

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144463 B

-
- (21) Ansøgning nr. 4912/78 (51) Int.Cl.³ B 41 M 5/18
(22) Indleveringsdag 3. nov. 1978
(24) Løbedag 3. nov. 1978
(41) Alm. tilgængelig 5. maj 1979
(44) Fremlagt 15. mar. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 4. nov. 1977, 848579, US
- (71) Ansøger APPLETON PAPERS INC., Appleton, US.
- (72) Opfinder Duane Edwin Hanson, US: Philip Richard Bartels, US.
- (74) Fuldmægtig Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard.
-
- (54) Termisk følsomt registrerings=
materiale.

DK 144463 B

Opfindelsen angår et termisk følsomt registreringsmateriale af den i indledningen til krav 1 angivne art.

Termisk følsomme registreringsmaterialer er kendt og er beskrevet i mange patenter, f.eks. U.S.A. patenter nr. 3 445 261, 3 539 375 og 3 675 535. I det væsentlige består de af et substrat, sædvanligvis arkformet papir, overtrukket med en blanding af en i det væsentlige farveløs farvedanner og en phenolisk co-reaktant dispergeret i en bindemiddelmatrix. Ved hjælp af et passende billeddannende værktøj, såsom et trykkehoved eller -griffel kan overtrækningen opvarmes til normale termografiske temperaturer, hvorpå co-reaktanten smelter og/eller fordamper og derpå reagerer med farvedanneren til frembringelse af et farvet mærke eller billede.

I et antal anvendelser, herunder kortregistrering, holder det billeddannende værktøj sædvanligvis kontakt med registreringsmaterialet under hele den billeddannende proces. Men på grund af de slidende egenskaber af de substratovertræk, der hidtil har været anvendt med sådanne materialer, har dette ført til betydeligt slid af de billeddannende værktøj.

For at forbedre intensiteten af den farveudvikling, der fremkommer med det ovenfor angivne materiale, kan man forøge overtræksvægten eller andelen af overtræksblandingen, der udgøres af farvedanneren og dens co-reaktant. Man kan også opnå en forbedring ved at inkorporere et voksmodificerende middel i overtræksblandingen eller ved at forøge den termografiske fremkaldertemperatur af det billeddannende redskab. I alle sådanne tilfælde foreligger der dog et samtidigt tab af skarp-heden eller definitionen af det resulterende billede (nemlig "blødning") og/eller en forøgelse af tendensen af det billeddannende værktøj til at kradse i eller

klæbe til overtrækket.

Det kan således anføres, at man fra USA patent nr. 4 054 718 kender et registreringsmateriale, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, og som tillige indeholder urinstof-formaldehyd-polymere i form af enkelte, sfæriske partikler; dette kendte registreringsmateriale udviser dels en meget høj slidfrembringende evne og dels en relativt ugunstig farveudvikling eller reflektans. Disse ulemper giver anledning til et reduceret arbejdsliv af det billeddannende redskab og også til et billede med ringe læselighed.

Det er således opfindelsens formål at tilvejebringe et registreringsmateriale af den i indledningen til krav 1 angivne art, som for det første udviser en betydeligt reduceret slidfrembringende evne og derved muliggør opnåelsen af en større livslængde af det billeddannende redskab, og som for det andet udviser en forbedret farveudvikling.

Det termisk følsomme registreringsmateriale ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommeligt ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Det har overraskende vist sig, at anvendelsen af agglomererede urinstof-formaldehyd-polymere i stedet for de sædvanlige urinstof-formaldehyd-polymere, der foreligger i form af enkelte, sfæriske partikler, både reducerer den slidfrembringende evne i et særdeles overraskende stort omfang og forbedrer farveudviklingen.

Særligt foretrukne udførelsesformer for registreringsmaterialet ifølge opfindelsen er ejendommelige ved det, der er angivet i de kendetegnende dele af kravene 2, 3 og 4. Herved opnås registreringsmaterialer, hvis slidfrembringende evne er reduceret i særligt stort omfang, og hvis farveudvikling er særlig gunstig.

Passende urinstof-formaldehyd-pigmenter, der kan anvendes i henhold til opfindelsen, er beskrevet i U.S.A. patent nr. 3 988 522. Den interne struktur af disse pigmenter er i høj grad tværbundet, hvorved de gøres i det væsentlige usmeltelige og uopløselige i vand. De er derfor helt forskellige fra sædvanlige smeltelige og/eller vandopløselige urinstof-formaldehyd-kondensationspolymere.

