjojen valmistuksen onnistuminen riippuu pääasiassa liimakoostumuksen luonteesta. Sen tulisi erityisesti kyetä selektiiviseen adheesioon arkkien päällystettyjen pintojen reunojen välillä. Niinpä kun nippua selaillaan, erottuminen tapahtuu vain CF- ja CB-arkkien päällystämättömien pintojen välillä.

Tähän tarkoitukseen on kehitetty joukko reunapäällystysliimoja ja eräät on selitetty GB-patentissa 1 263 510 ja US-patenteissa 3 960 638, 3 963 553, 3 970 500, 3 970 501 ja 4 041 193. Joissakin

tapauksissa eivät tietyt paineherkät hiilivapaat kopiopaperit nipussa toimi tyydyttävästi käytettäessä niiden kanssa tekniikasta tunnettua reunapäälystysliimaa. Tämä pätee erityisesti käytettäessä hartsivärinkehitintä CF- tai CFB-arkissa ja erityisesti kun sen on annettu vanheta. Adheesiota saattaa esiintyä sellaisten arkkien välillä, joilla on vastakkaiset päälystämättömät pinnat, eikä nippu täten erotu selailtaessa kunnolla ("blocking"). Arkkien päälystettyjen pintojen reunojen välillä saattaa esiintyä riittämätöntä adheesiota, jolloin selailtaessa nippu saattaa hajota erillisiksi arkeiksi ("fall-apart"). Adheesiota saattaa myös esiintyä sellaisten arkkien välillä, joilla on vastakkaiset päälystämättömät pinnat, sekä riittämätöntä adheesiota arkkien päälystettyjen pintojen reunojen välillä, jolloin nippu selailtaessa hajoaa vääristä kohdista ("reverse padding" kaksiosaisten sarjojen ollessa kysymyksessä).

Tämän keksinnön päämääränä on poistaa tai ainakin oleellisesti vähentää edellä mainittuja ongelmia.

Keksintö koskee menetelmää läpilyöntisarjojen valmistamiseksi kootusta nipusta paineherkkää hiilivapaata kopiopaperia, levittämällä nipun yhdellä sivulle reunapäälystysliimakoostumusta, joka sisältää lateksiemulsiota ja yhtä tai useampia veden kanssa sekoittuvia orgaanisia liuottimia, kuivaamalla liimakoostumus ja selailemalla erottamalla nippu erillisiksi sarjoiksi, ja menetelmä tunnetaan siitä, että liimakoostumus sisältää myös natrium-tetraboraatti-dekahydraattia.

Natrium-tetraboraatti-dekahydraatin (yleisesti tunnettu booraksina) käytön liimakoostumuksessa on todettu parantavan huomattavasti paineherkän hiilivapaan kopiopaperin reunapäälystysominaisuuksia. Tämän keksinnön mukaisen menetelmän avulla on itse asiassa edellä mainitut, aikaisemmin tunnettujen liimakoostumusten yhteydessä esiintyvät ongelmat pitkälti voitu poistaa.

Liimakoostumuksessa käytettävän booraksimäärän tulisi olla riittävä huomattavan edullisen vaikutuksen aikaansaamiseksi reunapäälystysominaisuuksissa, mutta se ei saa olla niin suuri että se vaikuttaa haitallisesti itse liimakoostumukseen, esimerkiksi aiheuttamalla sen koaguloinnin tai muuten muuttamalla lateksin liimausominaisuuksia. Liimakoostumus sisältää sopivasti 1,0-1,5, mieluummin 1,1-1,3 paino-% booraksia.

Lateksi on mieluummin akryylipolymeeri. Normaalisti liimakoostumus sisältää 8-17, mieluummin 10-13 paino-% lateksia.

Esimerkkejä veden kanssa sekoittuvista orgaanisista liuottimista

joita voidaan käyttää liimakoostumuksissa ovat etyleeniglykoli-monometyylieetteri ja denaturoitu alkoholi. Käytetään mieluummin näiden liuotinten seosta. Normaalisti liimakoostumus sisältää 20-35, mieluummin 25-30 paino-% veden kanssa sekoittuvaa orgaanista liuotinta.

