

NORGE

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 128879



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. D 21 h 5/00
B 41 m 5/12

(52) Kl. 55f-15/30

(21) Patentsøknad nr. 267/68

(22) Inngitt 22.1.1968

(23) Løpedag 22.1.1968

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 24.7.1968

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 21.1.1974

(30) Prioritet begjært fra: 23.1.1967 USA,
nr. 610766

-
- (71)(73) THE MEAD CORPORATION,
118 West First Street,
Dayton, Ohio, USA.
- (72) Gerald Titus Davis, 64 N. Fork Drive, og
Robert Arthur Feters, 215 Dun Road,
begge: Chillicothe, Ohio, USA.
- (74) A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K.O.Berg.
- (54) Reagensholdig ark for utvikling av avbild-
ninger utført med et farveløst farvestoff,
og fremgangsmåte for fremstilling derav.

Foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av et reagensholdig ark for anvendelse som et mottagerark og farveutviklingsark for farveløse avbildninger utført med farvestoff, og en fremgangsmåte ved utvikling av slike avbildninger.

Det har vist seg at et forholdsvis jevnt, tynt belegg av en fast fenol-aldehyd-reaktant kan påføres på en papirbase ved å kontakte denne med en tynn film av en oppløsning i det vesentlige bestående av fenol-aldehyd-reaktanten i et flyktig organisk oppløsningsmiddel, og ved øyeblikkelig å fordampe oppløsningsmidlet, og det har da overraskende vist seg at fenol-aldehyd-reaktanten tilbakeholdes praktisk talt fullstendig på papir-

basens kontaktoverflate. Tilført på denne måte vil fenol-aldehyd-reaktanten være lett tilgjengelig for reaksjonen med et farveløst farvestoff, og det har vist seg at veldefinerte, farvede avmerkninger dannes på papirbasens overflate ved å merke overflaten med et farveløst merkeblekk inneholdende et farveløst farvestoff oppløst i en bærervæske.

Oppfinnelsen vedrører således et papirark som er blitt sensibilisert med et surt fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukt, og som er beregnet for utvikling av farve i en basisk reagerende farveløs trykkvæske hvori fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet er lett oppløselig og som påføres arket ved utpressing av små dråper fra et ved trykk brytbart innkapslingsmateriale i det sensibiliserte papirark eller i et over dette anordnet ark, og karakteristisk er at papirarkets enkelte overflatefibre er omgitt av det sure fenol-aldehyd-kondensasjonsmateriale i en mengde på 0,0376 til 0,735 g/m² papirarkoverflate, og at fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet i det vesentlige bare er fordelt på den enkelte overflatefibre under dannelse av en diskontinuerlig film som ikke fyller de naturlige porøse rom mellom fibrene. Mengden er i noen grad avhengig av den spesielle fenol-aldehyd-reaktant som anvendes. En slik liten beleggmenge over ingen vesentlig innflytelse på papirbasens egenskaper, som styrke, håndterings- og trykningsegenskaper. Reagensholdige ark som ligner på tynt skrivepapir kan således fremstilles mens det var nødvendig å belegge kjente reagensholdige ark med 0,907 - 1,361 kg reaktantbelegg pr. ris for oppnåelse av et kommersielt akseptabelt papir. Slike belagte kjente reagensholdige ark har ikke skrivepapiers håndterings- og trykningsegenskaper, og styrkeegenskapene for samme papirvekt er betraktelig dårligere.