De er desuden særligt velegnet i den forstand, at de, i modsætning til de fleste pigmenter, såsom titandioxid, ler, calciumcarbonat og talk, er sammensat af små, primære partikler, der er kombineret sammen i agglomerater af kontrolleret størrelse. Den gennemsnitlige agglomeratdiameter af sådanne pigmenter er normalt fra ca. 2 til ca. 10 μ , fortrinsvis 3 til 9 μ , og den specifikke BET-overflade ligger sædvanligvis mellem ca. 40 og ca. 75 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Det urinstof-formaldehyd-pigment, der sælges under varemærket "Cab-O-Lite" af Cabot Corporation, U.S.A., er specielt velegnet til anvendelse i forbindelse med opfindelsen. De primære partikler af dette pigment har en gennemsnitlig diameter på ca. 0,15 μ , og den gennemsnitlige agglomeratdiameter varierer mellem 7 og 9 μ og op til ca. 10 μ .

Den andel af overtræksblandingen, som udgøres af pigmentet, kan være op til 50 vægt-%, fortrinsvis op til ca. 30 vægt-%. Andelen er fortrinsvis over 5 eller endog 10 vægt-%.

Urinstof-formaldehyd-pigmenterne fremstilles ved at omsætte urinstof med formaldehyd i et molært forhold på f.eks. 1:1,3 til 1:1,8 (urinstof:formaldehyd) i en vandig opløsning, hvorved vandmængden i reaktionsopløsningen er mindst lige så stor som den totale vægt af de organiske reaktanter deri. Passende reaktionstemperaturer ligger sædvanligvis i intervallet mellem omkring

stuetemperatur og ca. 100°C, hvorved de mest anvendelige er fra ca. 40 op til ca. 85°C. Man foretrækker at foretage omrøring eller en anden form for bevægelse af blandingen, især i det tidsrum, hvor de uopløselige, tværbundne pigmenter dannes.

Relativt stærke, uorganiske og/eller organiske syrer med en ioniseringskonstant, der er større end 10^{-4} , såsom svovlsyre, phosphorsyre, sulfaminsyre eller chloreddikesyre, anvendes som en passende tværbindingskatalysator. De mest foretrukne katalysatorer er sulfaminsyre og/eller vandopløselige, sure ammoniumsulfatsalte, såsom ammoniumbisulfat.

Det resulterende, uopløselige pigment udvindes fra den vandige væske under anvendelse af konventionel teknik, såsom filtrering, centrifugering og tørring. Som anført i det foregående er det fremkomne pigment mere eller mindre agglomereret til forskellige aggregater og gellignende granulater. Om nødvendigt kan pigmentet findeles ved møllebehandling til frembringelse af en passende partikelstørrelse.

Udover, at man kan overvinde de ovenfor angivne ulemper, der er associeret med de kendte, termisk følsomme registreringsmaterialer, eller i det mindste reducere dem til et mere acceptabelt niveau, har anvendelsen af disse agglomererede urinstof-formaldehyd-pigmenter i den foreliggende opfindelse også et antal uventede, nyttige egenskaber. F.eks. har pigmenterne en høj lysspredningsvirkning, der meddeler registreringsmaterialet en forbedring hvad angår kontrasten mellem billede og baggrund. Desuden synes effektiviteten af reaktionen mellem farvedanneren og dennes co-reaktant at blive forbedret ved tilstedeværelsen af urinstof-formaldehyd-pigmentet. Yderligere har overtræksblandingen i det termisk følsomme registreringsmateriale ifølge opfindelsen sædvanligvis en meget lavere viskositet end de kendte

blandinger. Dette tillader anvendelsen af et højere tørstofindhold, der igen resulterer i et overtrukket substrat, der kræver mindre luftknivstryk og mindre tørring.

Den farvedanner, der anvendes ifølge opfindelsen, er en eller flere chromogene forbindelser, og den er fortrinsvis en phthalid- eller fluoran-forbindelse, eller enhver kombination deraf. De mest foretrukne eksempler omfatter crystalvioletlacton (CVL); 2'-anilino-3'-methyl-6'-diethylaminofluoran (N-102-T), Malakitgrøntlacton; 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-aminophthalid; 3,3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-(p-toluen-sulfonamid)phthalid; 3-diethylamino-7-dibenzylamino-fluoran; 3-diethylamino-7-(N-methylanilino)-fluoran; 3-diethylamino-7-(N-methyl-p-toluidino)-fluoran; 3-dimethylamino-6-methoxyfluoran; 3-diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran; 3-dibutylamino-6-methyl-7-chlorofluoran; 3-diethylamino-7-phenylfluoran, og 3-morpholino-5,6-benzofluoran.

