

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145038 B



- (21) Ansøgning nr. 5319/76 (51) Int.Cl.³ B 41 M 5/16
(22) Indleveringsdag 25. nov. 1976
(24) Løbedag 25. nov. 1976
(41) Alm. tilgængelig 29. maj 1977
(44) Fremlagt 9. aug. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 28. nov. 1975, 142498/75, JP

(71) Ansøger SUMITOMO NAUGATUCK CO. LTD., Osaka-shi, JP.

(72) Opfinder Sadao Sekiguchi, JP: Kojiro Matsumoto, JP: Tetsuo
Ishikawa, JP: Saburo Mishiba, JP: Nobujiro Izaki, JP.

(74) Fuldmægtig Th. Ostenfeld Patentbureau A/S.

- (54) Farveudviklende ark og belægningsmateriale til dannelse af et farvefremkaldende lag på et arkformet materiale.

Den foreliggende opfindelse angår et ark af registreringsmateriale, især et farveudviklende ark, hvis farvefremkaldelsesevne ved kontakt med et kromogent materiale er sensibiliseret, og som tildeler den udviklede farve forbedret modstandsdygtighed over for lys.

Der kendes adskillige typer af trykfølsomme registrerings-systemer, som benytter en elektrondonor-acceptor farvedannende reaktion mellem farveløse farvestofmellemprodukter, såsom krystalvioletlacton, benzoyl-leukomethylenblåt, malakitgrønlacton, rhodamin-B-lactam, 3-dialkylamino-7-dialkylaminofluoran og 3-methyl-2,2-spirobi(benzo[f]-chromen) og materialer, som reagerer med farvestofmellemprodukterne til frembringelse af synlige farver. Et sådant registreringsystem er det i USA-patentskrift nr. 2.730.456 beskrevne overføringskopisystem, hvor ganske små oliedråber af et farveløst

D
145038 B

farvestofmellemprodukt, som er dispergeret eller opløst i en olie, er indkapslet og anbragt som belægning på et overføringsark. Farvestofmellemproduktet overføres derefter til et kopiark ved brydning af mikrokapslerne. På det underliggende kopiark er der en belægning af en farvefremkalder indeholdende et materiale, som er reaktivt med farvestofmellemproduktet, således at der frembringes et synligt farvemærke på de steder, hvor mikrokapslerne er blevet brudt, og farvestofmellemproduktet er blevet overført. Som en modifikation af dette overføringskopisystem kan et mellemliggende ark med en farvefremkalderbelægning på den ene side og en belægning af indkapslede små oliedråber indeholdende et farveløst farvestofmellemprodukt på den anden side indsættes mellem overføringsarket og kopiarket. I USA-patentskrift nr. 2.730.457 beskrives en anden type trykfølsomt registreringsark. På dette trykfølsomme registreringsark er der på den ene side af det samme ark anbragt både en farvefremkalder og mikrokapslerne indeholdende små oliedråber, hvori et farveløst farvestofmellemprodukt er dispergeret eller opløst. Dette registreringsmateriale kendes som et "selvstændigt" system.

Som materiale, som kan frembringe en synlig farve ved kontakt med et farveløst farvestofmellemprodukt (herefter betegnet "farvefremkalder") har der i disse trykfølsomme registreringssystemer været anvendt uorganiske materialer såsom surt terra alba, aktivt terra alba, calcineret aktivt terra alba, calcineret kaolin, attapulgit, bentonit, zeolit, silikater samt talkum og organiske materialer såsom phenolforbindelser, phenolharpikser, maleinsyre-naturharpikser, delvist eller fuldstændigt hydrolyserede styren-maleinsyreanhydrid-copolymere, salte af phenolharpikser med polyvalente metaller, aromatiske carboxylsyrer, salte af aromatiske carboxylsyrer med polyvalente metaller, aromatisk carboxylsyre-aldehydpolymer, aromatisk carboxylsyre-acetylenpolymer samt salte af aromatisk carboxylsyre-aldehydpolymer med polyvalente metaller. Ved anbringelse af disse farvefremkaldere på overfladen af et arkformet materiale såsom papir, formstoffilm eller harpiksbelagt papir med henblik på fremstilling af et farveudviklende ark anvendes der sædvanligvis også et bindemiddel såsom stivelse, kasein, gelatine, acacia, albumin, tragantgummi, methylcellulose, ethylcellulose, carboxymethylcellulose, carboxyethylcellulose, hydroxyethylcellulose, polyvinylalkohol, styren-butadiencopolymer, vinylacetatcopolymer eller acrylcopolymer for at fastholde farvefremkalderen på overfladen af det arkformede materiale.