De farveutviklende reagenser som anvendes i forbindelse med foreliggende oppfinnelse, er i det vesentlige faste, ikke-flyktige, vannuoppløselige fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukter. Slike materialer må være istand til å reagere med et farveløst farvestoff oppløst i en bærervæske for derved å frembringe et farvet materiale. Da farven bare utvikles ved intim molekylær

kontakt mellom fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukter og den farveløse farverelektant, må fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktene være i det minste delvis oppløselige i bærervæsken. De bør også være kjemisk stabile og fremfor alt ureaktive overfor papirfremstillingskjemikalier som er tilstede i papirbasen. Det er også ønskelig at fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktene skal være forholdsvis farveløse og at de ikke misfarves ved lagring. Egnede fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukter er særpreget ved at et halogenatom, en hydroksyl-, metyl- eller metylengruppe befinner seg i minst én orto-stilling i forhold til den fenoliske OH-gruppe. En foretrukken gruppe av fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukter utgjøres av de para-substituerte fenol-formaldehyd-novolakk-kondensasjonspolymerer, f.eks. en para-fenylfenol-formaldehydkondensasjonspolymer med et ring- og kulemykningspunkt av 90 - 107°C. Andre egnede forbindelser av denne type omfatter kondensasjonspolymerer av p-butylfenol-formaldehyder, p-amylnolformaldehyder, p-klorfenolformaldehyder, p-klorfenolbenzaldehydformaldehyder og blandede kondensasjonspolymerer av p-oktylfenol og o-klorfenol med formaldehyd.

Som farveløse farvestoffer kan visse farvestoffer av den quinoid-ioniserte type anvendes, spesielt forskjellige lakton-, laktan- eller auraminleukofarvestoffer som f.eks. krystallfiolett-lakton, malakitgrønn-lakton, 1,1-bis (p-aminofenyl)-ftalen og 2,5-diklorfenylleucoauramin.

Den reaktantholdige belegningssammensetning består i det vesentlige av en oppløsning av fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet i et flyktig organisk oppløsningsmiddel. Oppløsningsmidlet bør være hurtigtørkende og fortrinnsvis kunne oppløse en slik mengde av fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet at de ønskede mengder tørre fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukter kan fåes ved å påføre de tynne våtfilmer med den angitte tykkelse. Som slike hurtigtørkende oppløsningsmidler kan nevnes toluen, xylen, isopropylalkohol, aceton, metyletylketon og butylacetat.

Fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegningssammensetningen kan tilføres papirbasen ved hjelp av en hvilken som helst fremgangsmåte hvor papirbasen bringes i trykk-kontakt med en jevn, våt film av belegningssammensetningen med en tykkelse i det vesentlige ikke større enn 5×10^{-4} cm. Dette tilsvarer en på papiret påført våt film med en tykkelse av $2,5 \times 10^{-4}$ cm. Over denne grense vil fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegningssammensetningen trenge gjennom papirbasen. Således inntraff penetring av et 6,8 kg "Bond" skrivepapir (form bond paper) i kontakt med en våt film av fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegningssammensetning (50 % oppløsning av p-fenylfenol-aldehydkondensat i toluen) med en tykkelse av $7,1 \times 10^{-4}$ cm.

Ved en anvendt tykkelse av $12,7 \times 10^{-6}$ cm er det umulig å oppnå et jevnt belegg av det tørkede fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukt i tilstrekkelig mengde til at et veldefinert, farvet merke vil kunne utvikles. Det foretrekkes å anvende en våtfilmtykkelse av $5,0 \times 10^{-5}$ - $20,3 \times 10^{-5}$ cm.

Den foretrukne påføringsmetode for det tynne belegg av fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukt utføres med en modifisert offsettrykkanordning. Fenol-aldehydkondensasjonsbelegningssammensetningen mates på en etset eller gravert trykkvalse ved å ledes gjennom en trang trykkåpning mellom trykkvalsen og en valse med hard overflate, d.v.s. en hardgummivalse. Tilført film overføres så delvis ved valsetrykk-kontakt til en valse med mykere sammensetning, d.v.s. en myk gummi valse, hvorfra den overføres til papirbasens overflate ved valsetrykk-kontakt med denne. Trykket mellom den myke gummi valse og en valse som bærer papiret er ikke kritisk, men har en lav størrelsesorden som er akkurat tilstrekkelig til å avstedkomme en positiv jevn kontakt mellom belegningsfilmen og papirbasens overflate.