Den andel af overtræksblandingen, der udgøres af farvedanneren, kan variere mellem 1 og 10 vægt-%, fortrinsvis mellem 3 og 7 vægt-%.

En passende phenolisk co-reaktant, nemlig en phenolisk forbindelse, der er i stand til at fortætte og/eller fordampe ved normale termografiske temperaturer og derpå reagere med den i det væsentlige farveløse farvedanner til frembringelse af et farvet mærke eller billede, er en diphenol eller en triphenol. Specifikke eksempler omfatter 4,4'-isopropyliden-diphenol (bisphenol A); 4-tertiært-butyl phenol; α -naphthol; 4-tertiært-octylcatechol; 4,4'-isopropyliden-bis(2,6-dichlorophenol).

Den andel af overtræksblandingen, der udgøres af den phenoliske co-reaktant, ligger sædvanligvis mellem 5 og 50 vægt-%, fortrinsvis mellem 15 og 40 vægt-%.

Det i termografisk henseende acceptable bindemiddel, der anvendes ifølge opfindelsen, kan være enhver forbindelse, der er velegnet til anvendelse med termisk følsomt registreringsmateriale og som har en evne til at tilbageholde farvedanneren og den phenoliske co-reaktant på substratet. Eksempler på sådanne bindemidler omfatter de vandopløselige forbindelser, stivelse, hydroxyethylcellulose, methylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose og især polyvinylalkohol. Det mest foretrukne bindemiddel er en 99% hydrolyseret polyvinylalkohol af middelviskositet, såsom "Elvanols" (Dupont) og "Vinols" (Air Products).

Den andel af overtræksblandingen, der udgøres af bindemidlet, ligger normalt mellem 10 og 60 vægt-%, fortrinsvis mellem 15 og 45 vægt-%.

Udover de ovenfor angivne bestanddele kan overtræksblandingen også indeholde et smøremiddel og et frigørelsesmiddel.

Sædvanligvis forøger smøremidler lysfalmningsresistensen samtidigt med, at de opfylder deres smørende funktion. Særlige eksempler omfatter zinkstearater og andre vandopløselige stearater af calcium, jern, cobalt, nikkel, aluminium, mangan, bly, lithium og lignende. Normalt er den andel af blandingen, der udgøres af smøremidlet, ikke over 15 vægt-%, fortrinsvis mellem 1 og 10 vægt-%.

Frigørelsesmidlet, der også kan fungere som et følsomhedsmodificerende middel, bør have et smeltepunkt, der er tilstrækkeligt højt, således at det ikke smelter og reagerer med overtrækket under normale opbevaringsbetingelser. Voksarter er den mest anvendelige type af frigørelsesmidler, og som eksempler på sådanne kan man anføre fedtamider og -diamider, såsom stearamid, behenamid, oleamid, højmolekylære ketoner, såsom lauron og

stearon, højmolekylære alkoholer, såsom behenylalkohol og arachidylalkohol, paraffiner, mikrokrystalliske voksarter og lignende. Den andel af blandingen, der udgøres af frigørelsesmidlet, er normalt ikke over 40 vægt-%, fortrinsvis mellem 1 og 25 vægt-%.

Substratet er fortrinsvis arkformet papir. Imidlertid ligger substrater af andre materialer indenfor omfanget af opfindelsen, idet f.eks. substratet kan være et ark af filmlignende, polymert materiale, vævet materiale eller lamineret materiale.

Registreringsmaterialet ifølge opfindelsen kan fremkomme på den måde, at man fremstiller (i) en vandig dispersion af en i det væsentlige farveløs farvedanner og et i termografisk henseende acceptabelt bindemiddel, (ii) en vandig dispersion af en phenolisk co-reaktant og et i termografisk henseende acceptabelt bindemiddel, og (iii) en vandig dispersion af i det væsentlige vandopløseligt, tværbundet urinstof-formaldehyd, der er agglomereret som harpikspigment i partikelform, at man blander dispersionerne sammen, og at man overtrækker den resulterende blanding på et substrat.

