



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 63184
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 05 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ B 41 M 5/12

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	770091
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	12.01.77
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	12.01.77
(41) Tulut julkiseksi — Blivit offentlig	20.07.77
(44) Nähtävöispanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.01.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	19.01.76

Englanti-England(GB) 2031/76

- (71) Wiggins Teape Limited, P.O. Box 88, Gateway House, Basing View, Basingstoke, Hampshire RG21 2EE, Englanti-England(GB)
- (72) Paul Richard Raine, Cardiff, Wales, Lawrence Westcott, Nr. Bridgend, Glamorgan, Wales, Englanti-England(GB)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä itsenäisen paineherkän kopiointimateriaalin valmistamiseksi, ja paineherkkä kopiointimateriaali - Förfarande för framställning av ett självständigt tryckkänsligt kopieringsmaterial och ett tryckkänsligt kopieringsmaterial

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään itsenäisen paineherkän kopiointimateriaalin valmistamiseksi, joka käsittää levymateriaalin, esimerkiksi paperin päällystämisen yhdessä päällystysvaiheessa päällystekooostumuksella, joka sisältää sekä hienojakoista väriä kehittävää mineraalimateriaalia ja mikrokapseleita, jotka sisältävät värikehitysmateriaalin kanssa reagoivan värittömän värinmuodostajan liuosta, värillisen tuotteen saamiseksi.

Laajalti käytetyssä paineherkässä kopiointisysteemissä, tavallisesti tunnettu siirtosysteeminä, yläliuska on alapinnaltaan päällystetty mikrokapselilla, jotka sisältävät väritöntä värinmuodostajan liuosta ja alaliuska on päällystetty yläpinnaltaan värikehitysmateriaalilla, esimerkiksi happamalla savella tai fenoliartsilla. Useissa sovellutuksissa käytetään myös väriarkkeja, joista jokaisen alapinta on päällystetty mikrokapseleilla ja yläpinta värinkehitysmateriaalilla. Käsillä tai koneella kirjoitettaessa muodostunut paine rikkoo mikrokapselit vapauttaen täten värinmuodostusliuosta sen alapuolella olevan arkin värikehitysmateriaaliin ja aloittaen kemiallisen reaktion, joka kehittää värinmuodostajan värin.

Tällaisen järjestelyn epäkohtana on, että on välttämätöntä valmistaa vähintään kahta ja tavallisesti kolmea tyyppiä arkkeja, so. edelläesitetyt ylä-, ala- ja väliarkki.

Edellämainittujen epäkohtien poistamiseksi on ehdotettu niinsanotun itseenäisen järjestelmän käyttöä. Tässä systeemissä mikrokapselit ja värinkehitysmateriaali päällystetään samalle arkin pinnalle ja kirjoittaminen käsin tai koneella täten päällystetyn arkin yläpuolelle sijoitetulle toiselle arkille aiheuttaa kapselien rikkoutumisen ja värin muodostajan vapautumisen, joka sitten reagoi arkin värinkehitysmateriaalin kanssa muodostaen värin.

Epäkohtana itsenäisessä järjestelmässä on se, että tähän mennessä on ollut välttämätöntä valmistaa arkki kaksivaiheisen päällystyskäsittelyn avulla. Ensimmäinen vaihe käsittää mikrokapsleita sisältävän koostumuksen levittämisen arkille ja toinen vaihe värinkehitysmateriaalia olevan päällysteen levittämisen ensimmäisestä vaiheesta saadulle päällystetylle arkille.

Olisi selvästi yksinkertaisempaa ja siten halvempaa levittää mikrokapselit ja värinkehitysmateriaali samanaikaisesti yhtenä päällystyskäsittelynä. Ehdotuksia tämän suhteen on tehty esimerkiksi US-patentissa 2 730 457. Kuitenkin kokemuksemme on ollut, että tapahtuu ennenaikaista värinkehittymistä, jos tämä tehdään joko sekoittamalla mikrokapselisuspensio värinkehitysmateriaalia olevan suspension kanssa ennen päällystysvaihetta tai päällystämisen suorittamisen jälkeen.

Ennenaikaiseen värinkehitykseen vaikuttavat syyt ovat monimutkaisia eikä niitä täysin ymmärretä. Erään syyn ennenaikaiseen värinkehittymiseen oletetaan olevan sen, että mikrokapselisuspensiot valmistettuina yleensä sisältävät määrätyn määrän kapseloitumatonta värinmuodostusliuosta, joka reagoi nopeasti systeemissä olevan värikehittimen kanssa muodostaen värin. On kuitenkin havaittu, että ennenaikaista värinkehitystä voi silti tapahtua, vaikka kapseloimatonta värinmuodostusliuosta ei ole läsnä, esimerkiksi, jos se poistetaan ennen sekoittamista värinkehitysmateriaalin kanssa, mikä kuitenkin tuotantomittakaavassa olisi liian kallista. Täten aiheutuvaa syytä ennenaikaiseen värinkehittymiseen ei täysin ymmärretä, mutta tutkimuksemme perusteella oletamme, että se voi johtua kapselien ja värinkehitysmateriaalin osasten välisestä vetovoimasta. Tarkoin ei ymmärretä, kuinka tällainen vuorovaikutus aiheuttaa ennenaikaisen sinistymisen.

Kuten edellä mainittiin, on havaittu, että vaikka voitaisiin saada väritön päällystyskoostumus, koostumuksella päällystetty paperi voi värittyä joko välittömästi kuivuessaan tai muutamien päivien aikana päällystämisen jälkeen. Jälleen syytä ennenaikaiseen värinkehitykseen ei täysin ymmärretä.

Ny on havaittu, että käytettäessä hienojakoista mineraalivärinkehitysmate-

riaalia voidaan edelläesitetyt ennenaikaiset värinkehitysilmiöt oleellisesti välttää tai ainakin niitä voidaan vähentää värinkehitysmateriaalin sopivan kemiallisen käsittelyn avulla, jolloin haluttaessa mikrokapselit käsitellään myös.

Tähän käsittelyyn käytettävää materiaalia kutsutaan tämänjälkeen suoja-aineeksi.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että värinkehitysmateriaalin osasia ja haluttaessa myös mikrokapseleita käsitellään ennen päällystämistä suoja-aineella määrällä, joka riittää estämään ennenaikaisen värinkehityksen, suoja-aineen ollessa yhteensopiva mikrokapselien kanssa eikä oleellisesti värinkehitysmateriaalin kehitysominaisuuksia heikentävä.

Keksinnön mukaiselle itsenäiselle paineherkälle kopiointimateriaalille on tunnusomaista, että mikrokapselit ja värinkehitysmateriaali ovat yhdessä ainoassa päällystekerroksessa ja että kerros sisältää myös suoja-ainetta, värinkehitysmateriaalin osasia ja mahdollisesti mikrokapseleita varten, määrän, joka riittää estämään ennenaikaisen värinkehityksen, suoja-aineen ollessa yhteensopiva mikrokapselien kanssa eikä värinkehitysmateriaalin värinkehitysominaisuuksia merkittävästi heikentävä.

Määrättyjen materiaalien, joita voidaan käyttää eräiden mikrokapselityyppien kanssa, on havaittu muuttavan muiden mikrokapselityyppien sisältöä. Täten on tärkeää vakuuttua siitä, että suoja-aine on yhteensopiva käytetyn mikrokapselityypin kanssa. Esimerkkejä suoja-aineen ja mikrokapseleiden yhteensopimattomista yhdistelmistä on esitetty seuraavassa:

Hienojakoinen mineraalivärinkehitysmateriaali on edullisesti happopitoinen savi, jollaista esimerkiksi on löydetty Japanista ja jota joskus kutsutaan japanilaiseksi happosaveksi.

Hienojakoista mineraalivärinkehitysmateriaalia voidaan käsitellä suoja-aineella yksinkertaisesti sekoittamalla materiaalin suspensiota suoja-aineen kanssa. Seoksen voidaan antaa sitten seistä, haluttaessa sekoittaen.

Suoja-aine voi olla itseverkkoutuva polymeeri, missä tapauksessa voi olla edullista kuumentaa polymeerin ja värinkehitysmateriaalin seosta ennen sekoittamista mikrokapseleiden kanssa.

On edullista käsitellä värinkehitysmateriaali, ja haluttaessa mikrokapselit, ennen värinkehitysmateriaalin ja mikrokapseleiden sekoittamista.

Kuitenkin tapauksissa, joissa ei esiinny ennen aikaista värinkehittymistä välittömästi sekoituksessa, voi olla mahdollista lisätä suoja-aine sekoittamisen jälkeen, jolloin myös saavutetaan haluttu tulos.

Termiä "verkkoutuva polymeeri" käytetään tässä esitteessä tarkoittamaan ei vain polymeerejä, joissa on suuri lukumäärä toistuvia yksiköitä, vaan myös niinsanottuja esipolymeerejä tai esikondensaatteja, joissa on vain pieni määrä toistuvia yksiköitä.