Ved anvendelse av de tynne våtfilmer ifølge foreliggende oppfinnelse og hurtigtørkende oppløsningsmidler fordamper belegningssammensetningens oppløsningsmiddelandel så hurtig enten

ved lufttørking eller ovnstørking at inntrengning av fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet i papirbasen praktisk talt elimineres. Tynne belegg av fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukter er blitt anvendt i forbindelse med så vidt forskjellige papiroverflater som poröst filterpapir og et tett, pigmentbelagt trykkpapir. En undersøkelse av de ovennevnte belagte papir viste at i begge tilfeller heftet fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet tett til og ble så å si fullstendig tilbakeholdt på fibertopplagets eller pigmentpartiklenes eksponerte overflater. Begge de nevnte papirkvaliteter med fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegningssammensetning ga veldefinerte, farvende avtrykk ved prøving med et farvelöst merkeblekk inneholdende krystallfiolett-lakton.

Konsentrasjonen av fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet i belegningssammensetningen påvirker ikke sammensetningens inntrengning i en papirbase dersom den påføres ved foreliggende fremgangsmåte. Belegningssammensetninger inneholdende 1 - 40 % av et fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukt bestående av p-fenyl-fenolformaldehyd-polymerkondensat oppløst i toluen ble påført et "Bond" skrivepapir uten at noen inntrengning av fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukt kunne iakttas. Det foretrekkes å anvende 0,009 - 0,09 kg p-fenylfenol pr. ris. Både over og under denne mengde vil det farvede merkets intensitet bli dårligere enn innen det foretrukne område.

Ved den våtfilmtykkelse som anvendes ved foreliggende fremgangsmåte vil viskositeten for fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegningssammensetningen ikke påvirke inntrengningen av fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet. Det har imidlertid vist seg at ved anvendelse av den foretrukne utførelsesform av foreliggende fremgangsmåte bør viskositeten for fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegningssammensetningen være lav og faktisk holdes under den viskositet som forårsaker at et overskudd av flytende sammensetning i forhold til den mengde som befinner seg i trykkvalsens fordypninger vil passere mellom hårdgummivalsen og trykkvalsen.

Farvede avtrykk dannes på belegningene av fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukt fremstilt som beskrevet ovenfor, ved på en hvilken som helst egnet måte å påføre på de tørkede belegg det ovennevnte farveløse farvestoff i en hvilken som helst egnet bærer som i det minste delvis oppløser fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegget og derved muliggjør sammenblanding og reaksjon mellom fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet og det farveløse farvestoff slik at det dannes et farvet avtrykk der hvor det farveløse farvestoff er kommet i kontakt med fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegget. Dette kan oppnåes ved på fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegget å skrive med den farveløse farvestoffdanner i en bærervæske med en stift eller ved å bringe fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegget i kontakt med den farveløse farvestoffdanner i en bærer ved hjelp av andre egnede anordninger. I ethvert tilfelle vil et farvet avtrykk bare dannes der hvor fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegget er blitt bragt i kontakt med den farveløse farvestoffdanner i en egnet bærer som vil oppløse fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegget på kontaktstedet.

Eksempel 1

Et "Bond" skrivepapir med en vekt av 6,8 kg pr. ris og inneholdende ca. 6 % leirefyllstoff ble belagt med en hastighet av 244 m pr. minutt ved anvendelse av en offset trykkanordning som beskrevet ovenfor. En 17,2 % oppløsning av p-fenylfenolformaldehydkondensat i toluen ble påført som en våtfilm med en tykkelse av ca. $18,5 \times 10^{-5}$ cm og tørket i en ovn med tvungen luftsirkulasjon ved en temperatur av 87°C . Det ble oppnådd et tørt kondensatbelegg på papiroverflaten i en mengde av 0,034 kg pr. ris.