Fremstillingen af separate dispersioner til farvedanneren og den phenoliske co-reaktant er fordelagtig i den forstand, at den reducerer overdreven misfarvning af den våde farve. En yderligere reduktion af misfarvningen kan opnås ved at lade dispersionerne af farvedanneren og coreaktanten henstå i et tidsrum fra 8 til 24 timer før blanding.

Et befugtningsmiddel og et skumdæmpende middel kan anvendes ved fremgangsmåden til fremstilling af registreringsmaterialet ifølge opfindelsen, og disse inkorporeres hensigtsmæssigt i dispersionen af farvedanneren og i dispersionen af den phenoliske co-reaktant før blandingen. I almindelighed anvender man kun små mængder af be-

fugtningsmiddel og skumdæmpende middel, f.eks. under 1 vægt-%.

Hvis et smøremiddel eller frigørelsesmiddel skal anvendes i forbindelse med opfindelsen, inkorporeres disse hensigtsmæssigt i den dispersion, der udelukkende omfatter den phenoliske co-reaktant.

Dispersionerne af farvedanneren og den phenoliske co-reaktant indeholder sædvanligvis mellem ca. 15 og 40%, f.eks. 20 til 30%, tørstoffer i vand. Dette betyder, at der for hver 100 g dispersion findes 20 til 30 g tørstoffer og 80 til 70 g vand.

Dispersionen af urinstof-formaldehyd-pigment indeholder sædvanligvis mellem ca. 5 og 50% tørstoffer i vand.

For at forklare opfindelsen bedre skal udførelsesformer deraf nu beskrives på eksemplificerende måde. Alle procentangivelser er på vægtbasis.

EKSEMPEL 1

Man fremstiller en dispersion af en farvedanner, som har følgende sammensætning:

	<u>Vægt-% tørstof</u>
CVL (3,3-bis{4-dimethylaminophenyl}- 6-dimethylaminophenyl-phthalid)	37,25
N-102-T (2'-anilino-3'-methyl-6'- diethylaminofluoran)	37,25
Vinol 325 (polyvinylalkohol)	25,00
Nopco NDW (skumdæpningsmiddel) (sulfoneret ricinusolie)	0,10
Surfynol 104 (overfladeaktivt middel) (di-tertiær acetylenisk glycol frem- stillet af Air Products Chemical Co.)	0,40
TOTAL	<u>100,00</u>

En opløsning af Vinyl 325 tilføres til Szegvari-attriboren (et partikelstørrelsesreducerende apparat produceret af Union Process Co.) sammen med den anden, før anførte komponent, og blandingen findeles, indtil partikelstørrelsen af farvedanneren, nemlig CVL og N-102-T, når intervallet 1-6 μ . Der tilsættes vand for at opnå et indhold af findelte tørstoffer på 20-30%.

Man fremstiller en dispersion af den phenoliske co-reaktant, bisphenol A, med sammensætningen:

	<u>Vægt-% tørstof</u>
Bisphenol A (4,4'-isopropyliden-diphenol)	48.00
Acrawax C [*]	42.00
Vinol 325	9.50
Nopco NDW	0.10
Surfynol 104	0.40
TOTAL	<u>100.00</u>

^{*} en fedtdiamidvoks, som er et reaktionsprodukt af hydrogeneret ricinusolie og ethanolamin, er uopløseligt i kogende vand og har et smeltepunkt på 140-143°C, et flammepunkt på 285°C (åben kop) og en massefylde på 0,97 ved 25°C (rekvirerbar fra Glyco Chemicals, Inc., New York).

Til attritoren tilføres der en 10% opløsning af Vinol 325 og de andre, før anførte materialer. Der tilsættes vand til frembringelse af et indhold af findelte tørstoffer på 20-35%, og materialerne findeles, indtil partikelstørrelsen af bisphenolen når 2-8 μ .

Man fremstiller derpå en bisphenolblanding med følgende sammensætning:

	<u>Vægt-% tørstof</u>
Bisphenol-dispersion (fremstillet som før angivet)	44,15
Penford Gum 260 (modificeret majsstivelse)	26,50
Cab-O-Lite (urinstof-formaldehydharpiks-pigment)	29,35
TOTAL	100,00

Til en Kady mølle tilføjer man bisphenol-dispersionen, opløsningen af Penford Gum 260 i en mængde af 12% og tørt "Cab-O-Lite". Portionen blandes, indtil alle materialerne er grundigt dispergeret. Der anvendes vand til at indstille tørstofindholdet på ca. 20%.