Itseverkkoutuva polymeeri voi olla hartsi tai esikondensaatti, jollaisista käytetään paperiteollisuudessa märkälujuuden saamiseksi paperikudokseen. Epikloorihydriini- ja aminoplastihartsit tai -esikondensaatit ovat suositteluvia. Esimerkkejä sopivista epikloorihydriineistä ovat "Nadavin" FP ja "Nadavin" LT, joka on polyamidi/polyaminoepikloorihydriini-hartsi. Kaikkia näitä toimittaa Bayer U.K. Ltd. "Nadavin" FP on suositeltava. Esimerkkejä sopivista aminoplasteista ovat melamiiniformaldehydihartsit tai -esikondensaatit. Aminoplasteista melamiiniformaldehydimateriaalien on yleensä havaittu olevan tehokkaampia ennen aikaisten värinkehityksen estämiseksi. Esimerkki sopivasta melamiiniformaldehydihartsista on Beetle Resin BC 27, jota myy British Industrial Plastics Limited. BC 27 toimitettuna omaa noin 100 prosenttisen reaktiivisen hartsipitoisuuden ja sen kiinteäainepitoisuus on noin 93 %. Esimerkkejä sopivista melamiiniformaldehydi-esikondensaatteista ovat Beetle Resins BC 71, BC 309 ja BC 336, joita kaikkia myy myös British Industrial Plastics Limited ja ovat ne metyloitua modifioituja melamiiniformaldehydi-esikondensaatteja. BC 71 toimitettuna omaa noin 80 prosenttisen reaktiivisen hartsipitoisuuden ja sen kiinteäainepitoisuus on noin 69 %. BC 309 toimitettuna omaa noin 90 prosenttisen reaktiivisen hartsipitoisuuden ja sen kiinteäainepitoisuus on noin 80 %. BC 336 toimitettuna omaa noin 76 prosenttisen reaktiivisen hartsipitoisuuden ja sen kiinteäainepitoisuus on noin 71 %.

Muita käyttökelpoisia aminoplasteja ovat L 5084 ureaformaldehydi- ja BC 6 ureaformaldehydi-esikondensaatit, joita molempia myy British Industrial Plastics Limited. Toimitettuna edellisen reaktiivinen hartsipitoisuus on noin 70 % ja kiinteäainepitoisuus noin 68 % ja jälkimmäisen reaktiivinen hartsipitoisuus on noin 50 % ja kiinteäainepitoisuus noin 45 %.

Muita suoja-aineina käyttökelpoisia itseverkkoutuvia polymeerejä ovat ne, joita myy kauppanimillä Kymene 709 ja Kymene 557 Hercules Powder Company ja kauppanimellä NopcoBond SWS-10 Diamond Shamrock Corporation.

Jos suoja-aine on itseverkkoutuva polymeeri, värinkehitysmateriaalin käsittelytapa riippuu pääasiassa polymeerin luonteesta. Sopivien käsittelyolosuhteiden valinta on hyvin alan asiantuntijoiden hallinnassa. Käytettäes-

sä hapanta savea olevaa värikehitysmateriaalia ja edelläesitettyjä BC 27 ja BC 71 melamiiniformaldehydymateriaaleja on sopiva käsittely savilietteen kuumentaminen noin 10 prosentin kanssa hartsi- tai esikondensaattiliuosta (laskettuna hartsin painon mukaan kuivan happaman saveen suhteen) noin 2 tunnin ajan 90°C:ssa. Polyaminoepikloorihydriinihartsien ja hapanta savea olevan värikehitysmateriaalin tapauksessa sopiva käsittely on saveen sekoittaminen 10 prosentin kanssa hartsin vesiliuosta ja sekoittaminen muutamia minuutteja pH-arvolla 7 tai 8. Kuumentaminen ei ole välttämätöntä.

Kapseleita voidaan eräissä tapauksissa edullisesti käsitellä itseverkoutuvalla polymeerillä, sopivasti käyttäen samaa verkkoutuvaa polymeeriä, mitä käytetään värikehitysmateriaalin käsittelyssä.

Paperin märkälujuutta parantavia aineita, jotka eivät ole itseverkoutuvia, voidaan myös käyttää suoja-aineina, esimerkiksi polyetylenimiinihartseja kuten sellaista, jota myy kauppanimellä Polymin P BASF.

Muita suoja-aineina käytettäviä materiaaleja ovat anioniset pinta-aktiiviset aineet, erikoisesti ne, jotka sisältävät sulfaatti- tai sulfonaattiryhmiä. Esimerkkinä sulfaattiryhmän sisältävästä anionisesta pinta-aktiivisesta aineesta on lauryylisulfaatti, kuten natriumlauryylisulfaatti. Sulfonylaattia sisältäviin pinta-aktiivisiin aineisiin kuuluvat dodesyylibentseenisulfonihapposuolat, sulfosukkiinihapon dibutyyliesterit (esim. se, jota BDH Chemical Limited myy kauppanimellä Manoxol OT tai Rohm & Haas myy kauppanimellä Triton GR5) ja sulfonoidun risinoleiinihapon johdannaiset (esim. se, jota Zschimmer und Schwarz, Lahnstein, Saksan liittotasavalta myy kauppanimellä Glanzol CFD tai Glanzol 100). Glanzol CFD on itse asiassa myynnissä pääasiallisesti pehmentimenä päällystekooستمuksien varten, mutta se on myös pinta-aktiivinen aine. Esimerkki anionisesta pinta-aktiivisesta aineesta, joka soveltuu suoja-aineeksi, mutta joka ei sisällä sulfaatti- tai sulfonaattiryhmiä, on etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA).

Pehmentimet, muut kuin Glanzol CFD, jotka ovat anionisia pinta-aktiivisia aineita, ovat myös tehokkaita suoja-aineina, esimerkiksi dibutyyliflaatti, di-2-etyyliheksyyliadipaatti, dibutyylimaleaatti ja tris(Livenol 7-9)trimellitaaatti. Näissä on kuitenkin epäkohtana se, että ne muodostavat öljymäisiä tahroja päällystettyyn arkkiin eivätkä ne siten ole suositeltavia.

Toinen materiaaliluokka, jota voidaan käyttää suoja-aineina, muodostuu paperin fluoripitoisista liimausaineista, joiden tarkoitus on parantaa hydrofobisuutta. Esimerkkejä näistä materiaaleista ovat Zonyl RP ja Zonyl NF, joita myy Du Pont, ja Scotchban FC 807, jota myy 3M.

Haluttaessa voidaan käyttää eri suoja-aineiden seoksia. Eräissä tapauksissa seoksen käyttö antaa etuja yksinään seoksen aineosiin verrattuna.

Fluoripitoisten liima-aineiden ja kymeeni-hartsien, jotka on edellä mainittu, seosten on havaittu omaavan paremmat suojausominaisuudet kuin liima-aineet tai kymeeni-hartsit yksinään.

Käytettävän suoja-aineen määrä riippuu käytetyistä kapseleista ja värinkehitysmateriaaleista. Asiantuntija voi vaikeuksitta määrittää optimimäärän. Ohjeita määrien suhteen on saatavissa myöhemmin esitettävistä esimerkeistä.

Tavallisesti itsenäisessä, paineherkässä kopiointisysteemissä käytettävien mikrokapselien tulee olla paksuseinäisiä, so. lujempia kuin ne, joita käytetään edelläesitetyssä, laajemmalti levinneessä siirtosysteemissä. Samoin esiteltävässä systeemissä, joka luonnollisesti on itsenäinen järjestelmä, kapselien tulee samoin olla lujempia kuin tavallisesti paineherkässä siirtosysteemissä, jos halutaan saada tyydyttävä tuote. Alalla tunnetaan lujien kapselien valmistaminen käytettäväksi itsenäisessä, paineherkässä kopiointipaerissa, mutta esitetään se kuitenkin seuraavassa.

Vaikka on edullista käyttää lujempia kapsелеita, kuin tavallisesti käytetään paineherkässä siirtokopiointisysteemissä, havaitaan kuitenkin pieni ennenaikaisen värinkehityksen väheneminen, jos hienojakoista värinkehitysmateriaalia käsitellään itseverkkoutuvalle polymeerillä ennen sen sekoittamista mikrokapselisuspension kanssa päällystekooantumukseen saamiseksi. Muodostunut tuote on kuitenkin todennäköisesti liian värittynyt käyttöä varten.

Esiteltävässä keksinnössä käytettävien kapselien seinät voivat olla synteettisiä, esimerkiksi melamiiniformaldehydihartsia, ureaformaldehydihartsia ja akryyliamidi/akryylihapo-kopolymeriä, kuten käsittelyn alaisessa brittiläisessä patenttihakemuksessa n:o 48616/75 on esitetty, tai ureaformaldehydipolymeriä, kuten saksalaisessa patenttijulkaisussa DE 2 529 427 on esitetty. Muihin käyttökelpoisiin synteettisiin materiaaleihin kuuluvat polyakrylaatit, polyuretaanit, polyureat tai muut kuin edelläesitetyt aminoplastit. Vaihtoehtoisesti kapselien seinät voivat olla koaservoituja hydrofiilisiä kolloideja, esimerkiksi gelatiinin, arabikumin tai karboksimeetylliselluloosan (CMC) ja polyvinylimetyylietteri/maleiinihapoanhydridi-kopolymerin (PVM/MA) seoksia, kuten brittiläisessä patentissa n:o 870 476 on esitetty. Näiden kapselien saamiseksi riittävän lujiksi käytettäväksi itsenäisessä paperissa, faasisuhteen, jolla ne valmistetaan, tulisi edullisesti olla pienemmän kuin kapsелеita varten, joita on tarkoitus käyttää siirtotyyppisessä paineherkässä kopiointisysteemissä (faasisuhde on värinmuodostuslioksen painosuhte kapselin seinämateriaaliin vesiliuoksessa, josta kapselit valmistetaan). Pienemmän faasisuhteen käyttö antaa paksumpiseinäisiä kapse-

leita kuin jos käytetään suurta faasisuhdetta. Jos käytetään siirtotyyppisiä kapsелеita, esiteltävän keksinnön käyttö aiheuttaa vähemmän sinistymistä kuin jos suoja-ainetta ei ole läsnä, mutta sinistymisaste on todennäköisesti liian suuri ollakseen hyväksyttävä.

Kapselit, joissa on synteettiset seinät, esimerkiksi aminoplastimateriaaleja, ovat lujempia ja vähemmän läpäiseviä kuin gelatiinikoaservaattityyppejä. Täten taipumus ennaikaiseen sinistymiseen on pienempi synteettisillä kapsелеilla kuin gelatiinikoaservaattityyppeillä kapsелеilla. Kuitenkin on tähän mennessä havaittu edulliseksi suojata kapselit, joiden seinät ovat synteettistä materiaalia, vaikkakin ero valkoisuudessa suojatun ja suojaamattoman kopiaointimateriaalin välillä voi olla pieni. Silmä havaitsee pienet valkoisuuserot ja tulos voi suuresti vaikuttaa paperin kaupalliseen hyväksyttävyyteen.