Almindeligvis er disse farvefremkaldere imidlertid utilstrækkelige og utilfredsstillende hvad farvefremkaldelsesegenskaben og/eller den udviklede farves modstandsdygtighed over for lys angår. F.eks. kan phenolharpikser ved kontakt med farveløse farvestofmellemprodukter frembyde synlige farver, som er relativt stabile over for fugt, men farvefremkaldelsesevnen er ikke tilstrækkelig, og lysmodstandsdygtigheden af den udviklede farve er ringe. Desuden er f.eks. maleinsyre-naturharpikser, delvist eller fuldstændigt hydrolyserede styren-maleinsyreanhydridcopolymerer og lignende ikke egnede til praktisk brug på grund af deres ringe farvefremkaldelsesevne.

Som et resultat af omfattende undersøgelser med henblik på afhjælpning af disse ovenfor nævnte mangler har det nu vist sig, at brug af en copolymerlatex med en vis specifik sammensætning som bindemiddel kan sensibilisere farvefremkaldelsesevnen hos en organisk farvefremkalder og forbedre den udviklede farves modstandsdygtighed mod lys. Den foreliggende opfindelse hviler herpå.

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes der et farveudviklende ark, som omfatter et arkformet materiale og et farvefremkaldende lag af et belægningsmateriale indeholdende en organisk farvefremkalder og et bindemiddel, hvilket lag befinder sig på i det mindste én overflade af det arkformede materiale, hvilket farveudviklende ark er ejendommeligt ved, at bindemidlet er en latex af en copolymer, som er fremstillet ved polymerisation af en blanding i det væsentlige bestående af ca. 20 til ca. 70 vægtprocent af en eller flere alifatiske konjugerede diolefiner med 4 til 10 carbonatomer, ca. 0,5 til ca. 15 vægtprocent af en eller flere umættede carboxylsyrer med højst 16 carbonatomer og ca. 15 til ca. 79,5 vægtprocent af en eller flere andre olefinisk umættede forbindelser med højst 16 carbonatomer, som kan copolymeriseres dermed og med et gel-indhold på ca. 95 til 100 vægtprocent.

Opfindelsen angår desuden et belægningsmateriale til dannelse af et farvefremkaldende lag på et arkformet materiale, indeholdende en organisk farvefremkalder og et bindemiddel, hvilket belægningsmateriale er ejendommeligt ved, at bindemidlet er en latex af en copolymer, som er fremstillet ved polymerisation af en blanding i det væsentlige bestående af ca. 20 til ca. 70 vægtprocent af en eller flere alifatiske konjugerede diolefiner med 4 til 10 carbonatomer, ca. 0,5 til ca. 15 vægtprocent af en eller flere umættede carboxylsyrer med højst 16 carbonatomer og ca. 15 til ca. 79,5 vægtprocent af en eller flere andre olefinisk umættede forbindelser med højst 16 carbonatomer, som kan copolymeriseres dermed og med et gel-indhold på ca. 95 til 100 vægtprocent.

I latexen indbefattes copolymeren sædvanligvis i en mængde på ca. 20 til ca. 60 vægtprocent, fortrinsvis i en mængde på ca. 40 til ca. 50 vægtprocent.

Den alifatiske konjugerede diolefin, som er en af de monomere enheder til copolymeren, er som nævnt en sådan, som indeholder 4 til 10 carbonatomer. Specifikke eksempler herpå er butadiener (f.eks. 1,3-butadien), alkyl-substituerede butadiener (f.eks. 2-methyl-1,3-butadien, 2,3-dimethyl-1,3-butadien), halogen-substituerede butadiener (f.eks. 2-chlor-1,3-butadien), substituerede konjugerede pentadiener med lige kæde, ligekædede eller forgrenede konjugerede hexadiener, etc. Blandt disse er 1,3-butadien særlig foretrukket. Indholdet af den alifatiske konjugerede diolefin i copolymeren er fra ca. 20 til ca. 70 vægtprocent baseret på den totale vægt af de monomere. Når indholdet er mindre end ca. 20 vægtprocent, er latexens adhæsionsstyrke for lav, eller dens filmdannelse utilstrækkelig. Når indholdet er højere end ca. 70 vægtprocent, reduceres den forbedrende virkning på lysmodstandsdygtigheden. Det mest foretrukne indhold befinder sig sædvanligvis i området fra ca. 30 til ca. 49 vægtprocent.