Den sluttelige overtræksblanding fremstilles derpå ved at blande følgende komponenter:

	<u>Vægt-% tørstof</u>
Bisphenol-blanding (fremstillet som før angivet)	94,15
Farvedanner-dispersion (fremstillet som før angivet)	5,35
Arktisk papir hvidt (optisk klaringsmiddel, et reaktionsprodukt af diaminostilben-sulfonsyre og cyanurchlorid)	0,50
TOTAL	100,00

Den resulterende blanding indeholder følgende bestanddele i de nedenfor angivne andele:

	<u>Vægt-% tørstof</u>
CVL	2,00
N-102-T	2,00
Vinol 325	4,75
Penford Gum 260	25,00
Acrawax C	17,75
Cab-O-Lite	27,50
Bisphenol A	20,00
Nopco NDW	0,10
Surfynol 104	0,40
Arktisk papir hvidt	0,50
	<hr/>
TOTAL	100,00
	<hr/>

Et termisk ark (termisk ark A) fremstilles ved på et 50 g/m² substrat papir at overtrække den ovenfor angivne blanding med en tør overtræksvægt på ca. 4,5 g/m².

På samme måde som før anført fremstilles et sammenlignende termisk ark (termisk ark B) indeholdende kaolinler i stedet for urinstof-formaldehydharpiks-pigmentet under anvendelse af følgende overtræksblanding:

	<u>Vægt-% tørstof</u>
CVL	3,00
N-102-T	3,00
Vinol 325	29,20
Acrawax C	2,00
Bisphenol A	30,00
Nopco NDW	0,10
Surfynol 104	0,40

	<u>Vægt-% tørstof</u>
Arktisk papir hvidt	0,30
Kaolin ler	30,00
Zinkstearat	<u>2,00</u>
TOTAL	<u>100,00</u>

De resulterende termiske ark bliver derpå udsat for følgende prøver:

Farvefremkaldelse.

Intensiteten (reflektansen) af det billeddannende areal ved 150°C måles på et Bausch & Lomb opacimeter. Baggrundens reflektans er en måling af det ikke billeddannende areal.

Slidstyrke

En kontrolprøve for slidstyrke er unødvendig, fordi de lave slidegenskaber er en inherent egenskab af overtræksblandingen ifølge opfindelsen. Imidlertid bestemmer man relative slidstyrker af forskellige overtræksblandinger ved at gøre brug af Sargent Model SLR Chart Recorder tilsluttet til en Hewlett Packard Model 203A funktionsgenerator med variabel fase.

Aggregatet af registreringsapparatet og skrivegriffel bliver erstattet med et specielt fremstillet aggregat, der er konstrueret sådan, at det indeholder en lille sektion af en tegneblyant af 3B standarden med en diameter på 2 mm, vinkelret på kortets overflade. En ikke kalandreret forsøgsprøve af i det mindste 20 x 30 cm, hvor den længste dimension, altså de 30 cm, svarer til maskin- eller fiberretningen, bliver fastgjort med klæbebånd til kortet, med den overtrukne side opad. Under anvendelse af en kvadratisk bølgefunktion med en frekvens

på 0,6 Hz og en amplitude på 16 cm med en kraft på 2,0 Newton udøvet på tegneblyanten lader man tegneblyanten oscillere i kontakt med papiret i nøjagtigt 8 minutter og 41 sekunder med en korthastighed på 2,54 cm/minut. Vægttabet beregnet til de nærmeste 0,1 mg af tegneblyanten over den 100 m totale længde af sporing antages at være overtrækkets slidstyrkeværdi.

Klæbning

Graden af klæbning af trykkehoved af en termisk overtræksblanding bestemmes ved den direkte måling af det omfang af vridning, der kræves for at frigøre papiret fra et trykkehoved indenfor 0,5 sekunder efter billedannelse.