Kaikki edellämainitut suoja-aineet eivät ole käyttökelpoisia kaikkien kapselityyppien kanssa. Anioniset pinta-aktiiviset aineet esimerkiksi uuttavat sisältöä kapsелеista, joiden seinät ovat gelatiinikoaservaattityyppiä, mutta niitä voidaan käyttää kapsелеissa, joiden seinät ovat synteettistä aminoplastia. Asiantuntijoille ei ole vaikeaa valita suoja-aine, joka soveltuu käytettäväksi niiden kapselien kanssa, joita hän haluaa käyttää.

Eräät materiaalit, joiden voisi ajatella olevan sopivia käytettäväksi suoja-aineina, ovat itse asiassa sopimattomia. Kationisten ja ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden, joiden vaikutuksen voisi olettaa olevan saman kuin anionisen pinta-aktiivisen aineen, on tähän mennessä havaittu käytännössä "myrkyttävän" värinkehitysmateriaalin, so. estävän tämän toiminnan tydyttävästi värinkehityksineen. Paperinvalmistuksessa käytettyjen, valmiiseen massaan jäävien täyteaineiden pidätysapuaineiden, jotka eräissä suhteissa ovat kemiallisesti samanlaisia märkälujuutta parantavien aineiden kanssa, voisi ajatella toimivan, mutta käytännössä on tähän mennessä havaittu niiden aiheuttaen flökkuloitumista päällystekoostumukseen. On mahdollisesti tapoja, joilla edelläesitetyt vaikeudet voitaisiin poistaa.

Keksintö ei rajoitu määrättyjen värinmuodostajien tai määrättyjen liuottimien käyttöön värinmuodostajia varten. Esimerkkejä värinmuodostajista, joita voidaan käyttää, ovat ftalidi-johdannaiset, kuten kristallivioletti-laktoni; fluoran-johdannaiset; difenyyliamiinijohdannaiset; spiropyraanijohdannaiset; ftaalimidiinijohdannaiset; ja eri värien bentsoyylileuko-johdannaiset. Kuten alalla hyvin tunnetaan, voidaan käyttää värinmuodostajien seoksia. Esimerkkejä käyttökelpoisista liuottimista ovat osittainhydrattujen terfenylien seokset; klooratut parafiinit; bifenyylijohdannaiset, diaryyli-

metaanijohdannaiset, alkyylinaftaleenit, dibentsyylibentseenien seokset; ftalaatti- tai fosfaattiesterit tai 10-14 hiiliatomia sisältävät alkyylibentseenit. Liuottimia voidaan käyttää sekoitettuina laimentimien, kuten ke-rosiinin kanssa.

Jos halutaan käsitellä kapseleita suoja-aineella samoin kuin värinkehi-tysmateriaalia, olosuhteet kapselien käsittelyssä riippuvat kulloinkin käy-tetystä materiaalista. Kokenut asiantuntija pystyy valitsemaan nämä olosuh-teet. Opastusta on annettu eräissä myöhemmin esitettävissä esimerkeissä.

Päällystyskoostumus voi sisältää myös täyteainetta päällystyskoostumuk-sen reologisten ominaisuuksien parantamiseksi ja päällystetyn arkin valkoi-suuden suurentamiseksi. Sopiviin täyteaineisiin kuuluvat kaoliini ja kalsium-karbonaatti. Näillä täyteaineilla on joskus erittäin heikko värinkehityskyky, kuten hyvin tiedetään. Tämä kyky ei yleensä ole riittävän haitallinen huomioi-tavaksi, mutta haluttaessa täyteainetta voidaan käsitellä suoja-aineella sa-malla tavalla, kuin millä värinkehitysmateriaalia asianmukaisesti käsitellään. Olosuhteet kaoliinin käsittelyssä esimerkiksi voivat olla hyvin paljon sa-manlaiset kuin käsiteltäessä hapanta värinkehityssavea.

Sopivan sideaineen valinta päällystyskoostumusta varten on suoritettava huolella. Määrätyt sideaineet, joita tavallisesti käytetään siirtotyyppi- sessä paineherkässä kopiointipaperissa, voivat omata värinkehityskyvyn tai niillä voi olla muita epäedullisia ominaisuuksia eivätkä ne senvuoksi ole käyttökelpoisia. Esimerkiksi tärkkelyssideaine voi alentaa värinkehitysmate- riaalin reaktiokykyä mahdollisesti, koska se muodostaa kalvon värinkehit- teen osasten pinnalle. On havaittu, että voimakkaasti hydrolysoitu polyvinyyli-alkoholi on erikoisen sopiva sideaineeksi esiteltävässä päällystyskoostumuksessa.

Päällystyskoostumus voi lisäksi sisältää dispergoivaa ainetta, edulli- sesti dispergoivaa ainetta, joka myös toimii päällystyskoostumuksen pH-arvon säätäjänä. Optimaalinen pH-arvo valitaan edullisesti siten, että se edistää mahdollisimman paljon värinkehitysreaktiota. Esimerkiksi, jos kiteinen vio- lettilaktoni on yksi värinmuodostajista ja hapan savi on värinkehitysmateri- aali, sopiva pH-arvo päällystyskoostumukselle on noin 10,0.

Päällystyskoostumus voi sisältää myös ainetta kapselien suojaamiseksi ennenaikaiselta rikkoutumiselta varastoinnin ja päällystetyn arkin käsit- telyn aikana. Tällaisen suojaavan aineen (jota usein kutsutaan korotus- aineeksi) käyttö tunnetaan hyvin paineherkissä kopiointipapereissa eikä sitä siksi esitellä tässä yhteydessä tarkemmin. Kaksi esimerkkiä sopivista suo- jausmateriaaleista ovat selluloosakuituhöytyvät ja vehnätärkkelysrakeet.

Esiteltävän päällystetyn paperin tyypillinen päällysteen kuivapaino on 10-15 g/m².

Esiteltävän paperin valmistuksessa käytetyt päällystysmenetelmät voivat olla tavanomaisia päällystysmenettelyjä kuten teräpäällystys, ilmaveitsipäällystys ja telapäällystys. Tähän mennessä ei ole ollut tavallista päällystää terän avulla kapselipitoisia koostumuksia kaupallisessa mittakaavassa, koska taloudellista kevyttä päällysteen painoa ei ole voitu levittää riittävän tasaisesti. Esiteltävä keksintö helpottaa teräpäällystystä, koska koostumuksessa oleva värinkehitysmateriaali yhdessä mikrokapseleiden kanssa tarkoittaa, että levitettävän päällysteen paino on suurempi kuin pelkästään mikrokapseleita käytettäessä. Mahdollisuus päällystämiseen terää käyttäen tarjoaa huomattavia etuja käsittelyn nopeuden ja kopiointipaperin käsittelymäärän suhteen, joka voidaan käsitellä päällystyslaitoksessa.

Mekanismia, jonka mukaan suoja-aine estää ennenaikaisen värinkehittymisen päällystyskoostumuksessa itsenäisessä paperissa, ei vielä tunneta. Oletetaan, että suoja-aineen vaikutuksesta värinkehitysmateriaalin ja kapseleiden keskinäinen vetovoima heikkenee, mutta tässä suhteessa emme tahdo sitoutua mihinkään määrättyyn toimintateoriaan.

Keksinnön paremmaksi ymmärtämiseksi tarkastellaan seuraavassa mukaansiirrettyjä piirroksia, joista

kuva 1 on kaavioesitetyt suurennetuissa mittakaavassa esiteltävän paineherkän kopiointipaperin poikkileikkauksesta ja

kuva 2 on vuokaavio, joka esittää esimerkkinä käytettyä menetelmää kuvassa 1 esitetyn paperin valmistamiseksi.

Tarkasteltaessa ensin kuvaa 1 itsenäinen paineherkkä kopiointipaperiarkki käsittää paperipohjan 1, jolla on mikrokapseleita 3 ja värinkehitysmateriaalin osasia 4 sisältävä päällyste 2. Muita päällysteen aineosasia ei selvyiden vuoksi ole esitetty. Eräs näistä aineosasisista on suoja-aine, mutta ei tarkoin tiedetä, missä se sijaitsee.

Tarkasteltaessa nyt kuvaa 2, hienojakoinen värikehite, mikrokapselisuspensio, täyteaine, sideainedispersio ja pH-arvoa säättävä aine sekoitetaan keskenään päällystyskoostumuksen muodostamiseksi. Ennen sekoittamista värikehite ja haluttaessa mikrokapselit ja/tai täyteaine käsitellään suojaaineella. Haluttaessa täyteaine voidaan sekoittaa värikehitteen kanssa ennen käsittelyä suoja-aineella. Kuviossa 2 on vaihtoehdot esitetty katkoviivoilla. Seosta levitetään sitten paperialustalle ja kuivataan kuvassa 1 esitetyn paperiarkin saamiseksi.

Keksintöä esitellään nyt seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

a) Kapselien valmistus

382 grammaa 9,1-% gelatiiniliuosta, jonka pH-arvo on 6,4 sijoitetaan Waring-sekoittimeen. Sekoittimen pyöriessä pienellä kierrosnopeudella lisätään 274 g sisäfaasia, so. kapseloitavaa materiaalia. Sisäfaasi on seos, joka sisältää suhteessa 9:1 Dobane JN (10-14 hiiliatomia molekyyllissä sisältävien lineaaristen alkyylibentseenien seos, myy Shell) ja Santicizer 711 (ftalaattimateriaali, myy Monsanto) sisältäen 1,8 % (paino/paino) kiteistä violettilaktonia ja 1,4 % (paino/paino) bentsoyylileukometyleenisinistä. Sekoitinta käytetään, kunnes pisarakoko on pienempi kuin 3 μ m.