En anden monomer enhed, den umættede carboxylsyre, er som nævnt en sådan, som højst indeholder 16 carbonatomer, såsom acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyre, fumarsyre, itaconsyre, methylmaleinat, ethylmaleinat eller methylfumarat. Indholdet af den umættede carboxylsyre i copolymeren er fra ca. 0,5 til ca. 15 vægtprocent. Når indholdet er mindre end ca. 0,5 vægtprocent, er den mekaniske styrke af latexen formindsket. Når det overskrider ca. 15 vægtprocent, har viskositeten af latexen en tendens til at blive for høj. Det mest foretrukne indhold befinder sig sædvanligvis i området fra ca. 1 til ca. 5 vægtprocent.

Som den anden olefinisk umættede forbindelse, som udgør den resterende del af de monomere enheder, anvendes som nævnt en sådan, som højst indeholder 16 carbonatomer, såsom aromatiske vinylmonomere (f.eks. styren, α -methylstyren, vinyltoluen, dimethylstyren), acrylatmonomere (f.eks. methylacrylat, ethylacrylat, butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat, laurylacrylat, 2-hydroxyethylacrylat, 2-hydroxypropylacrylat, glycidylacrylat), methacrylatmonomere (f.eks. methylmethacrylat, ethylmethacrylat, 2-hydroxyethylmethacrylat, 2-hydroxypropylmethacrylat, glycidylmethacrylat), umættede nitriler (f.eks. acrylonitril, methacrylonitril, acrylamid eller N-methylolacrylamid. Blandt disse foretrækkes særligt styren, methylmethacrylat og acrylonitril.

Til forøgelse af copolymerens gel-indhold og forøgelse af den forbedrende virkning på farvefremkaldelsesevnen foretrækkes særligt brugen af monomere forbindelser, der har mindst to ethyleniske umættetheder pr. molekyle, og som er i stand til at danne en molekylært sammenkoblet struktur ligesom de andre olefiner. Eksempler på sådanne monomere forbindelser er divinylbenzen, diallylphthalat, diallylmaleinat, triallylcyanurat, ethylenglycoldimethacrylat, allylacrylat, p-isopropenylstyren, etc. Mængden af disse monomere er fortrinsvis fra ca. 5 vægtprocent eller mindre baseret på den totale vægt af de monomere enheder, fordi større mængder af dem har en tendens til at reducere det farveudviklende arks såkaldte "picking"-styrke, der er et udtryk for materialets egenskaber ved trykning.

Den copolymer er i besiddelse af et højt gel-indhold på ca. 95 til ca. 100 vægtprocent. Et så højt gel-indhold kan bidrage delvist til den bemærkelsesværdige virkning i form af forbedring af farvefremkaldelsesevnen og lysmodstandsdygtigheden af den udviklede farve. Hvis gel-indholdet er mindre end ca. 95%, sænkes lysmodstandsdygtigheden. Det mest foretrukne område for gel-indholdet er fra ca. 98 til ca. 100 vægtprocent.

Fremstilling af copolymer-latexen kan gennemføres ved hjælp af en i og for sig konventionel fremgangsmåde til emulsionspolymerisation, f.eks. ved kontinuert emulsionspolymerisation eller portionsvis emulsionspolymerisation. Omsætningen kan udføres i nærværelse af konventionelle additiver, som sædvanligvis anvendes til emulsionspolymerisation, såsom en emulgator, et kædeoverføringsmiddel, en polymerisationsinitiator, elektrolytter og et chelatdannende middel. Omsætningstemperaturen kan hensigtsmæssigt udvælges inden for et bredt område strækkende sig fra lave temperaturer til høje temperaturer. De nævnte monomere kan underkastes polymerisation som sådan eller i form af deres reaktive derivater. F.eks. kan den umættede carboxylsyre anvendes i form af dens anhydrid.