Tässä keksinnössä käytettävä liimakoostumus saadaan valmistamalla tavanomainen reunapäällystyslateksiemulsio yhdessä tai useammassa veden kanssa sekoittuvassa orgaanisessa liuottimessa ja lisäämällä booraksi koostumukseen välittömästi ennen sen levittämistä nipun reunalle. Booraksia käytetään edullisesti vesiliuoksena.

Tämä keksintö koskee myös läpilyöntisarjaa paineherkäästä hiilivapaasta kopiopaperista, jossa sarjan yhden sivun reunat on liimattu yhteen reunapäällystysliimakoostumuksella, joka sisältää lateksiemulsiota, yhtä tai useampia orgaanisia, veden kanssa sekoittuvia liuottimia ja natrium-tetraboraatti-dekahydraattia.

Esillä olevassa keksinnössä voidaan käyttää mitä tyyppiä tahansa olevaa paineherkää hiilivapaata kopiopaperia, mutta se on erityisen sopiva käytettäväksi sellaisten sarjojen valmistamiseksi, joissa CF- tai CFB-arkit sisältävät hartsi-värinkehitintä. Esimerkkejä tällaisista värinkehittimistä ovat fenoli-formaldehydipolymeerit, fenoli-asetyleeni-polymeerit, maleiinihappo-kolofonihartsit, osittain tai täydellisesti hydrolysoidut styreeni-maleiini-anhydridi-kopolymeerit ja etyleeni-maleiini-anhydridi-kopolymeerit, karboksipolymetyyleeni ja kokonaan tai osittain hydrolysoidut vinyyli-metyylieetteri-maleiini-anhydridi-kopolymeerit ja niiden seokset, kuten on selitetty US-patentissa 3 672 935. Erityisen sopivia ovat metalli-modifioidut fenoli-hartsit, kuten on selitetty esimerkiksi US-patentissa 3 732 120. Havainnollistava esimerkki tällaisen värikehittimen päällystyskoostumuksesta on seuraava

<u>Koostumuksen komponentit</u>	<u>paino-%</u>
Sinkkimodifioitua fenolipolymeeriä	13,6
Paperinpäällystyskaoliinia	67,9
Kalsiumkarbonaattia	6,0
Styreeni-butadieenilateksia	6,0
Eetteröityä maissitärkkelystä	6,5

Tämä keksintö ei kuitenkaan ole rajoitettu käytettäväksi hiilivapaan kopiopaperin kanssa jossa käytetään hartsi-värinkehitintä, vaan sitä voidaan käyttää myös sellaisten papereiden kanssa, joissa käytetään muuntyyppisiä värinkehittäjiä. Esimerkkejä tällaisista ovat savet, kuten attapulgiitti, bentoniitti ja montmorilloniitti, käsitellyt

savet, kuten siltan-savi, kuten on esitetty US-patenteissa 3 622 364 ja 3 753 761, sellaiset aineet kuten piihappogeeli, talkki, maasälpä, mangesiumtrisilikaatti, pyrofylliitti, sinkkisulfaatti, sinkkisulfidi, kalsiumsulfaatti, kalsiumsitraatti, kalsiumfosfaatti, kalsiumfluoridi ja bariumsulfaatti, aromaattiset karboksyylihapot, kuten salisyylihappo ja aromaattiset karboksyylihappojen johdannaiset ja niiden metallisuolat, kuten on selitetty US-patentissa 4 022 936. Itse asiassa voidaan värinkehittimenä käyttää mitä tahansa yhdistettä, joka on Lewis-happo, ts. elektroniakseptori.

Värinkehittimen ja liuottimen luonne ei ole tärkeä esillä olevan keksinnön toiminnan kannalta, eivätkä nämä täten ole rajoitetut koskemaan mitään erityistä tyyppiä. Esimerkkeinä käyttökelpoisista värinkehittimistä voidaan kuitenkin mainita leuko-väri johdannaiset, kuten kristalliviolettilaktoni, fluoraanijohdannainen, difenyyliamiinijohdannainen, spiropyraanijohdannainen tai ftalimidiinijohdannainen.