Lisätään 58 grammaa 17,6 paino-% arabikumin vesiliuosta ja 422 grammaa de-ionisoitua vettä 218 grammaan gelatiiniliuos/sisäfaasi-emulsiota. Emulsion pH säädetään arvoon 8,7 natriumhydroksidin vesiliuoksella ja lisätään 8 grammaa 5-% (paino/paino) polyvinyyli-metyylietteri/maleiinihappoanhydridin (PVM/MA) vesiliuosta hitaasti. Tämän jälkeen käytetään 14,7-% etikkahappoa alentamaan pH hitaasti arvoon 4,3, minä aikana koaservaatti erottuu ja ympäröi sisäfaasipisarat. Emulsio jäädytetään sitten 10°C:een ja käytetään 3,3 millilitraa 50-% glutaraldehydiä koaservaatin verkouttamiseksi.

Toiset 10 grammaa PVM/MA-seosta lisätään kapselien agglomeroitumisen estämiseksi. 6,0 grammaa 12,5-% paino-% natriumkarbonaatin vesiliuosta lisätään pH-puskuriksi. Sitten pH nostetaan erittäin hitaasti natriumhydroksidin avulla arvoon 10,0.

b) Päälystekoostumuksen valmistus ja levitys

30 grammaa hapanta värikehityssavea (Silton M-AB, toimittaa Mizusawa, Japani) dispergoidaan sitten veteen niin, että saadaan noin 36-% kiinteitä aineita sisältävä seos. 3 grammaa BC 71 melamiiniformaldehydiesikondensaattia lisätään suoja-aineeksi. Saatu liete kuunnennetaan sekoit-taen 90°C:n lämpötilaan, pidetään tässä lämpötilassa 5 tuntia ja jääh-dytetään sitten.

Sitten dispergoidaan 10 grammaa Dinkie 'A' savea riittävään vesimää-rään niin, että saadaan noin 36 % kiinteitä aineita sisältävä seos. Yksi gramma BC 71 melamiiniformaldehydi-esikondensaattia lisätään suoja-aineeksi ja liete kuunnennetaan 90°C:n lämpötilaan, pidetään tässä lämpö-tilassa 2 tuntia ja jäädytetään sitten.

Täten käsiteltyt Silton ja Dinkie savet sekoitetaan keskenään ja seok-sen pH säädetään arvoon 10 natriumhydroksidiliuoksen avulla.

132 millilitraa edelläesitetyllä tavalla valmistettua kapselisuspensiota lisätään sitten savilietteeseen ja sen jälkeen 30 grammaa 10-% PVOH-sideainetta (MOVIOL 56-98, myy Harlow Chemical Co. Ltd.). Saatua seosta levitetään sitten pintapainolla 9 g/m^2 49 g/m^2 painavalle aluspaperille laboratoriopäällystäjän avulla ja kuivauksen jälkeen paperin valkoisuus testataan opasimetriä käyttäen (esim. Bausch and Lamb opasimetri, esitetty U.S.-patentissa 1950975 tai Diano BNL2 opasimetri). Testi käsittää arkin heijastuskyvyn mittaamisen ja saadun tuloksen vertailun standardivalkoisen pinnan kanssa (magnesiumoksidijauheella päällystetty pinta). Tulos ilmaistaan prosentteina ja on se (arkin heijastuskyky) $\times 100$ jaettuna (standardivalkoisen pinnan heijastuskyvyllä). Mitä suurempi luku saadaan, sitä valkoisempi on tausta. Testi suoritetaan lukuisissa eri kohdissa paperilla ja tulosten keskiarvo määrätään. Vain muutaman prosentin ero voi aluksi näyttää merkityksettömältä, mutta silmä havaitsee helposti tällaisen eron ja se voi suuresti vaikuttaa paperin kaupalliseen hyväksyttävyyteen.

Keskiarvotuloksena saatiin 93% ja arkki näytti valkoiselta. Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin täten päällystetyn arkin päälle ja sille kirjoitettiin, päällystettyyn paperiin muodostui selvä sininen kuvio.

Melamiini-formaldehydi-esikondensaatin vaikutuksen osoittamiseksi suoritettiin samanlainen koe, jossa ei Siltan- tai Dinkie-savea esikäsitelty melamiini-formaldehydi-esikondensaatilla..

30 grammaa Siltan M-AB savea ja 10 grammaa Dinkie 'A' savea dispergoitiin riittävään vesimäärään, jolloin saatiin noin 40 % kiinteitä aineita sisältävä seos. Seoksen pH säädettiin arvoon 10 natriumhydroksidivesi-liuoksen avulla.

Edellä esitetyllä tavalla valmistettiin 132 millilitraa kapselisuspensiota yhdessä 30 gramman kanssa 10-% PVOH-sideainetta ("Gohsenol NH 26", toimittaa Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd., Japani).

Saatu seos oli vaaleansininen ja levitettynä paperille päällystepainoon 9 g/m^2 oli arkki vaaleansininen ja keskimääräinen taustaheijastus oli 81 %.

Esimerkki 2

Tässä esitellään erilaisten itseverkkoutuvien polymeerien käyttöä suoja-aineena.

Kolme grammaa Nadavin FP liuotettiin 60 grammaan vettä käytettäväksi suoja-aineena. Tähän liuokseen dispergoitiin 30 grammaa Siltan M-AB hapanta värikehityssavea ja 10 grammaa Dinkie 'A' savea. Kaksi grammaa 1-% Dispex N40-liuosta (dispergoiva aine, jota myy Allied Colloids Ltd 1-pro-

senttisena liuoksena) lisättiin flokkuloitumisen estämiseksi. Dispersion pH säädettiin hitaasti arvoon 10 natriumhydroksidiliuoksella.

132 millilitraa esimerkissä 1 valmistettua kapselisuspensiota lisättiin ja sitten 30 grammaa 10-% PVOH-sideainetta (MOVIOI 56-98).

Saadun seoksen väri oli erittäin vaaleansininen ja päällystettäessä paperi päällystepainoon 8 g/m^2 saatiin vaaleansininen arkki, jonka keskimääräinen taustaheijastus oli 97 %. Tämä on parannus käsittelemättömään Silton-materiaaliin nähden, joka kuten esimerkissä 1 on mainittu, antaa 81 %:n taustaheijastuksen. Toistamalla menettely käyttäen erilaisia värinmuodostusliuoksia oli käsittelyn Silton-arkin taustaheijastus 88 %.

Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin päällystettyjen arkkien päälle, jotka oli valmistettu käyttäen edelläesitettyjä käsittelymenettelyjä ja niille kirjoitettiin tavanomaista kirjoituspainetta käyttäen, saatiin selvä sininen kopio molemmille päällystetyille arkeille.

Esimerkki 3

a) Kapselien valmistus

Sekoitettiin ensin keskenään seuraavat aineet:

i) 19 grammaa BC 77 kationista ureaformaldehydihartsia, jonka reaktiivinen hartsipitoisuus oli noin 45 % ja kiinteäainepitoisuus likimain 35 % (BC 77 hartsia toimittaa British Industrial Plastics Limited);

ii) 42 grammaa R1144 (akryyliamidi/akryylihapo-kopolymerin 20-prosenttinen liuos, myy Allied Colloids Limited, viskositeetin mukaan määrätty keskimääräinen molekyylipaino 40 000 ja akryylihappopitoisuus 42 %);

iii) 200 grammaa de-ionisoitua vettä.

Seos kuumennettiin sitten 55°C :n lämpötilaan ja pidettiin siinä lämpötilassa 45 minuuttia. Tämän jälkeen lisättiin 12 grammaa BC 336 melamiini-formaldehydi-esikondensaattia ja pH alennettiin sitten arvoon 4,4 etikkahapolla.

Tämän jälkeen lisättiin 89 grammaa värinmuodostusliuosta ja täten saatua dispersiota sekoitettiin 4-5 μm :n pisarakokoon ja lisättiin 20 grammaa de-ionisoitua vettä. Seosta sekoitettiin yksi tunti 35°C :ssa ja edelleen kaksi tuntia 55°C :ssa, minkä jälkeen seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan yön aikana. Seuraavana aamuna pH nostettiin arvoon 10,0 10-% natriumhydroksidiliuoksella. Saadun kapselisuspension kiinteäainepitoisuus oli noin 30 % ja faasisuhde oli 3,4:1.

b) Päällystekoostruktuurin valmistus ja levitys

15 grammaa M-AB hapanta värikehityssavea dispergoitiin riittävään määrään vettä seoksen saamiseksi, jonka kiinteäainepitoisuus oli noin 40 % ja sitten lisättiin 1,5 grammaa BC 71 melamiini-formaldehydi-esikondensaattia

suoja-aineeksi. Seos kuumennettiin sitten 90°C:n lämpötilaan, pidettiin tässä lämpötilassa 2 tuntia ja annettiin jäähtyä. Tämän jälkeen säädettiin pH arvoon 10 natriumsilikaatilla.

20 millilitraa kapselisuspensiota (kapselien kuivapaino 5,5 g) sekoitettiin sitten 0,55 gramman kanssa suoja-aineena käytettyä BC 71 melamiini-formaldehydihartsia ja seos kuumennettiin 70°C:n lämpötilaan, pidettiin tässä lämpötilassa 1 tunti ja sen annettiin jäähtyä.

Käsitelty värinkehityssavidispersio ja käsitelty kapselisuspensio sekoitettiin sitten keskenään ja 15 millilitraa 10-% polyvinyylialkoholia ("Gohsenol NH 26") lisättiin sekoittaen ja sitten 15 grammaa kaoliinia (Dinkie 'A'), myös sekoittaen.

Saadulla seoksella päällystettiin sitten paperiarkkeja, kuten esimerkiksi 1 ja 2 on esitetty paitsi, että päällysteen paino oli 12,5 g/m². Arkin valkoisuus testattiin ja keskiarvoksi saatiin 93,5 %. Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin täten päällystetyn arkin päälle ja kirjoitettiin tavanomaista kirjoituspainetta käyttäen, muodostui päällystetylle arkille selvä sininen kuvio.

