

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 126424

Int. Cl. B 41 m 5/12 Kl. 55f-15/30
B 41 m 5/02

Patentsøknad nr. 5026/69 Inngitt 19.12.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 25.6.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 5.2.1973

Prioritet begjært fra: 24.12.1968 og 3.12.1969
Storbritannia, nr. 61358/68

Wiggins Teape Research & Development, Limited,
Gateway House, 1 Watling Street, London, England.

Oppfinner: Frank Llewellyn Jenkins, 421 Chartridge Lane,
Chartridge, Chesham, Buckinghamshire,
England.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Trykkfølsomt kopieringspapir.

Foreliggende oppfinnelse vedrører kopieringspapir og mer spesielt papir for bruk i trykkfølsomme kopieringssystemer av den type hvor kopieringen bevirkes ved omsetning av fargedannere og fargereaktanter, hvor fargereaktantene er sure materialer som reagerer med visse fargedannere for å fremkalle disse fra en fargeløs til en farget form.

Eksempler på fargedannere som kan anvendes er trifenyلكarbinolderivater, difenyلكarbinolderivater, leukauraminderivater, leukofargestoffer, tetraaryletandiololderivater, xantenderivater og spirodi-pyranderivater. Fargedannerne er vanligvis tilstede i oppløsning eller suspensjon, og for tidlig fremkalling ved en tilfeldig kontakt

126424

med fargereaktanten hindres f.eks. ved innkapsling av fargedannerne.

To viktige typer fargereaktanter er: 1) et naturlig eller syntetisk surt mineral, og 2) en polymer inneholdende sure grupper. Mange fargereaktanter av den første type gir meget god billedintensitet, men de dannede bilder er ofte ustabile og nedbrytes under fuktige betingelser og under innvirkning av ultrafiolett eller synlig lys. Fargereaktantene av den andre typen kan ofte unngå nevnte ulemper, men vil ved anvendelse i naturlig tilstand eller i malt eller i pulverisert form gi en uakseptabel billedintensitet, og spesielt er billedintensiteten til å begynne med ofte uakseptabel.

Det er tidligere foreslått (kfr. f.eks. britisk patent nr. 1 065 587) at fargereaktanter av nevnte første og annen type anvendes sammen i blanding for å oppnå en kombinasjon av deres ønskede egenskaper.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt et trykksølsomt kopieringspapir av den type som omfatter en bane eller ark av papir som på en overflate har et belegg omfattende en organisk oljeoppløselig polymer inneholdende ukombinerte fenoliske hydroksylgrupper, hvilken polymer er reaktiv med en fargedanner slik at den kan fremkalles fra fargeløs til farget form, og dette kopieringspapir er kjennetegnet ved at belegget omfatter fine partikler av oljeabsorberende, uorganisk, mineralsk materiale, idet partiklene er individuelt belagte, i det minste delvis, med polymeren.

Det mineralske materiale kan være et syntetisk eller naturlig forekommende mineral eller et behandlet naturlig forekommende mineral slik som et silikat, et aluminiumsilikat, silisiumdioksyd, aluminiumoksyd eller silisiumdioksyd/aluminiumoksyd-blandinger.

Betegnelsen "behandlet naturlig forekommende mineral" er ment å omfatte et naturlig mineral behandlet ved en hydrotermisk behandling med eller uten trykk, eller ved kalsinering eller ved syrebehandling eller ved hjelp av en kombinasjon av hvilke som helst av disse metoder.

Polymeren kan være en fenol/formaldehydpolymer eller en fenol/acetylenpolymer. Følgende polymere foretrekkes i deres respektive klasser: "R 254" som er en para-fenylfenol/formaldehydpolymer og "ROCSOL" som er en paratertiær-butyلفenol/acetylenpolymer. Det kan anvendes polymere med forskjellig molekylvekt, slik som dimeren og pentameren av para-tertiær-oktyلفenol-formaldehydkondensasjonsproduktet som har lignende funksjonelle egenskaper, og den benyttede betegnelse "polymer"

er ment å dekke alle slike polymerer og dimerer.

Belegging av mineralpartiklene kan utføres ved hjelp av en hvilken som helst konvensjonell metode slik som varm eller kald maling i kulemølle, eller knaing, adsorpsjon fra vandig eller ikke-vandig oppløsning, forstøvningstørking, polymerisering in situ, mikronisering eller belegging fra en kolloidal suspensjon eller emulsjon.