Paineen avulla murtuva este koostuu mieluummin mikrokapseleista, joista kukin sisältää värinmuodostajan liuosta liuottimessa. Tekniikasta tunnetaan mikrokapselointimenetelmiä, esimerkiksi US-patentit 2 800 457, 3 041 289, 3 533 958, 3 755 190 ja 4 001 140 ja mitkä tahansa saaduista mikrokapseleista sopivat keksinnön mukaisesti reunaliimattavan paperin päällystämistä varten.

Seuraava esimerkki havainnollistaa keksintöä ja se mahdollistaa vertailun tekemisen tavanomaiseen reunapäällystysliimaan.

Valmistettiin tavallinen liima veteen seuraavaa koostumusta käyttäen:

<u>Komponentit</u>	<u>paino-%</u>
Akryylilateksikiintoaineita	10,6
Etyleeniglykolimonometyylietteriä	20,0
Denaturoitua alkoholia	8,0

Tämä levitettiin sitten siveltimellä niiden nipun yhdelle sivulle, jotka niput oli koottu hiilivapaasta kopiopaperista, joissa CF-, CB- ja CFB-arkit oli valmistettu seuraavalla tavalla:

CF-p-t-oktyylifenoli-novolakkahartsin, sinkkimodifioitu US-patentin 3 737 410 menetelmän mukaisesti ja sen jälkeen dispergoitu veteen kaoliinisaven, kalsiumkarbonaatin, hydroksi-etyylitärkkelyksen ja styreeni-butadieenilateksin kanssa ja päällystetty arkkipaperille No. 10 lankakierteisellä päällystyslauvalla ja kuivattiin.

CB-värinmuodostajaliuos on US-patentin 4 001 140, rivi 64, sarake 6 - rivi 4, sarake 7 mukainen ja kapseloitu US-patentin 4 001 140

esimerkin 1 tai US-patentin 4 121 013 esimerkin 1 (A) mukaisesti ja muodostettu vesipitoiseksi lietteeksi kuten on selitetty US-patentissa 4 121 013 ja sen jälkeen päällystetty ja kuivattu ilmakaavinpäälystyskoneessa.

CFB-kuten CF paperiarkin toisella pinnalla ja kuten CB toisella.

Liima kuivattiin ja sen jälkeen viisi nippua erotettiin selailemalla. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa, jossa on myös mainittu toistuva järjestys viidelle nipulle ja paperin peruspainot n. 120 m²:n riisille.

Tämä menetelmä toistettiin sitten mutta lisäämällä 1,25 paino-% booraksia liimakoostumukseen välittömästi ennen sen levittämistä viiden nipun toiselle sivulle. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Reunapäälystystulokset

Toistuva järjestys kootussa nipussa	Tavallinen liima	Tavallinen liima booraksin kanssa
6,8 kg CB	"Blocking"	onnistunut
7,7 kg CFB		
7,7 kg CFB		
6,8 kg CF		
13,6 kg CB	"Blocking". Päinvastainen liimaus CB-CFB erittäin heikko sidos	Onnistunut
7,7 kg CFB		
6,8 kg CF		
6,8 kg CB	CB-CFB sidos hajoaa	Onnistunut
7,7 kg CFB		
6,8 kg CF		
6,8 kg CB	CFB (II)-CF sidos erittäin heikko	Onnistunut
7,7 kg CFB (I)		
7,7 kg CFB (II)		
6,8 kg CF		
10,0 kg CB	Päinvastainen liimaus	Onnistunut
6,8 kg CF		

Onnistunut reunapäälystys tarkoittaa että arkkien päällystettyjen reunojen välinen adheesio on hyvä eikä adheesiota esiinny lainkaan päällystämättömien pintojen reunojen välillä ja että koottu nippu erottuu halutuiksi läpilyöntisarjoiksi selailtaessa.