Arkin valkoisuusmittaus toistettiin 10 vuorokauden kuluttua ja tällöin saatiin keskimääräiseksi arvoksi 88 %.

Esimerkki 4

a) Kapselien valmistus

Tämä suoritettiin esimerkissä 3 esitetyllä tavalla paitsi, että värinmuodostusliuoksen lisäämisen ja jauhamisen jälkeen lisättiin 40 grammaa de-ionisoitua vettä ja 10 grammaa BC 336. Muut vaiheet olivat samat kuin esimerkissä 3.

b) Päällystekooostumuksen valmistus ja levitys

20 grammaa Siltan M-AB hapanta värikehityssavea dispergoitiin riittävään vesimäärään likimain 40 % kiinteitä aineita sisältävän seoksen saamiseksi ja sitten lisättiin 2,0 grammaa BC 71 melamiini-formaldehydiesikondensaattia suoja-aineeksi. Seos kuumennettiin sitten 90°C:n lämpötilaan, pidettiin tässä lämpötilassa 2 tuntia ja annettiin jäähtyä. Tämän jälkeen säädettiin pH arvoon 10 natriumsilikaatilla.

15 grammaa kaoliinia (Dinkie 'A') dispergoitiin riittävään määrään vettä niin, että saatiin noin 50 % kiinteitä aineita sisältävä seos ja 1,5 grammaa BC 71 melamiini-formaldehydi-esikondensaattia lisättiin sitten suoja-aineeksi. Seos kuumennettiin sitten 90°C:n lämpötilaan, pidettiin sitten tässä lämpötilassa 2 tuntia ja sen annettiin jäähtyä.

Käsitelty värikehityssavidispersio ja käsitelty kaoliinidispersio sekoitettiin sitten keskenään.

25 millilitraa kapselisuspensiota (kapselien kuivapaino 5,8 g) sekoitettiin sitten 0,58 gramman kanssa BC 71 melamiiniformaldehydi-esikondensaattia suoja-aineena ja seos kuumennettiin 70°C:n lämpötilaan, pidettiin tässä lämpötilassa 1 tunti ja sen annettiin jäähtyä. Täten käsitelty kapselisuspensio lisättiin sitten käsiteltyyn savidispersioon.

Tämän jälkeen lisättiin 15 millilitraa 10- % polyvinyylialkoholiliuosta ("Gohsenol NH 26") sekoittaen.

Saadulla koostumuksella päällystettiin sitten paperiarkkeja, kuten edellisissä esimerkeissä on esitetty paitsi, että päällysteen paino oli 14 g/m². Arkin valkoisuus testattiin ja keskiarvotulokseksi saatiin 97 %. Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin täten päällystetyn arkin päälle ja sille kirjoitettiin tavanomaista kirjoituspainetta käyttäen, muodostui selvä sininen kuva päällystetylle arkille.

Arkin valkoisuusmittaus toistettiin 10 päivän kuluttua, jolloin saatiin keskiarvoksi 96 %.

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä käytetyt kapselit olivat samoja kuin esimerkissä 4 paitsi, että niitä ei käsitelty melamiiniformaldehydillä.

15 grammaa Siltan M-AB hapanta värikehityssavea dispergoitiin riittävään vesimäärään niin, että saatiin noin 40 % kiinteitä aineita sisältävä seos ja sitten lisättiin 1,5 grammaa BC 27 melamiiniformaldehydhartsia suoja-aineeksi. Seos kuumennettiin 90°C:n lämpötilaan, pidettiin tässä lämpötilassa 2 tuntia ja annettiin jäähtyä. Tämän jälkeen säädettiin pH arvoon 10 natriumsilikaatin avulla.

Lisättiin 25 millilitraa kapselisuspensiota (kapselikuivapaino 5,8 g), sitten 15 millilitraa 10- % polyvinyylialkoholia ("Gohsenol NH 26") ja 15 grammaa kaoliinia (Dinkie 'A'), molemmat sekoittaen.

Saatua koostumusta levitettiin sitten paperiarkille edellisissä esimerkeissä esitetyllä tavalla paitsi, että päällysteen paino on 13,6 g/m². Arkin valkoisuus mitattiin ja keskiarvoksi saatiin 96,5 %. Kun tavanomainen paperiarkki sijoitettiin täten päällystetyn arkin päälle ja sille kirjoitettiin tavallista kirjoituspainetta käyttäen, muodostui selväpiirteinen kuva päällystetylle arkille.

Arkin valkoisuus mitattiin uudestaan 10 päivän kuluttua, jolloin keskiarvoksi saatiin 96 %.

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä käytetyt kapselit valmistettiin samoin kuin esimerkissä 4 paitsi, että niitä ei käsitelty melamiiniformaldehydillä.

30 grammaa Siltan M-AB savea dispergoitiin riittävään määrään vettä

niin, että saatiin noin 40 kiinteitä aineita käsittävä seos. Tämän jälkeen säädettiin pH arvoon 10 natriumsilikaatilla. Dispersio jaettiin sitten kahteen osaan, joista toista käsiteltiin BC 71 melamiiniformaldehydi-esikondensaatilla suoja-aineena, kuten esimerkissä 4 on esitetty.

Molempiin savidisersion osiin lisättiin 22 millilitraa kapselisuspensiota (kapselikuivapaino noin 7 g) ja sitten sekoittaen 15 millilitraa 10-% PVOH:ta ("Gohsenol NH 26"). Saatuja koostumuksia, jotka molemmat olivat värittömiä, levitettiin sitten paperiarkkeille, kuten edelläolevissa esimerkeissä on esitetty, päällystepainon 8 g/m^2 saamiseksi. Arkin, joilla oli käsiteltyä savikoostumusta, väri oli valkoinen ja sen keskimääräinen taustaheijastusarvo oli 95%, kun taas käsittelemättömällä savikoostumuksella saatiin 91 % keskimääräinen taustaheijastus.

Kun tavallisia paperiarkkeja sijoitettiin molemmille täten käsitetyille arkeille ja niille kirjoitettiin tavallista kirjoituspainetta käyttäen, muodostui selväpiirteinen kuva molempiin arkkeihin, mutta käsitellyllä savella päällystetyllä arkilla oleva kuva oli selvempi.

Taustaheijastusmittaukset toistettiin 10 päivän kuluttua ja käsittelemättömällä savella päällystetyn arkin keskimääräinen arvo oli 85 %. Käsitellyn saviarkin arvo oli 92 %.

Esimerkki 7

Tässä esitellään aminoepikloorihydrinihartsin käyttöä suoja-aineena melamiiniformaldehydihartsin tai -esikondensaatin asemesta.

Tässä esimerkissä käytetyt kapselit valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 4 paitsi, että niitä ei käsitelty melamiiniformaldehydillä.

15 grammaa Siltan M-AB hapanta värikehityssavea dispergoitiin riittäväan vesimäärään, joka sisälsi 1,5 grammaa Nadavin FP aminoepikloorihydrinihartsia suoja-aineena, jolloin saatiin noin 30 % kiinteitä aineita sisältävä seos. Seoksen pH säädettiin arvoon 8 natriumhydroksidilla ja sitä sekoitettiin huoneenlämpötilassa muutamia minuutteja. Sitten pH säädettiin arvoon 10 natriumhydroksidilla.

Lisättiin 22 millilitraa kapselisuspensiota (7 gramman kuivapaino) ja sitten 15 millilitraa 10-% polyvinyylialkoholia ("Gohsenol NH 26") sekoittaen. Saatua koostumusta levitettiin sitten paperiarkille päällystepainoon 8 g/m^2 . Arkin väri oli valkoinen ja valkoisuustestissä saatiin keskimääräiseksi heijastukseksi 93 %.

Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin päällystetylle arkille ja sille kirjoitettiin tavallista kirjoituspainetta käyttäen, muodostui selväpiirteinen kuva päällystettyyn arkkiin.

Arkin valkoisuusmittaus toistettiin 10 päivän kuluttua, jolloin keskimääräiseksi arvoksi saatiin 92,1 %.

Voidaan havaita, että ei ole välttämätöntä kuumentaa Nadavin-hartsia, niin kuin tehtiin edellä esitetylle melamiiniformaldehydihartsille. Lisäksi mahdollisuus formaldehydihöyryjen kehittymiselle on minimaalinen.

Esimerkki 8

Tässä esitetään tämän keksinnön mukaisen paineherkän kopiointipaperin valmistamista suorittamalla päällystys täysimittakaavaisella päällystyslaitteella laboratoriopäällystyslaitteen asemesta.

a) Kapselien valmistus

Tämä tehtiin faasisuhteessa 2,7:1 seuraavasti:

80,0 kilogrammaa kuumaa de-ionisoitua vettä-sekoitettiin 16,8 kilogramman kanssa R1144 akryyliamidi/akryylihapo-kopolymeeriä ja lämpötila nostettiin 55°C:een. Lisättiin 7,6 kg BC 77 ureaformaldehydihartsia ja seosta sekoitettiin 40 minuuttia säilyttäen lämpötila 55°C:ssa. Tämän jälkeen lisättiin 8,9 kg BC 336 melamiiniformaldehydi-esikondensaattia ja pH säädettiin arvoon 4,4 etikkahapolla. Sitten lisättiin 36,4 kg värinmuodostusliuosta ja täten saatu dispersio jauhettiin 4-5 μ m:n pisarakokoon. Sitten pH säädettiin arvoon 4,0 etikkahapolla ja seos kuumennettiin 55°C:een ja sitä pidettiin tässä lämpötilassa 3 tuntia. Seoksen pH nostettiin sitten arvoon 10,0 ja sitä sekoitettiin yön ylitse. Saadun kapseliemulsion kiinteäainepitoisuus oli 29,5 %.

b) Päällystekoostruktuurin valmistus ja levitys

100 litraa vettä lisättiin kaseiniinastiaan ja 50 kg Silton M-AB savea dispergoitiin tähän veteen. Tämän jälkeen lisättiin 5 kg BC 71 melamiiniformaldehydi-esikondensaattia suoja-aineeksi ja seosta pidettiin 90°C:n yläpuolella olevassa lämpötilassa 2 tuntia sekoittaen. Seos siirrettiin sitten tankomyllyyn ja menettely toistettiin käyttäen lisäksi 50 kg Silton M-AB savea.