Den statiske klæbeprøve gennemføres på en modificeret linietrykker, hvori papiret tvinges mod et termisk trykkehoved ved hjælp af en gummivalse eller -plade, der tjener som underlag. Trykkehovedet omfatter en vandret linie af 400 elektrisk opvarmede pletter, der samtidigt aktiveres ved at trykke på en knap. Underlagsvalsen, der også tjener til at føre papiret frem, er fastgjort på en ende med en "hex"-holder (en "hex"-holder er en holder med hexagonal patron), der sætter underlagsvalsen i rotation, når man indfører og drejer en "hex"-nøgle. "Hex"-nøglen er fastgjort i klemmen i en overvågende vridningsmåler af model 940-2 fremstillet af Waters Manufacturing Inc., som frembringer en direkte aflæsning af vridningen i inch-ounces. Denne aflæsning multipliceres med $7,06 \times 10^4$, så der konverteres til vridning i dyn-cm. Ved den passende prøvekonfiguration ligger de longitudinale akser af den overvågende vridningsmåler, "hex"-nøgle, "hex"-holder og underlagsvalse på en ret, vandret linie.

Den sædvanlige prøvestørrelse er 21 cm x 28 cm, men den

må minimalt være 21 cm x 15 cm. Resultaterne er rapporteret som et gennemsnit af 10 separate aflæsninger, som alle er taget indenfor 0,5 sekunder af pletaktivering.

Blødningsresistens

Blødningsresistens bestemmes ved den indirekte måling af billed-halo i mm på et areal af det termiske overtræk, som er billeddannet med ca. 2 Newton/m² tryk i 5 sekunder på en rektangulær aluminiumplade, der måler 25,4 mm x 101,6 mm, og som er opvarmet til 150°C ± 5°C.

Det billedførende areal bliver derpå målt til den nærmeste mm i hver dimension. Halvdelen af afstanden mellem billeddimensionen og den tilsvarende pladedimension registreres som billed-halo.

Disse forsøg fremviste følgende resultater på de ovenfor identificerede termiske ark:

<u>Egenskab</u>	<u>Termisk ark A</u>	<u>Termisk ark B</u>
Overtræksvægt:		
gram farvedanner/m ²	0,18	0,27
gram bisphenol/m ²	0,90	1,35
Farvefremkaldelse:		
intensitet (reflektans)	6,2	8,5
baggrundsreflektans	85,7	82,5
Slidstyrke:		
mg tab (3B trækkebly/ 100 m spor)	0,6	51,0
Klæbning:		
frigørelsessnoning (dyn-cm)	2.096 x 10 ⁶	3.780 x 10 ⁶
Bløderesistens:		
billed-halo (mm)	0,38	1,01

Det fremgår af disse resultater, at det termisk følsomme registreringsmateriale ifølge opfindelsen udviser signifikante fysiske og funktionelle fordele i forhold til et termisk følsomt registreringsmateriale, der ikke indeholder noget harpikspigment af urinstof-formaldehyd-typen. Strukturen og kombinationen af egenskaber, som udvises af pigmentet, muliggør fremkomsten af et registreringsmateriale med et meget lavt slid, en forbedret kontrast mellem billede og baggrund og en reduktion hvad angår klæbning og blødning. Hertil kommer, at tilstedeværelsen af pigmentet synes at have forøget effektiviteten af reaktionen mellem farvedaneren og dens co-reaktant.

EKSEMPEL 2

Man fremstiller et sort, termisk følsomt registreringsmateriale, der udviser følgende sammensætning af det tørre overtræk:

	<u>Vægt-% tørstof</u>
CVL	0,90
N-102-T	3,60
Bisphenol A	22,50
Acrawax C	10,00
Zinkstearat	6,75
Cab-O-Lite	10,00
(urinstof-formaldehydharpiks pigment)	
Methocel A15	9,75
(methylcellulose)	
Essex Gum 1390	15,00
(etherificeret kartoffelstivelse Penick & Ford)	
Vinol 325	15,00
Glyoxal (40% opløsning af glyoxal i vand)	5,00

	<u>Vægt-% tørstof</u>
Arktisk papir hvidt	0,50
Surfynol 104 H	0,65
(25% ethylenglycol, 75% Surfynol 104)	
Nopco NDW	0,10
Natriumcarbonat	<u>0,25</u>
TOTAL	<u>100,00</u>

Den ovenfor angivne blanding fremstilles ved uafhængige metoder på følgende måde:

<u>Formalingsformulering af farvedanner</u>	<u>Vægt-% tørstof</u>
Vinol 325 (10% opløsning)	30,00
Nopco NDW	0,10
Surfynol 104 H	0,40
CVL	13,90
N-102-T	<u>55,60</u>
TOTAL	<u>100,00</u>

Denne formulering findeles i attritoren med et tørstofindhold på 25%, indtil man opnår den ønskede partikelstørrelse. Dispersionen bortledes med skyllevand til en opbevaringsbeholder, hvorved der frembringes et slutteligt indhold af formalede tørstoffer på 20%.