Metoden eller fremgangsmåden til fremstilling af et farveudviklende ark til trykfølsomme registreringssystemer er kendt. En sådan kendt metode eller fremgangsmåde kan også anvendes til fremstilling af det farveudviklende ark ifølge opfindelsen. En konventionel organisk farvefremkaldende, en konventionel fremgangsmåde til fremstilling af et belægningsmateriale til dannelse af et farvefremkaldende lag, en konventionel operation til påføring af belægningsmaterialet på overfladen af et arkformet materiale, etc. kan således bringes i anvendelse.

Som eksempler på den organiske farvefremkaldere kan nævnes phenolforbindelser, phenolharpikser såsom phenol-aldehyd polymere og phenol-acetylen polymere, maleinsyre-naturharpikser, delvist eller helt hydrolyserede styren-maleinsyreanhydrid copolymere, ethylen-maleinsyreanhydrid copolymere og salte af phenolharpikser med polyvalente metaller som beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.455.721, 3.516.845 og 3.732.120, aromatiske carboxylsyrer såsom benzoesyre, 3-tert-butyl-4-hydroxybenzoesyre, salicylsyre, 5-cyclohexylsalicylsyre, 3-methyl-5-tert-octylsalicylsyre, 3-phenyl-5-(α,α -dimethylbenzyl)salicylsyre, 3,5-di(α,α -dimethylbenzyl)-salicylsyre, 3,5-di(α -methylbenzyl)salicylsyre, 4-methyl-5-cyclohexylsalicylsyre, 3-(α,α -dimethylbenzyl)-6-phenylsalicylsyre, 3,6-dicyclohexyl-5-hydroxysalicylsyre, 1-hydroxy-2-carboxynaphthalen, 1-hydroxy-2-carboxy-4,7-di(α -methylbenzyl)naphthalen og 3-tert-butyl-5-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)salicylsyre og deres salte med polyvalente metaller (f.eks. zink, magnesium, aluminium, calcium, titan, mangan, nikkel, kobolt, jern, tin, chrom, kobber, vanadin) som beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.864.146 og britisk patentskrift nr. 1.329.065 og 1.392.946., aromatisk carboxylsyre-aldehyd-copolymere og aromatisk carboxylsyre-acetylen-polymere og deres salte med polyvalente metaller som beskrevet i USA-patentskrifterne nr. 3.767.449 og 3.772.052, etc. Særlig foretrukket er phenolharpikser og deres salte med polyvalente metaller, aromatiske carboxylsyrer og deres salte med polyvalente metaller, aromatisk carboxylsyre-aldehyd-copolymere og aromatisk carboxylsyre-acetylen-polymere og deres salte med polyvalente metaller, etc.

Copolymer-latexen ifølge opfindelsen, som tilvejebringer en bemærkelsesværdig forbedrende virkning på organiske farvefremkaldere, giver ikke nogen ugunstig indvirkning på uorganiske farvefremkaldere, såsom f.eks. aktivt ler, surt ler, attapulgit, bentonit, zeolit, silikat, talkum, kaolin, metaloxider (f.eks. zinkoxid, titanoxid, magnesiumoxid), metalhydroxider (f.eks. zinkhydroxid, magnesiumhydroxid), metalcarbonater (f.eks. magnesiumcarbonat, calciumcarbonat) og pigmenter (f.eks. magnesiumsulfat, calciumsulfat). Derfor kan en eller flere af disse uorganiske farvefremkaldere anvendes sammen med den organiske farvefremkaldere for at forbedre farvefremkaldelsesevnen, forøge trykkeligheden og reducere produktionsomkostningerne. Når den uorganiske farvefremkaldere anvendes, kan det være i en mængde på fra ca. 0,05 til ca. 100 vægtdele, fortrinsvis fra ca. 0,5 til ca. 40 vægtdele pr. vægtedel af den organiske farvefremkaldere.