100 kg Dinkie 'A'-savea käsiteltiin samoin kuin Silton M-AB savea ja saatu seos siirrettiin myös tankomyllyyn.

13 kg 50- % natriumsilikaatin vesiliuosta lisättiin sitten ja ja saatu saviliete siirrettiin varastoastiaan.

11 kg PVOH:ta ("Gohsenol NH 26") lisättiin 136 litraan vettä kaseiniinastiasaan. Vesi kuumennettiin 90°C:n lämpötilaan PVOH:n liuottamiseksi ja liuos siirrettiin myös tankomyllyyn.

145 litraa (kapselikuivapaino 47 kg) kapselisuspensiota valmistettuna kohdan a) mukaan edellä lisättiin sitten kaseiniinastiaan. Lisättiin 4,7 kg BC 71 melamiiniformaldehydi-esikondensaattia suoja-aineeksi ja sekoitettiin

seokseen ja seos kuumennettiin 70°C:een yhdeksi tunniksi sekoittaen. Seos lisättiin sitten polyvinyylialkoholiin tankomyllyssä. Sekoittamisen jälkeen saatu seos lisättiin sitten polyvinyylialkoholiin tankomyllyssä. Sekoittamisen jälkeen saatu seos lisättiin savilietteeseen varastoastiaan.

Yön yli kestäneen varastoinnin jälkeen seoksella päällystettiin paperia ilmaveitsipäällystyslaitteen avulla käyttäen erilaisia päällystepainoja. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko VIII

Päällysteen paino (g/m ²)	17,0	17,0	16,7	8,3	16,7	14,0	14,7
Keskimääräinen taustaheijastus %	95,9	96,2	97,0	96,4	96,9	95,3	96,7

Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin päällystetyn paperin päälle ja sille kirjoitettiin tavanomaista kirjoituspainetta käyttäen, muodostui selväpiirteinen sininen kuva päällystetylle arkille.

Arkin valkoisuus-mittaus toistettiin 10 päivän kuluttua 14,0 g/m² näytteellä ja saatiin keskimääräiseksi arvoksi 94,0 %.

Arkin valkoisuus mitattiin uudestaan 14 kuukauden kuluttua 14,0 g/m² näytteellä ja keskimääräiseksi arvoksi saatiin 93,4 %.

Esimerkki 9

Tässä käsitellään esiteltävän paineherkän kopiointipaperin valmistusta päällystämällä täysimittakaavaisessa päällystyslaitteessa, mutta käyttäen erilaista verkkoutuva polymeeriä kuin edellisessä esimerkissä.

a) Kapselin valmistus

Tässä esimerkissä käytetyt kapselit valmistettiin esimerkissä 8 esitellyllä tavalla.

b) päällystekoostumuksen valmistus ja levitys

10 kg Nadavin FP suoja-ainetta ja 50 kg Dispex N40 liuotettiin 209 litraan vettä tankomyllyssä. 75 kg Siltan M-AB savea ja 25 kg Dinkie 'A' savea dispergoitiin tähän veteen. Seoksen pH säädettiin hitaasti arvoon 10 14-% natriumhydroksidiliuoksen avulla.

Likimain 178 kg (kapselikuivapaino 55 kg) kohdassa a) edellä valmistettua kapsel suspensiota lisättiin savilietteeseen. Tämän jälkeen lisättiin 30 kg Dow 620 lateksisideainetta (kuivapaino 15 kg) ja sekoittamisen jälkeen seos siirrettiin varastoastiaan.

Seoksella päällystettiin paperia ilmaveitsipäällystyslaitteen avulla ja tulokset on esitetty taulukossa IX seuraavassa.

Taulukko IX

Päällysteen paino (g/m^2)	5	4	6
Keskimääräinen taustaheijastus, %	96	96	97

Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin päällystetyn arkin päälle ja kirjoitettiin tavallista kirjoituspainetta käyttäen, muodostui selväpiirteinen kuva päällystetylle arkille.

Arkin valkoisuusmittaus toistettiin 12 päivän kuluttua 6 g/m^2 arkilla ja saatiin keskimääräiseksi arvoksi 96 %.

Arkin valkoisuusmittaus suoritettiin uudestaan 10 viikon kuluttua 6 g/m^2 arkilla ja keskimääräiseksi arvoksi saatiin 96 %.

Esimerkki 10

10 grammaa Siltan M-AB savea ja 3 g Dinkie 'A' kaoliinia dispergoitiin 20 millilitraan vettä ja suoja-aine lisättiin. Seoksen pH säädettiin hitaasti arvoon 10 natriumhydroksidiliuoksen avulla. Tämän jälkeen lisättiin 38 millilitraa 17,5 % kiinteitä aineita sisältävää mikrokapselisuuspensiota (valmistettu yleisesti esimerkin 1 mukaan). Lisättiin myös 10 g 10-% PVOH-sideainetta (MOVIOL 56-98). Saatua seosta levitettiin sitten päällystepainoon 10 g/m^2 aluspaperille, joka painoi 49 g/m^2 . Kuivauksen jälkeen mitattiin taustaheijastus arkin eri kohdista ja määrättiin keskiarvo. Tulokset yhdessä vertailukokeen kanssa, jossa ei käytetty suojaainetta, on esitetty taulukossa X seuraavassa.

Taulukko X

Suoja-aine ja käytetty määrä (saven painosta)	<u>Taustaheijastus (%)</u>	
	Aluksi	10 päivän kuluttua
Ei mitään (vertailu)	84,5	81,8
Nadavin FP (10 %)	87,8	85,1
Polyamin P (10 %)	91,3	90,7
Zonyl RP (10 %)	91,2	89,7
Manoxol IB (10 %)	89,4	83,5
Kymene 709 (5 %) +	88,8	84,2
Zonyl RP (0,5 %)		

Jokainen suoja-aineella käsitellystä, päällystetystä arkista sijoitettiin tavallisen paperiarkin alapuolelle, jolle sitten kirjoitettiin. Selväpiirteinen kuva muodostui päällystettyyn arkkiin jokaisessa tapauksessa.

Esimerkki 11

a) Kapselin valmistus

42 grammaa R1144 kopolymeeriä lisättiin 170 grammaan de-ionisoitua vettä ja seos kuumennettiin 55°C:een. Lisättiin 19 grammaa BC 77 hartsia ja seosta pidettiin 55°C:n lämpötilassa 40 minuuttia. Sitten lisättiin 105 grammaa de-ionisoitua vettä ja sen jälkeen 179 grammaa värinmuodostusliuosta. Saatua dispersiota jauhettiin 4-5 μ m:n pisarakokoon ja sitten jäähdytettiin 15°C:n lämpötilaan. Tämän jälkeen lisättiin 40 grammaa BC 336 esikondensaatia ja 125 grammaa de-ionisoitua vettä ja dispersion pH säädettiin arvoon 4,15 etikkahapolla. Lämpötila pidettiin 15°C:ssa yksi tunti ja nostettiin sitten 55°C:een ja sitä ylläpidettiin edelleen kaksi tuntia. Lopuksi pH nostettiin arvoon 8,5 natriumhydroksidiliuoksella.

b) Päällystekooostumuksen valmistus ja levitys

22,5 grammaa Siltan M-AB savea ja 7,5 grammaa Dinkie 'A' kaoliinia dispergoitiin 40 millilitraan vettä ja suoja-aine lisättiin. Dispersion pH säädettiin hitaasti arvoon 10 natriumhydroksidiliuoksella. Lisättiin 65 millilitraa noin 30 %:n kiinteäainepitoisuuden omaavaa mikrokapselisuspensiota (valmistettu edelläesitetyllä tavalla). 22,5 grammaa vehnätärkkelystä (Keestar 328, toimittaa Staley Starch Company) lisättiin sitten kapselien suojaamiseksi ennen aikaiselta murtumiselta, kuten edellä on mainittu, yhdessä 15 gramman kanssa lateksisideainetta (620 Latex, toimittaa Dow Chemical). Saatua seosta levitettiin sitten noin 10 g/m² päällystepainoon alustapaperille, joka painoi 49 g/m². Kuivaamisen jälkeen (noin 105°C:ssa noin 20 sekunnin aikana) mitattiin taustaheijastus opasimetrin avulla eri kohdista arkkia ja määrättiin keskiarvo. Tulokset yhdessä vertailukokeen kanssa, jossa ei käytetty suoja-ainetta, on esitetty seuraavassa taulukossa XI.

Suoja-aine ja käytetty määrä (saven painosta laskettuna)	<u>Taulukko XI</u>	
	Taustaheijastus	
	Alkuaan	10 päivän kuluttua
Ei mitään (vertailu)	93,2	92,6
Nadavin FP (10 %)	95,0	93,9
Glanzol CFD (10 %)	95,1	94,1
Kymene 557 (5 %) +		
Zonyl RP (0,5 %)	94,7	93,3
Polyteeniemulsio (10 % polyteeniä kuivapainosta)	95,1	93,9

Jokainen suoja-aineella käsitelty, päällystetty arkki sijoitettiin tavallisen arkin alapuolelle, jolle sitten kirjoitettiin. Selväpiirteinen sininen kuva muodostui jokaiseen päällystettyyn arkkiin.

Esimerkki 12

Esimerkki 11 toistettiin käyttäen useita anionisia pinta-aktiivisia aineita suoja-aineina. Vertailutarkoituksia varten käytettiin myös suoja-aineita Nadavin FP ja Glanzol CFD samoinkuin vertailukoe, jossa ei käytetty suoja-ainetta. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa XII.