<u>Formalingsformulering af bisphenol</u>	<u>Vægt-% tørstof</u>
Methocel A15 (5% opløsning)	15,00
Nopco NDW	0,20
Surfynol 104 H	0,80
Zinkstearat	14,35
Acrawax C	21,27
Bisphenol A	47,85

	<u>Vægt-% tørstof</u>
Natriumcarbonat	0,53
	<hr/>
TOTAL	100,00
	<hr/>

Disse bestanddele findeles i attritoren med et tørstofindhold på 20%, indtil man opnår den ønskede partikelstørrelse. Dispersionen bortledes med skyllevand til en separat opbevaringsbeholder, hvorved der fremkommer et slutteligt indhold af formalede tørstoffer på 17%.

<u>Dispersionsformulering med Cab-0-Lite</u>	<u>Vægt-% tørstof</u>
Essex Gum 1390 (20% opløsning)	39,22
Vinol 325 (10% opløsning)	34,14
Surfynol 104 H	0,50
Cab-0-Lite	26,14
	<hr/>
TOTAL	100,00
	<hr/>

Disse materialer dispergeres i en Kady-mølle med et tørstofindhold på 15%. Den resulterende dispersion bortledes til den opbevaringsbeholder, der anvendes til at holde den formalede bisphenol.

Sort, termisk følsom overtræksblanding

Den sluttelige blanding, der udviser følgende sammensætning, fremstilles i den opbevaringsbeholder, der indeholder de samlede formalede bisphenoler og Cab-0-Lite dispersioner.

	<u>Vægt-% tørstof</u>
Bisphenol, formalet	47,03
Cab-O-Lite dispersion	38,26
Arktisk papir hvidt	0,50
Glyoxal 40	5,00
Sort billedfarvedanner, formalet	6,48
Methocel A15	2,70
Surfynol 104 H	<u>0,03</u>
TOTAL	<u>100,00</u>

Den resulterende sorte billedfarve i det termisk følsomme overtræk med et indhold af tørstoffer på 15,8% udviser et langt beholderliv. Observation og evaluering af prøver, der er opnået efter en måneds opbevaring, afslørede (1) absolut ingen sedimentation af faste partikler, (2) en udpræget separation i væskefase, idet der foreligger et dobbeltlag, omfattende ca. 25 volumen-% af en klar, flydende supernatant, der let kunne omdannes til en homogen overtræksblanding under anvendelse af forsigtig omrøring, (3) ingen nedbrydning af overtrækkets rheologi efter omdannelsen, (4) ingen forringelse af funktionaliteten, og (5) under 5% tab af baggrundshvidhed fra blandetiden.

Blandingen overtrækkes på et papirsubstrat i en mængde af 5 g overtræksvægt/m², under anvendelse af et konventionelt omvendt applikatorsystem med tre valser med valsehastigheder og indsnævringsspalter, der er optimeret for at kontrollere skum. Det overtrukne papir bliver derpå tørret og kalandreret.

Det resulterende, termisk følsomme registreringsmateriale udviser et meget ringe slid og en udmærket baggrund og tilvejebringer en god billedtæthed ved termisk billedannelse. Det er således udmærket egnet til arven-

delse som termisk trykmateriale eller termisk kortregistreringsmateriale.

EKSEMPEL 3

Man fremstiller et termisk følsomt registreringsmateriale på samme måde som beskrevet i eks. 2, med undtagelse af, at man erstatter Acrawax C med stearamid (Armid HT).

Det resulterende registreringsmateriale har et meget ringe slid og tilvejebringer en udmærket kontrast mellem billede og baggrund ved termisk billeddannelse.

EKSEMPEL 4

Man fremstiller et termisk følsomt registreringsmateriale på samme måde som beskrevet i eks. 2, med undtagelse af, at Acrawax C er erstattet med behenyl-alkohol (Adol 60).

Det resulterende registreringsmateriale har meget ringe slid og tilvejebringer en udmærket kontrast mellem billede og baggrund ved termisk billeddannelse.