Ved fremstilling af et belægningsmateriale til dannelselse af et farvefremkaldende lag kan den organiske farvefremkaldende dispergeres i et passende flydende medium efterfulgt af inkorporering af copolymerlatexen i den opnåede dispersion. Indholdet af den organiske farvefremkaldende i belægningsmaterialet kan sædvanligvis være fra ca. 0,5 til ca. 97 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 1,5 til ca. 80 vægtprocent, baseret på vægten af faststofkomponenterne i et sådant materiale. Som det flydende medium kan der anvendes vand og/eller et hvilket som helst organisk opløsningsmiddel, som er kompatibelt med copolymerlatexen (f.eks. methanol, ethanol, isopropanol, ethylen-glycol, propylenglycol). Også ethvert additiv, som konventionelt anvendes til fremstilling af et belægningsmateriale til dannelselse af et farvefremkaldende lag, såsom et dispergeringsmiddel, et anti-skummiddel eller et overfladeaktivt middel, kan anvendes. Mængden af copolymerlatex, som anvendes, kan varieres med den forbedrende virkning på den organiske farvefremkaldende, adhæsivstyrken, produktionsomkostninger og lignende, og den er sædvanligvis fra ca. 3 til ca. 33 vægtprocent som faststof på basis af den totale vægt af faststofkomponenterne i belægningsmaterialet. Når det ønskes, kan der med anvendes et konventionelt bindemiddel, for så vidt det ikke modvirker udøvelsen af copolymerlatexens forbedrende virkning. Mængden af et sådant konventionelt bindemiddel er sædvanligvis ikke mere end ca. 9 vægtdele, fortrinsvis ikke mere end ca. 2 vægtdele som faststof pr. vægt del faststof i copolymerlatexen.

Anbringelsen af det således fremstillede belægningsmateriale på overfladen af et arkformet materiale kan udføres ved en konventionel fremgangsmåde, f.eks. ved hjælp af belægningsanordninger såsom en luftkniv, valser, skrabere eller en påføringspresse. Påføringen kan også udføres ved hjælp af andre fremgangsmåder såsom trykning under anvendelse af en trykpresse (f.eks. bogtrykpresse, flexografi). Mængden af belægningsmateriale, som skal anvendes, er sædvanligvis fra ca. 0,3 til ca. 15 g/m², fortrinsvis fra ca. 0,5 til ca. 10 g/m², regnet som tør vægt.

Den foreliggende opfindelse beskrives i det efterfølgende nærmere ved eksempler, hvori dele og procenter er på vægtbasis, med mindre andet er vist.

Eksempel 1

Til en blanding af de i Tabel I viste materialer sættes natriumalkylbenzensulfonat (1,3 dele), natriumhydrogencarbonat (0,7 dele), kaliumpersulfat (1,0 dele) og vand (100 dele), og den resulterende blanding underkastes polymerisation ved 70°C i 18 timer i en autoklav, hvori atmosfæren er blevet erstattet med nitrogen. Efter afslutning af polymerisationen indstilles reaktionsblandingsens pH-værdi ved tilsætning af natriumhydroxid til opnåelse af en copolymerlatex.

Den copolymeres gel-indhold og den gennemsnitlige partikelstørrelse af copolymerlatexen er vist i Tabel I. Bestemmelse af gel-indholdet gennemføres ved hjælp af følgende fremgangsmåde: tørring af copolymerlatexen i luft i 2 dage til opnåelse af en film, ned-sænkning af den opnåede film i en omkring 400 gange (på vægtbasis) så stor mængde af benzen, henstand i 2 dage under lejlighedsvis omrøring, måling af den mængde af materialet, som er opløst i benzen og beregning af den mængde af gel-delen, som ikke er blevet opløst.

TABEL I

| Copolymerlatex nr. *) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | A | B |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Materiale (dele) | | | | | | | | | |
| Butadien | 35 | 35 | 35 | 33 | 35 | 30 | 48 | 35 | |
| Styren | 57,5 | 56,5 | 55 | 56 | 56,5 | 61,5 | 43 | 57,5 | |
| Acrylsyre | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 1,5 | 1,0 | 1,5 | 1,5 | |
| Fumarsyre | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 1,5 | 2,0 | 1,5 | 1,5 | |
| Methylmethacrylat | 4,5 | 4,5 | 5,0 | 4,0 | 4,5 | 4,5 | 5,0 | 4,5 | |
| Divinylbenzen | - | 1,0 | 2,0 | 4,0 | - | 1,0 | 1,0 | - | |
| Ethylenglycoldimethacrylat | - | - | - | - | 1,0 | - | - | - | |
| Dodecylmercaptan | - | - | - | - | - | - | - | 0,3 | |
| Gennemsnitlig partikel- størrelse (μ) | 0,15 | 0,16 | 0,16 | 0,18 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| Gel-indhold (%) | 95,5 | 99,7 | 100 | 100 | 99,2 | 99,6 | 99,7 | 85,3 | 83,3 |