Den foretrukne beleggingsmetode er ved adsorpsjon fra en ikke-vandig oppløsning og oppløsningens konsentrasjon bør fortrinnsvis være slik at det oppnåes et monomolekylært lag av polymeren på mineralpartiklene. Den konsentrasjon av polymeroppløsningen som gir et slikt monomolekylært lag eller belegg kan avledes på kjent måte fra en grafisk fremstilling over adsorpsjonsisotermen. Denne isoterm bestemmes ved å ryste 100 ml porsjoner av polymeroppløsning ved konsentrasjoner på 1 %, 2 %, 3 %, 4 % og 5 % vekt/volum av polymeren med 10 g mineralpartikler i 18 timer. Etter sentrifugering i 1 time analyseres den ovenstående væske med henblikk på polymerkonsentrasjon.

Polymeranalyse utføres hensiktsmessig ved hjelp av et infrarødt spektrofotometer. Det oppløsningsmiddel som vanligvis velges for fremstilling av polymeroppløsningene er karbontetraklorid fordi dette forenkler analysen. Et hvilket som helst oppløsningsmiddel kan imidlertid benyttes hvis det foreligger en egnet analysemetode. Ikke-polare oppløsningsmidler foretrekkes fremfor polare oppløsningsmidler fordi de førstnevnte er mindre tilbøyelige til å bli adsorbert selektivt på polymeren i forhold til substratets overflate.

Polymerbelagte mineralpartikler for innføring i en belegg-blanding kan fremstilles ved å ryste 50 g av mineralpartiklene sammen med 500 ml polymeroppløsning ved den forutbestemte konsentrasjon, som omtalt ovenfor. Produktet isoleres ved filtrering og blir deretter tørket ved 70°C.

De polymerbelagte mineralpartiklene kan innføres i en farge-reaktant-beleggblanding på følgende måte:

	<u>Tørrvekt</u> <u>(vektprosent)</u>	<u>Våtvekt</u> <u>(gram)</u>
1. Belagt mineral	32	32
2. Natriumsilikat	0.35	0.7
3. Kaolin	57.65	58
4. Styrenbutadienlatex	10	20
Vann		140

126424

Bestanddelene tilsettes til vannet i den viste rekkefølge under sammenblanding inntil en homogen blanding oppnåes. Denne blanding blir deretter anbragt på en bane eller ark av papir inntil man får den ønskede beleggvækt og banen eller arket blir deretter tørket. En innkapslet fargedanner-beleggblanding kan deretter påføres for å gi et belegg på overflaten av papirbanen eller -arket slik at man oppnår det som er kjent som "self-contained" eller "autogen" papirbane eller -ark.

De følgende tabeller vedrører de vanligste arrangementer hvori de innkapslede fargedannere er anbragt på et papirark, og hvor farge-reaktantene, dvs. de polymerbelagte mineralpartikler, er anbragt på et separat papirark, idet det oppnåes et trykket produkt ved å plasere fargedannerarket ovenpå fargereaktantarket mens deres påførte belegg tilstøter hverandre, og deretter utøve et forutbestemt trykk på den ubelagte overflate av fargedannerarket. Trykkintensiteten uttrykkes i prosent og er $(R\text{-trykk} \times 100)/R\text{-bakgrunn}$, hvor R-trykk og R-bakgrunn er refleksjonsavlesninger oppnådd fra det oppnådde trykk og dets bakgrunn, dvs. den fargereaktantbelagte overflate. Således, jo lavere verdien for trykkintensiteten er jo sterkere er trykket.

I tabell I sammenlignes trykkintensitetsegenskapene for et ark ifølge foreliggende oppfinnelse og et ark som kun er påført en sammenblanding av polymeren (i partikkelform) og mineralpartiklene, idet like mengder av polymeren og mineralpartiklene er benyttet i hvert tilfelle, og idet trykkintensitetene er målt på tre forskjellige tidspunkt etter innledende dannelsen.

Tabell I

Polymer	Mineralpartikler		Trykkintensitet		
			30 sek.	60 sek.	1 time
Parafenyl-fenolformaldehydpolymer	"Gasil 35" (silisiumdioksyd)	polymerbelagte mineralpartikler	48	47	45
		blanding	54	51	50
Paraoktyl-fenolformaldehydpolymer	"Gasil 35" (silisiumdioksyd)	polymerbelagte mineralpartikler	46	46	46
		blanding	51	50	47

Tabell II viser eksempler på bruk av forskjellige mineraler med parafenylfenolformaldehydpolymer (overflateareal = $3 \text{ m}^2/\text{g}$ etter

kulemaling) og sammenligner også trykkintensitetsegenskapene for rene sammenblandinger og belagte partikler.