Eksempel 2

En 13 % oppløsning av p-fenylfenolformaldehydkondensat i toluen ble påført et 6,8 kg "Bond" skrivepapir på samme måte som i eksempel 1. En våtfilm ble påført papiret med en tykkelse av $18,0 \times 10^{-5}$ cm, og den tørkede film utgjorde 0,025 kg pr. ris.

En sammenligning mellom egenskapene til det belagte papir fremstilt ifølge eksemplene 1 og 2 med egenskapene til et kommersielt fremstilt reagensholdig ark belagt med attapulgitleire er gjengitt i den etterfølgende tabell.

<u>Egenskaper</u>	<u>Kjent reagens- holdig ark med attapulgitt- leire</u>	<u>Reagensholdig ark fremstilt ifølge</u>		<u>"Bond" skrive- papir</u>
		<u>Eks. 1</u>	<u>Eks. 2</u>	
Basisvekt (1300 g/m ²)	61,5	57,2	55,7	57,2
Sprengfaktor	19,4	24,2	25,0	23,6
Rivfaktor MR(mask.retn.)	59,7	71,7	73,6	73,0
TMR (tverr mask.retn.)	68,8	84,9	85,7	86,3
Gurley-stivhet MR	68,7	95,5	93,8	95,5
TMR	33,5	48,6	43,6	46,9
Gjennomtreng- ningsstyrke ¹ MR	188	248	205	272
TMR	305	411	406	469
Sheffield-glatthet beleggside	93	113	116	124
Kalanderintensitet ²	50,0	54,6	57,9	-
Skrivemaskin- intensitet ³	62,7	63,2	65,9	-
Leselighet av skrevne typer ⁴	god	god	god	-

1. Gjennomtrengningsstyrken ble bestemt ved den i U.S. patent nr. 3.099.153 angitte metode.

2. Kalanderintensiteten uttrykker et kontrastforhold, og jo lavere den numeriske verdi er, jo sterkere er farveintensiteten. Denne verdi bestemmes ved å anbringe den belagte side til et reagensholdig papir som skal undersøkes, i kontakt med den belagte side til et standardisert overføringsark, som beskrevet i U.S. patent nr. 2.711.375, for så å føre de på hverandre anbragte papir gjennom en kalender hvis valser utsettes for en kjent standardbelastning. En Bausch & Lomb opacitetsmåler anvendes for å oppnå minst tre målinger av den prosentuelle refleksjon fra det reaksjonsholdige papirs trykkede og utrykkede områder 30 sekunder etter kalandrering, og gjennomsnittet av disse målinger taes. Kalandreringsintensitetsforholdet uttrykt i prosent beregnes så ifølge formelen:

$$\text{Kalandreringsintensitet} = \frac{\text{gjennomsnittlig refleksjon fra trykket område}}{\text{gjennomsnittlig refleksjon fra utrykket område}} \times 100$$

3. Skrivemaskinintensiteten uttrykker et kontrastforhold på samme måte som kalandreringsintensiteten. Den bestemmes på en lignende måte som kalandreringsintensiteten, bortsett fra at istedenfor å lede de på hverandre anbragte overførings- og reagensholdige papir gjennom en kalender, skrives flere "m" med meget kort innbyrdes avstand på de på hverandre anbragte papir ved anvendelse av en spesiell elektrisk skrivemaskin uten bånd, og opacimeteravlesningene av det reagensholdige papir foretaes 20 minutter etter skrivning.

4. Dette er en subjektiv undersøkelse som utføres ved å skrive på et overføringsark anbragt på et reagensholdig ark for så å bedømme utseendet til det skrevne avtrykk.

Belegning av "Bond" skrivepapir med fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktene har ingen vesentlig innflytelse på papirets styrkeegenskaper.