*) Copolymerlatex nr. 1 til 7 er latexer ifølge opfindelsen.
Copolymerlatex A er en sammenlignings-latex. Copolymerlatex B er en
kommercielt tilgængelig styren-butadien copolymerlatex.

Under anvendelse af hver af de ovenfor fremstillede copolymer-latexer fremstilles et belægningsmateriale indeholdende en farvefremkaldende i overensstemmelse med den efterfølgende forskrift, og de opnåede belægningsmaterialer anbringes på den ene overflade af træfrit papir (65 g/m^2) i en mængde på 5 g/m^2 på tør basis til opnåelse af et kopiark.

| <u>Forskrift</u> | <u>Dele</u> |
|--|--------------------|
| Zinksalicylat | 10 |
| Aktivt terra alba | 90 |
| Natriumpolyacrylat | 0,6 (som faststof) |
| Oxideret stivelse | 2 (som faststof) |
| Copolymerlatex | 15 (som faststof) |
| Vand i den fornødne mængde for opnåelse af et faststof-indhold på 30%. | |

Kvaliteten af det således fremstillede kopiark vurderes ved den efterfølgende undersøgelse: Et i handelen værende overføringsark med et belægningslag af indkapslede små dråber af en alkylnaphthalen-opløsning af krystalvioletocton anbringes på den belagte overflade af kopiarket, således at belægningslaget på overføringsarket bringes i kontakt med den belagte overflade af kopipapiret, og en belastning på 107 kg/cm^2 udøves derpå, hvorved kapslerne brydes, og krystalvioletoctonen overføres til kopiarket. Efter henstand i en time på et mørkt sted måles farvetætheden af den farvede del ved hjælp af et "Macbeth" farvedensitometer, hvorved den indledende farvetæthed opnås. Endvidere måles farvetætheden af den farvede del efter eksponering for sollys i 1 eller 2 dage, og værdien af lysmodstandsdygtigheden beregnes efter følgende ligning:

$$\text{Lysmodstandsdygtighed} = \frac{\text{Farvetæthed efter eksponering for sollys}}{\text{Indledende farvetæthed}} \times 100 (\%)$$

Resultaterne vises i Tabel II.

TABEL II

| Kopiark nr. *) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | A | B |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Indledende farvetæthed | 0,78 | 0,80 | 0,86 | 0,87 | 0,78 | 0,81 | 0,81 | 0,75 | 0,75 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 1 dag (%) | 41 | 65 | 73,5 | 79,2 | 54,8 | 66,4 | 64,0 | 25,3 | 27,0 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 2 dage (%) | 29 | 53 | 59,4 | 71,6 | 45,0 | 56,7 | 51,2 | 20,0 | 22,0 |

*) Kopiark-nummeret svarer til copolymerlatex-nummeret i Tabel I.

Af Tabel II fremgår det klart, at der opnås bemærkelsesværdig forbedring af lysmodstandsdygtigheden af den udviklede farve med kopiarket ifølge opfindelsen.

Eksempel 2

Vand (200 dele), zink-3,5-di(α,α -dimethylbenzyl)salicylat (100 dele) og natriumpolyacrylat (fast komponent, 20%) (3 dele) blandes grundigt ved hjælp af et sandslibeanlæg til dannelse af en dispersion. Dernæst sættes vand (100 dele) og copolymerlatex fremstillet som i Eksempel 1 (15 dele som faststof) dertil til fremstilling af et belægningsmateriale. Under anvendelse af det således opnåede belægningsmateriale fremstilles et kopiark som i Eksempel 1, og dets kvalitet vurderes ved den i Eksempel 1 nævnte undersøgelse.