Tämän esimerkin perusteella on siis ilmeistä että booraksin käyttö esillä olevassa keksinnössä käytettävässä liimakoostumuksessa aikaansaa huomattavan parannuksen paineherkkien hiilivapaiden kopiopapereiden reunapäälystysominaisuuksissa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä läpilyöntisarjojen valmistamiseksi kootusta nipusta paineherkkää hiilivapaata kopiopaperia, levittämällä nipun yhdelle sivulle reunapäällystysliimakoostumusta, joka sisältää lateksiemulsiota ja yhtä tai useampaa veden kanssa sekoittuvaa orgaanista liuotinta, kuivaamalla liimakoostumus ja selailemalla erottamalla nippu erillisiksi sarjoiksi, t u n n e t t u siitä, että liimakoostumus sisältää myös natrium-tetraboraatti-dekahydraattia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää 1,0-1,5 paino-% natrium-tetraboraatti-dekahydraattia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää 1,1-1,3 paino-% natrium-tetraboraatti-dekahydraattia.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lateksi on akryylipolymeeri.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää 8-17 paino-% lateksia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää 10-13 paino-% lateksia.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veden kanssa sekoittuva orgaaninen liuotin on etyleeniglykoli-monometyylieetterin ja denaturoidun alkoholin seos.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää 20-35 paino-% veden kanssa sekoittuvaa orgaanista liuotinta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää 25-30 paino-% veden kanssa sekoittuvaa orgaanista liuotinta.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natrium-tetraboraatti-dekahydraatti lisätään koostumukseen välittömästi ennen sen levittämistä nipun sivulle.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natrium-tetraboraatti-dekahydraatti lisätään vesipitoisena liuoksena.

12. Läpilyöntisarja paineherkästä hiilivapaasta kopiopaperista, jossa reunat sen yhdellä sivulla on liimattu yhteen reunapäällystysliimakoostumuksella, joka sisältää lateksiemulsiota, yhtä tai useampaa orgaanista liuotinta, t u n n e t t u siitä, että liimakoostumus sisältää myös natrium-tetraboraatti-dekahydraattia.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen läpilyöntisarja, t u n n e t t u siitä, että paineherkän hiilivapaan kopiopaperin CF- ja CFB-arkit sisältävät hartsi-värinkehitintä.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av genomslagsserier av en samlad bunt av tryckkänsligt kolfritt kopieringspapper, genom att applicera på den ena sidan av buntens en kantbeläggningsslimkomposition som innehåller en latexemulsion och en eller flera med vattnen blandbara organiska lösningsmedel, torka limkompositionen och genom bläddring skilja åt buntens i individuella serier, k ä n n e t e c k n a t därav, att limkompositionen även innehåller natrium-tetraborat-dekahydrat.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kompositionen innehåller 1,0-1,5 vikt-% av natrium-tetraborat-dekahydrat.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att kompositionen innehåller 1,1-1,3 vikt-% av natrium-tetraborat-dekahydrat.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att latexen är en akrylpolymer.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att kompositionen innehåller 8-17 vikt-% av latex.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att kompositionen innehåller 10-13 vikt-% av latex.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven,

k ä n n e t e c k n a t därav, att det med vatten blandbara organiska lösningsmedlet är en blandning av etylenglykol-monometyleter och denatuerad alkohol.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att kompositionen innehåller 20-35 vikt-% av ett med vatten blandbart organiskt lösningsmedel.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att kompositionen innehåller 25-30 vikt-% av ett med vatten blandbart organiskt lösningsmedel.

10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att natrium-tetraborat-dekahydratet tillsättes kompositionen omedelbart före dennas applicering till buntens sida.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att natrium-tetraborat-dekahydratet tillföres såsom en vattenlösning.

12. Genomslagsserie av tryckkänsligt kolfritt kopieringspapper i vilken kanterna på den ena sidan av buntens har limmats ihop med en kantbeläggningsslimkomposition som innehåller en latex-emulsion, en eller flera med vatten blandbara organiska lösningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att limkompositionen även innehåller natrium-tetraborat-dekahydrat.

13. Genomslagsserie enligt patentkravet 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att CF- och CFB-arken av tryckkänsligt kolfritt kopieringspapper innehåller en harts-färgframkallare.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—