De langt bedre styrkeegenskaper til papir belagt med p-fenylfenolformaldehydkondensat som ifølge eksemplene 1 og 2 i forhold til kjente ark belagt med attapulgittleire, kommer tydelig frem ved en sammenligning av resultatene for bristning, rivstyrke, stivhet og gjennomtrengningsstyrke. Lesbarheten av skrevne typer tilsvarende den som fåes med kjente reagensholdige ark. Kalender- og skrivemaskinintensiteten til det ifølge eksempel 1 fremstilte reagensholdige ark var hhv. 54,6 og 63,2, sammenlignet med 50,0 og 62,7 for det kjente ark. Kalandrering av det reagensholdige ark ifølge eksempel 1 til en glatthet av 90 Sheffield sammenlignet med det kjente arks glatthet av 93 ga et reagensholdig ark med kalender- og skrivemaskinintensiteter av hhv. 52,3 og 62,5.

Ved å føres gjennom en offset trykkpresse og derpå sammenlignet viste det seg at det ifølge eksempel 1 fremstilte reagensholdige ark hadde de samme håndterings- og trykkeegenskaper som det ubelagte "Bond" skrivepapir.

De belagte papir fremstilt som beskrevet i eksemplene 1 og 2 viste seg å gi utmerkede farvede avtrykk ved skrivning på arkene med en stift under anvendelse av farveløse farvestoffdannere av de ovennevnte typer i en bærer som angitt ovenfor i forbindelse med fremstillingen av fenol-aldehyd-kondensasjonsbelegget.

P a t e n t k r a v

1. Papirark som er blitt sensibilisert med et surt fenol-aldehyd-kondensasjonsprodukt og som er beregnet for utvikling av farve i en basisk reagerende farveløs trykkvæske i hvilken fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet er lett oppløselig og som påføres arket ved utpressing av små dråper fra et ved trykk brytbart innkapslingsmateriale i det sensibiliserte papirark eller i et over dette anordnet ark, k a r a k t e r i s e r t v e d at papirarkets enkelte overflatefibre er omgitt av det sure fenol-aldehyd-polymermateriale i en mengde på 0,0376 - 0,735 g/m² papirarkoverflate, og ved at fenol-aldehyd-kondensasjonsproduktet i det vesentlige bare er fordelt på de enkelte overflatefibre under dannelsen av en diskontinuerlig film som ikke fyller de naturlige porøse rom mellom fibre.

2. Papirark ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er et substituert fenol-formaldehyd-kondensasjonsprodukt av novolakktypen, hvor minst én gruppe i orto-stilling i forhold til de fenoliske OH-grupper utgjøres av et halogenatom eller en hydroksyl-, metyl- eller metylengruppe.

3. Papirark ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er en novolakk-kondensasjonspolymer av p-alkylfenol-formaldehyd hvor alkylradikalet har 4 - 8 karbonatomer, p-klor-fenol-formaldehyd, o-klorfenol-formaldehyd, p-fenylfenol-formaldehyd, de blandede novolakk-kondensasjonspolymerer av p-klor-p-alkyl-fenoler med formaldehyd i et molforhold

av 1:1 til 3:1 eller blandinger av disse polymerer.

4. Fremgangsmåte ved fremstilling av et reagensholdig papirark ifølge krav 1 - 3, ved at overflaten til en side av en papirbase belegges jevnt med en film av en oppløsning av en i det vesentlige fast, ikke-flyktig, vannuoppløselig fenolkondensasjonspolymer i et flyktig organisk oppløsningsmiddel, idet polymeren er i stand til å reagere med farveløse farvestoffer under dannelselse av et farvet materiale, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren, som anvendes i en mengde tilstrekkelig til at det på papirbasen fåes 0,0376 - 0,7515 g fast polymer pr. m² papirbase, påføres således at oppløsningsmidlet øyeblikkelig fordampes før det har funnet sted noen vesentlig inntrengning i papirbasen.

- (56) Anførte publikasjoner:
Britisk patent nr. 1053935
U.S. patent nr. 3244549