Taulukko XII

Suoja-aine ja käytetty määrä (laskettu saveen pähystä)	Taustaheijastus (%)	
	Alkuaan	10 päivän kuluttua
Ei mitään (vertailu)	93,3	92,1
Nadavin FP (10 %)	95,3	94,5
Glanzol CFD (10 %)	95,0	94,5
Dodesylbentseenisulfonihapon natriumsuola (10 %)	95,1	94,4
EDTA (10 %)	95,9	94,3
Manoxol 1B (10 %)	95,9	95,3
Manoxol 1T (10 %)	95,1	94,5
Natriumlauryylisulfaatti (10 %)	95,3	94,7
Triton GR (10 %)	96,3	95,9
Nopcote C104 (10 %)	94,7	94,1

Kukin suoja-aineella käsitellystä, päällystetystä arkista sijoitettiin tavallisen paperiarkin alapuolelle, jolle kirjoitettiin sitten. Jokaisessa tapauksessa muodostui selväpiirteinen sininen kuva päällystetylle arkille.

Esimerkki 13

22,5 grammaa Siltan M-AB savea ja 7,5 grammaa Dinkie 'A' kaoliinia dispergoitiin veteen ja lisättiin suoja-ainetta. Dispersion pH säädettiin hitaasti arvoon 10 natriumhydroksidilla. 65 millilitraa noin 30 % kiinteä-ainepitoisuuden omaavaa mikrokapselisuspensiota (valmistettu esimerkissä 11 esitetyllä tavalla) lisättiin sitten. Lisättiin myös 22,5 grammaa Kees-tar 328 vehnäntärkkelysrakeita ja 15 grammaa Dow 620 lateksisideainetta. Saadulla seoksella päällystettiin sitten noin 10 g/m² päällystepainoon aluspaperia, jonka paino oli 49 g/m². Kuivauksen jälkeen mitattiin taustaheijastus eri kohdista arkia opasimetrin avulla, kuten edellä on esitetty ja määrättiin keskiarvo. Tulokset yhdessä vertailuesimerkin kanssa, jossa ei käytetty suoja-ainetta, on esitetty seuraavassa taulukossa XIII:

Taulukko XIII

Suoja-aine ja käytetty määrä (saven painosta laskettuna)	Taustaheijastus	
	Aluksi	10 päivän kuluttua
Ei mitään (vertailu)	95,2	94,3
Nadavin FP (10 %)	96,3	95,8
Nadavin LT (10 %)	95,9	94,9
Kymene 709 (10 %)	95,9	95,1
Kymene 557 (15 %)	95,9	95,2
Kymene 557 (5 %) + Zonyl RP (0,5 %)	95,7	94,9
Glanzol CFD (10 %)	96,1	95,3
Kymene 557 (3 %) + Glanzol CFD (3 %) + Zonyl RP (0,3 %)	95,9	95,4
Nopcobond SWS 10 (10 %)	95,8	95,2

Jokainen suoja-aineella käsitelty, päällystetty arkki sijoitettiin tavallisen paperiarkin alle, jolle sitten kirjoitettiin. Selväpiirteinen sininen kuva muodostui päällystettyyn arkkiin jokaisessa tapauksessa.

Esimerkki 14

Tässä esimerkissä käytetyt kapselit valmistettiin DE-hakemusjulkaisun 2 529 427 mukaan.

22,5 grammaa Siltan M-AB savea, 7,5 grammaa Dinkie 'A' kaoliinia, suoja-ainetta ja 40 grammaa vettä sekoitettiin keskenään ja seoksen pH säädettiin arvoon 10 natriumhydroksidiliuoksella. Tämän jälkeen lisättiin 50 grammaa noin 40 % kiinteäainepitoisuuden omaavaa kapselisuspensiota ja sitten 22,5 grammaa Keestar 328 vehnätärkkelysrakeita ja 15 grammaa Dow 620 lateksia. Seosta levitettiin noin 10 g/m^2 päällystepainoon paperille, jonka paino oli 49 g/m^2 ja kuivattiin 105°C :ssa noin 20 sekuntia. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa XIV yhdessä vertailukokeen kanssa, jossa ei käytetty suoja-ainetta.

Taulukko XIV

Suoja-aine ja käytetty määrä (saven painosta laskettuna)	Taustaheijastus (%)	
	Alkuaan	10 päivän kuluttua
Ei mitään (vertailu)	76,4	64,3
Nadavin P (10 %)	90,0	85,9
Polymin P (10 %)	84,8	81,8
Zonyl RP (10 %)	85,7	79,5
Glanzol CFD (10 %)	85,7	79,9
Teepol 610 (10 %)	86,4	78,0
Teepol GD53 (10 %)	85,8	73,0

Teepol 610 on anioninen pinta-aktiivinen aine, jota toimittaa Shell ja on se sekundäärisen alkyylisulfaatin natriumsuola. Teepol GD53 on myös anioninen pinta-aktiivinen aine, jota toimittaa Shell ja on se natriumalkyyli-bentseenisulfonaatin, natriumalkoholietoksisulfaatin ja ei-ionisen alkoholi-etoksilaatin seos.

Jokainen suoja-aineella käsitelty ja päällystetty arkki sijoitettiin tavallisen paperiarkin alle, jolle sitten kirjoitettiin. Selväpiirteinen sininen kuva muodostui päällystettyyn arkkiin jokaisessa tapauksessa.

Esimerkki 15

Esimerkin 14 mukainen menettely toistettiin paitsi, että käytettiin 65 millilitraa kapseleita valmistettuna esimerkissä 11 esitetyllä tavalla esimerkissä 14 käytetyn kapselisuspension asemesta. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa XV.

Suoja-aine ja käytetty määrä (laskettu saven painosta)	Taulukko XV	
	Alkuaan	Taustaheijastus (%) 10 päivän kuluttua
Ei mitään (vertailu)	94,9	94,3
Nadavin FP (10 %)	95,4	95,0
Glanzol CFD (10 %)	96,1	95,6
Teepol 610 (10 %)	96,2	95,5
Tergitol 7 (10 %)	96,5	95,8

Tergitol 7 on anioninen pinta-aktiivinen aine, jota toimittaa BDH Chemicals Limited ja on se sekundäärisen alkyylisulfaatin natriumsuola, joka sisältää 17 hiiliatomia.

Jokainen suoja-aineella käsitelty ja päällystetty arkki sijoitettiin tavallisen paperiarkin alapuolelle, jolle sitten kirjoitettiin. Selväpiirteinen sininen kuva muodostui päällystettyyn arkkiin jokaisessa tapauksessa.

Esimerkki 16

Tässä esimerkissä esitetään esiteltävän paperin valmistus täysimittaisesta teräpäällystyslaitetta käyttäen. Käytetyt kapselit olivat yleisesti esimerkin 11 mukaisia, mutta käytetyt määrät suurennettiin ja seosta pidettiin 55°C:ssa yön ylitse jäähdyttämisen jälkeen 15°C:ssa.

22,5 kg Nadavin FP ja 269 litraa vettä pantiin lietesammioon ja 225 kg Siltol M-AB savea dispergoitiin seokseen. Dispersion pH nostettiin sitten arvoon 8 lisäämällä 13,7 g 47-% natriumhydroksidiliuosta. Sitten lisättiin 500 kg (kuivapaino 139 kg) kapselisuspensiota. Tämän jälkeen dis-

pergoitiin 225 kg Keestar 328 vehnätärkkelystä ja 75 kg Dinkie 'A' savea seokseen ja sitten lisättiin 150 kg Dow 620 lateksisideainetta (75 kg kuivapaino). Seosta levitettiin sitten päällystepainoon 14 g/m^2 paperille, joka painoi 47 g/m^2 . Päällystetyn arkin taustaheijastus oli 96,1 % välittömästi päällystämisen jälkeen, 96,0 % 10 päivän jälkeen ja 94,5 % 7 kuukauden kuluttua.

Kun tavallinen paperiarkki sijoitettiin päällystetyn arkin päälle ja sille kirjoitettiin tavallisella kirjoituspaineella, selväpiirteinen sininen kuva muodostui päällystettyyn arkkiin.

Esimerkki 17

Tässä esimerkissä käsitellään esiteltävän menetelmän käyttöä siirto-tyyppisten kapseleiden kanssa itsenäistä tyyppiä olevien kapseleiden asemesta. Kuten aikaisemmin on mainittu, tällaisten kapseleiden käyttö ei välttämättä anna hyväksyttävän valkoista arkkiä. Tulokset osoittavat kuitenkin, että esiteltävä keksintö antaa parantuneen vastustuskyvyn ennen aikaista värinkehittymistä vastaan riippumatta käytettyjen kapselien seinäpaksuudesta.

Tässä esimerkissä käytetyt kapselit valmistettiin yleisesti brittiläisessä patentissa GB 1 053 935 esimerkissä 1 esitetyn menetelmän mukaan paitsi että karboksimeetyyliselluloosaa käytettiin arabikumin asemesta. Kapselisuspensio jaettiin kolmeen erään a), b) ja c).

Erä a)

Kapselisuspensiota käsiteltiin 13-% BC71 melamiiniformaldehydi-esikondensaatin liuoksella suoja-aineena 60°C :ssa 1/2 tunnin aikana ja annettiin sen sitten jäähtyä.

40 grammaa Siltan M-AB savea dispergoitiin riittävään vesimäärään niin, että saatiin 40 % kiinteitä aineita sisältävä seos ja pH säädettiin arvoon 10 natriumsilikaatilla.

Tämän jälkeen lisättiin 100 millilitraa kapselisuspensiota sekoittaen ja saadulla koostumuksella päällystettiin paperiarkkeja. Saatiin tummansininen arkki, jonka heijastuskyky oli 19 %.

Erä b)

Kapselisuspensiota käsiteltiin samoin kuin erä a).