Tabell II

Mineral-partikler	Overflate-areal m ² /g	Midlere pore-diameter		Trykkintensitet		
				30 sek.	60 sek.	1 time
Kaolin	6	over 50 Å	Belagte partikler	88	87	86
			Blanding	91	90	89
Behandlet naturlig mineral	125	over 50 Å	Belagte partikler	62	58	59
			Blanding	63	61	59
"Gasil 35" (Silisium-dioksyd)	350	114 Å	Belagte partikler	48	47	45
			Blanding	54	51	50

Som nevnt ovenfor kan polymere med forskjellige molekylvekt benyttes og tabell III viser likheten mellom de funksjonelle egenskaper for dimeren og pentameren av para-tertiær oktylfenol/formaldehydkondensasjonsproduktet.

Tabell III

Para-tertiær oktylfenol/formaldehydpolymer belagt på "Gasil 35".
Kunstig lys (fluoressens) blekningsresultater - trykkintensitet til å begynne med og etter 18 dager

Polymer	Begynnende	Bleket	Forskjell
Pentamer	53	72	19
Dimer	50	74	24

Det er funnet at bruk av fargereaktanter i form av polymerbelagte mineralpartikler krever bruk av mindre fargedanner enn det som ville være nødvendig under anvendelse av enten mineralpartiklene eller polymerreaktanten alene, for oppnåelse av et sammenlignbart resultat hvilket fremgår fra tabell IV, som viser sammenligning av trykkintensitetene oppnådd fra bruk av de angitte fargereaktantbeleggblandinger.

126424

Tabell IV

Fargereaktant	Vekt av polymer i blanding, gram	Vekt av silisiumdioksyd i blanding, gram	Vekt av fargedanner	Trykkintensitet	
				30 sek.	60 sek.
parafenylfenolformaldehydpolymer belagt silisiumdioksyd	6.4	25.6	7 g/m ² 4 g/m ² 2 g/m ²	48 52 80	47 51 79
parafenylfenolformaldehydpolymer alene	6.4	0	7 g	80	76
silisiumdioksyd alene	0	25.6	7 g	56	55

(Det totale mineralinnhold var det samme i hvert tilfelle ved innføring av en kaolinleire).

Ovennevnte egenskap er meget viktig økonomisk ettersom de benyttede fargedannende komponenter er kostbare. Likeledes har man funnet at hvis mengden av fargedanner holdes konstant, så vil man få trykk med sterkere intensitet enn det som tidligere var mulig, noe som fremgår fra tabell V.

Tabell V

Fargereaktant	Trykkintensitet		
	30 sek.	60 sek.	1 time
parafenylfenolformaldehydpolymer-belagt "Gasil 35" (silisiumdioksyd)	48	47	45
Standard mineralfargereaktantsystem	56	54	53
Standard fenolisk fargereaktantsystem	63	52	51

Det standard mineralfargereaktantsystem inneholder et naturlig forekommende mineral, talkum, silisiumdioksyd, et dispergeringsmiddel og et bindemiddel. Det standard polymere fargereaktantsystem omfatter en oppmalt fenolformaldehydharpiks, kaolinleire, silisiumdioksyd, et dispergeringsmiddel og et bindemiddel.

For å oppnå de samme trykkintensitetsverdier kan polymer-

126424

mengden dessuten reduseres betydelig sammenlignet med den mengde som tidligere er benyttet.

P a t e n t k r a v

1. Trykkfølsomt kopieringspapir av den type som omfatter en bane eller et ark av papir som på en overflate har et belegg omfattende en organisk oljeoppløselig polymer inneholdende ukombinerte fenoliske hydroksylgrupper, hvilken polymer er reaktiv med en fargedanner slik at den fremkalles fra fargeløs til farget form, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget omfatter fine partikler av oljeabsorberende, uorganisk, mineralsk materiale, idet partiklene er individuelt belagt, i det minste delvis, med polymeren.

2. Kopieringspapir ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at overflatearealet av de uorganiske mineralpartikler er større enn $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Kopieringspapir ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er valgt fra gruppen bestående av en fenol/formaldehydpolymer og en fenol/acetylenpolymer.

4. Kopieringspapir ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at mineralet er valgt fra gruppen bestående av et silikat, et aluminiumsilikat, silisiumdioksyd og silisiumdioksyd/aluminiumoksydblandinger.

5. Kopieringspapir ifølge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at mineralets midlere porediameter er større enn 25 Å .

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 112873, 122109
U.S. patent nr. 3244549, 3455721