EKSEMPEL 5

Man fremstiller et termisk følsomt registreringsmateriale på samme måde som beskrevet i eks. 2, med undtagelse af, at Acrawax C er erstattet med stearon (en fedtketon).

Det resulterende registreringsmateriale har et meget ringe slid og tilvejebringer en udmærket kontrast mellem billede og baggrund ved termisk billeddannelse.

EKSEMPEL 6

Man fremstiller et termisk følsomt registreringsmateriale på samme måde som beskrevet i eks. 2, med undtagelse af, at lithiumstearat anvendes som smøremiddel i stedet for zinkstearat.

Det resulterende registreringsmateriale har et meget ringe slid og tilvejebringer en udmærket kontrast mellem billede og baggrund ved termisk billeddannelse.

EKSEMPEL 7

Man fremstiller et termisk følsomt registreringsmateriale på samme måde som beskrevet i eks. 2, med undtagelse af, at Natrosol 250LR (hydroxyethylcellulose) anvendes i stedet for Methocel A15.

Det resulterende registreringsmateriale har meget ringe slid og tilvejebringer en udmærket kontrast mellem billede og baggrund ved termisk billeddannelse.

Forsøgsrapport

Man fremstillede en overtræksblanding, hvori de farvedannende reaktanter var CVL (3,3-bis(4-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino-phthalid), N-102 (2-anilino-3-methyl-6-diethylamino-fluoran) og bisphenol A (4,4'-isopropyliden-diphenol), og hvori 25,38%, beregnet som tørstof i forhold til hele blandingen, var agglomereret urinstof-formaldehyd-pigment.

Man fremstillede derpå en anden overtræksblanding nøjagtigt svarende til den ovenfor angivne, med undtagelse af, at det agglomererede pigment var erstattet med urinstof-formaldehyd-pigment i form af individuelle sfæriske partikler.

Begge blandinger blev anvendt til overtrækning af basispapir, idet den anden blanding (som det fremgår af nedenstående skema) blev anvendt to gange til frembringelse af to forskellige overtræksvægte, nemlig en overtræksvægt omtrentligt svarende til overtræksvægten for den første overtræksblanding, og en anden overtræksvægt, der var noget mindre end det dobbelte af overtræksvægten af den første overtræksblanding. Man lod de overtrukne papirer tørre, og derpå blev de undersøgt for deres slidfrembringende evne og farveudvikling under anvendelse af de prøvemethoder, der er angivet i beskrivelsen.

Resultaterne fremgår af det nedenstående skema.

Urinstof-formaldehyd-pigment

	<u>Agglomereret</u>	<u>Enkelt, sfærisk</u>	
a. gram farvestof/m ²	0,33	0,34	0,51
gram bisphenol/m ²	1,20	1,25	1,86
b. intensitet af farveudvikling (reflektans)	4,4	7,0	4,4
baggrundsreflektans	88,0	87,6	85,9
c. slidfrembringende evne mg tab (3B tegneblyant/100 m spor)	2,26	157,5	★

★ den slidfrembringende evne af arket var for høj til, at den kunne måles

Som det fremgår af det ovenstående skema, frembringer anvendelsen af agglomereret urinstof-formaldehyd-pigment en enorm reduktion af den slidfrembringende evne af overtrækket, nemlig med en faktor på omkring 70. Hertil kommer, at der også foreligger en signifikant forbedring af intensiteten af farveudviklingen, hvilket fremgår af de to første tal i tabelens tredje talrække.

P a t e n t k r a v :

1. Termisk følsomt registreringsmateriale omfattende et substrat, der er overtrukket med en blanding af en i det væsentlige farveløs farvedanner, en phenolisk coreaktant og et i termografisk henseende acceptabelt bindemiddel derfor, k e n d e t e g n e t ved, at et i det væsentlige vandopløseligt, tværbundet urinstof-formaldehyd, der er agglomereret som harpikselement, er dispergeret i partikelform i blandingen.
2. Registreringsmaterialet ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at pigmentet har en gennemsnitlig agglomeratdiameter på fra 2 til 10 μ .
3. Registreringsmateriale ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det specifikke BET overfladeareal af harpikspigmentet ligger mellem 40 og 75 m^2/g .
4. Registreringsmateriale ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold mellem urinstof og formaldehyd i pigmentet ligger mellem 1:1,3 og 1:1,8.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2607439
US patenter nr. 3988522, 4032690, 4054718.