40 grammaa Siltan M-AB savea dispergoitiin riittävään määrään vettä niin, että saatiin 40 % kiinteitä aineita sisältävä seos. Lisättiin 4 grammaa BC 71 melamiiniformaldehydi-esikondensaattia suoja-aineeksi ja seos kuumennettiin kiehumispisteeseen ja annettiin sitten jäähtyä. Seoksen pH säädettiin arvoon 10 natriumsilikaatilla.

100 millilitraa kapselisuspensiota lisättiin sitten sekoittaen ja muodostunutta koostumusta levitettiin paperiarkille edelläesitetyllä tavalla.

Arkki oli jälleen sininen ja sen heijastus 30 %, mikä on huomattavasti suu-
rempi kuin 19 %, mikä saatiin ilman saven esikäsittelyä.

Erä c)

Tässä tapauksessa ei kapselisuspensiota esikäsitelty.

4 grammaa Nadavin FP hartsia suoja-aineena liuotettiin 60 grammaan
vettä. Tähän liuokseen dispergoitiin 40 grammaa Siltan M-AB savea niin,
että saatiin noin 40 % kiinteitä aineita sisältävä seos. Seoksen pH
säädettiin sekoittamalla useiden minuuttien aikana natriumhydroksi-
diliuosta.

Tämän jälkeen lisättiin 100 millilitraa kapselisuspensiota ja saatua
koostumusta levitettiin paperiarkille edelläesitetyllä tavalla. Arkki oli
jälleen sininen ja sen heijastus oli 39 %, mikä jälleen on huomattavasti
parempi kuin 19 %, joka saavutettiin ilman saven esikäsittelyä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä itsenäisen, paineherkän kopiointimateriaalin valmistamiseksi, joka käsittää levy materiaalin, esimerkiksi paperin päällystämisen yhdessä päällystysvaiheessa päällystekooostumuksella, joka sisältää sekä hienojakoista väriä kehittävää mineraalimateriaalia ja mikrokapseleita, jotka sisältävät värikehitysmateriaalin kanssa reagoivan värittömän värinmuodostajan liuosta, värillisen tuotteen saamiseksi, t u n n e t t u siitä, että värikehitysmateriaalin osasia ja haluttaessa myös mikrokapseleita käsitellään ennen päällystämistä suoja-aineella määrällä, joka riittää estämään ennen aikaisen värinkehityksen, suoja-aineen ollessa yhteensopiva mikrokapselien kanssa eikä oleellisesti värinkehitysmateriaalin kehitysominaisuuksia heikentävä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on itseverkkoutuva polymeeriä, esimerkiksi paperin märkälujuutta parantava itseverkkoutuva aine.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu itseverkkoutuva polymeeri on aminoplastipolymeeri, esimerkiksi ureaformaldehydi- tai melamiiniformaldehydipolymeeri.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu itseverkkoutuva polymeeri on epikloorihydriinipolymeeri, esimerkiksi aminoepikloorihydriinipolymeeri tai amidi/aminoepikloorihydriinipolymeeri.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on anioninen pinta-aktiivinen aine.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu pinta-aktiivinen aine on sulfaattipitoinen pinta-aktiivinen aine, esimerkiksi lauryylisulfaattisuola tai sulfonaattipitoinen pinta-aktiivinen aine, esimerkiksi sulfonoitu risinoleiinihappojohdannainen, dodekyylibentseenisulfonaattisuola tai sulfosukkiinihapon dibutyyli- tai dioktyyliesteri.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on fluoripitoinen paperin liima-aine.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on ei-itseverkkoutuva, paperin märkälujuutta parantava aine, esimerkiksi polyetyleeni-imiinihartsi.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suoja-aine on materiaalia, joka pystyy vähentämään mikrokapselien ja

värikehitysmateriaalin osasten välistä vetovoimaa.

10. Itsenäinen paineherkkä kopiointimateriaali käsittäen levymateriaalia päällystettynä yhdessä päällystysvaiheessa sekä hienojakoisella väriä kehittäväällä mineraalimateriaalilla, että mikrokapseleilla, jotka sisältävät värikehitysmateriaalin kanssa reagoivan värittömän värinmuodostajan liuosta värillisen tuotteen muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mikrokapselit ja värikehitysmateriaali ovat yhdessä ainoassa päällystekerroksessa ja että kerros sisältää myös suoja-ainetta, värikehitysmateriaalin osasia ja mahdollisesti mikrokapseleita varten, määrän, joka riittää estämään ennenaikaisen värikehityksen, suoja-aineen ollessa yhteensopiva mikrokapselien kanssa eikä värikehitysmateriaalin värikehitysominaisuuksia merkittävästi heikentävä.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on itseverkkoutuva polymeeriä, esimerkiksi paperin märkälujuutta parantava itseverkkoutuva aine.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu itseverkkoutuva polymeeri on aminoplastipolymeeri, esimerkiksi ureaformaldehydi- tai melamiiniformaldehydipolymeeri.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu itseverkkoutuva polymeeri on epikloorihydriinipolymeeri, esimerkiksi aminoepikloorihydriinipolymeeri tai amidi/aminoepikloorihydriini-polymeeri.

14. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on anioninen pinta-aktiivinen aine.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu pinta-aktiivinen aine on sulfaattipitoinen pinta-aktiivinen aine, esimerkiksi lauryylisulfaattisuola tai sulfonaattipitoinen pinta-aktiivinen aine, esimerkiksi sulfonoitu risinoleiinihapon johdannainen, dodekylibentseenisulfonaattisuola tai sulfosukkiinihapon dibutyyli- tai dioktyyliesteri.

16. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on fluoripitoinen paperin liima-aine.

17. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on paperin märkälujuutta parantava ei-itseverkkoutuva aine, esimerkiksi polyetyleenimiinihartsit.

18. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kopiointimateriaali, t u n n e t t u siitä, että mainittu suoja-aine on materiaalia, joka pystyy vähentämään mikrokapselien ja värikehitysmateriaalin osasten välistä vetovoimaa.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av ett självständigt tryckkänsligt kopieringsmaterial, vilket förfarande omfattar bestrykning av arkmaterial, t.ex. papper, i ett bestrykningssteg med en bestrykningskomposition som innehåller både ett finfördelat färgframkallande mineralmaterial och mikrokapslar inneslutande en lösning av en färglös färgbildare reaktiv med det färgframkallande materialet, för att bilda en färgad produkt, k ä n n e t e c k n a t därav, att partiklarna av färgframkallande material och om så önskas även mikrokapslarna före bestrykningen behandlas med ett skyddande medel i en mängd som är tillräcklig att förhindra färgframkallning i förtid, varvid det skyddande medlet lämpar sig för mikrokapslarna och icke väsentligen försvagar färgframkallningsegenskaperna i färgframkallningsmaterialet.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är en självförnätbar polymer, t.ex. ett självförnätande medel för åstadkommande av våtstyrka i papper.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda självförnätbara polymer är en aminoplastpolymer, t.ex. en karbamidformaldehyd- eller melaminformaldehydpolymer.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda självförnätbara polymer är en epiklorhydrinpolymer, t.ex. en aminoepiklorhydrinpolymer eller en amid/aminoepiklorhydrinpolymer.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är ett anjoniskt ytaktivt medel.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda ytaktiva medel är ett sulfathaltigt ytaktivt medel, t.ex. ett laurylsulfatsalt, eller ett sulfonathaltigt ytaktivt medel, t.ex. ett sulfonerat ricinoleinsyraderivat, ett dodecylbensensulfonatsalt eller en dibutyl- eller dioktylester av sulfobärnstenssyra.
7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är ett fluorhaltigt limningsmedel för papper.
8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är ett icke självförnätande medel för erhållande av våtstyrka i papper, t.ex. ett polyetyleniminharts.
9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att skyddsmedlet är ett material som reducerar inbördes attraheringen mellan mikrokapslarna och partiklarna av färgframkallande material.

10. Självständigt tryckkänsligt kopieringsmaterial som omfattar arkmaterial bestruket i ett bestrykningssteg med både ett finfördelat färgframkallande mineralmaterial och mikrokapslar inneslutande en lösning av en färglös färgbildare som är reaktiv med det färgframkallande materialet för bildning av en färgad produkt, k ä n n e t e c k n a t därav, att mikrokapslarna och det färgframkallande materialet är närvarande i ett enkelt bestrykningsskikt och att skiktet även innehåller ett skyddsmedel för partiklarna av färgframkallande material och möjligen för mikrokapslarna, i en mängd effektiv att förhindra färgframkallning i för tid, varvid skyddsmedlet lämpar sig för mikrokapslarna och ej väsentligen försvagar de färgframkallande egenskaperna i det färgframkallande materialet.

11. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är en självförnätbar polymer, t.ex. ett självförnätande medel för åstadkommande av våtstyrka i papper.

12. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda självförnätbara polymer är en aminoplastpolymer, t.ex. en karbamidformaldehyd- eller melaminformaldehydpolymer.

13. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda självförnätbara polymer är en epiklorhydrinpolymer, t.ex. en aminoepiklorhydrinpolymer eller en amid/aminoepiklorhydrin-polymer.

14. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är ett anjoniskt ytaktivt medel.

15. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda ytaktiva medel är ett sulfathaltigt ytaktivt medel, t.ex. laurylsulfatsalt, eller ett sulfonathaltigt ytaktivt medel, t.ex. ett sulfonerat ricinoleinsyraderivat, ett dodecylbensensulfonatsalt eller en dibutyl- eller dioktylester av sulfobärnstenssyra.

16. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är ett fluorhaltigt limningsmedel för papper.

17. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda skyddande medel är ett icke självförnätande medel för erhållande av våtstyrka i papper, t.ex. ett polyetyleniminharts.

18. Kopieringsmaterial enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att skyddsmedlet är ett material som reducerar inbördes attraheringen mellan mikrokapslarna och partiklarna av färgframkallande material.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