Resultaterne vises i Tabel III.

TABEL III

| Kopiark nr. *) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | A | B |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Indledende farvetathed | 0,76 | 0,79 | 0,82 | 0,85 | 0,86 | 0,83 | 0,78 | 0,75 | 0,75 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 1 dag (%) | 43 | 62,5 | 75,8 | 78,4 | 56,2 | 67,2 | 61,5 | 25,3 | 27,0 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 2 dage (%) | 43,3 | 55 | 58,1 | 72,6 | 46,6 | 58,6 | 53,4 | 20,0 | 22,0 |

*) Kopiark-nummeret svarer til copolymerlatex-nummeret i Tabel I.

Eksempel 3

Som i Eksempel 2 fremstilles et kopiark ifølge nedenstående forskrift:

| <u>Forskrift</u> | <u>Dele</u> |
|---|-------------------|
| Aktivt terra alba | 90 |
| Phenolharpiks (p-phenylphenol-aldehyd polykondensationsprodukt) | 10 |
| Natrium-hexamethaphosphat | 1 |
| NaOH | 0,8 |
| Oxideret stivelse | 5 (som faststof) |
| Copolymerlatex | 15 (som faststof) |

Vand i tilstrækkelig mængde til opnåelse af et faststof-indhold på 30%.

Det opnåede kopiark udviser forbedret lysmodstandsdygtighed.

Eksempel 4

Til en blanding af de i Tabel IV viste materialer sættes natrium-alkylbenzensulfonat (1,3 dele), natriumhydrogencarbonat (0,7 dele), kaliumpersulfat (1,0 dele) og vand (100 dele), og den resulterende blanding underkastes polymerisation ved 70°C i 18 timer i en autoklav, hvori atmosfæren er blevet erstattet med nitrogengas. Efter afslutning af polymerisationen indstilles reaktionsblandingsens pH-værdi ved tilsætning af natriumhydroxid til opnåelse af en copolymerlatex.

Den copolymeres gel-indhold og den gennemsnitlige partikelstørrelse af latexen vises i Tabel IV.

TABEL IV

| Copolymerlatex nr. *) | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | C | D |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Materialiale (dele) | | | | | | | | |
| Butadien | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | |
| Styren | 56,5 | 56,5 | 58,5 | 60,0 | - | 50 | 57,5 | |
| Acrylonitril | - | - | - | - | - | 10 | - | |
| Acrylsyre | 1,5 | 1,5 | 3,0 | 1,5 | 1,0 | 1,5 | 1,5 | |
| Itaconsyre | 0,5 | 1,5 | 1,0 | 0,5 | - | 1,5 | 1,5 | |
| Methylmethacrylat | 4,5 | 4,5 | - | - | 63 | - | 4,5 | |
| Glycidylmethacrylat | - | - | - | 2,0 | - | - | - | |
| Hydroxyethylacrylat | 1,0 | - | 2,0 | - | - | 1,0 | - | |
| Divinylbenzen | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | - | |
| Dodecylmercaptan | 0,2 | 0,4 | - | 0,2 | - | - | 0,3 | |
| Gennemsnitlig partikelstørrelse (μ) | 0,14 | 0,13 | 0,18 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,16 |
| Gel-indhold (%) | 98,0 | 97,5 | 99,4 | 99,7 | 99,0 | 99,3 | 85,3 | 70,1 |

*) Copolymerlatex nr. 8 til 13 er latexer ifølge opfindelsen.
Copolymerlatex C er en sammenlignings-latex. Copolymerlatex D er en
kommercielt tilgængelig styren-butadien copolymerlatex.

145038

Under anvendelse af hver af de ovenfor fremstillede copolymer-latexer fremstilles et belægningsmateriale indeholdende en farvefremkaldende ved følgende fremgangsmåde: Opløsning af et dispergeringsmiddel af typen "Demol N" (1 del) i vand 150 dele), tilsætning af zink-3-phenylsalicylat (15 dele), zinkoxid (10 dele) og aktivt terra alba (75 dele) til opløsningen under omrøring og tilsætning dertil af en 10% opløsning af oxideret stivelse (10 dele), den i Tabel IV viste copolymerlatex (10 dele som faststof) og en carboxyl-modificeret styren-butadien copolymerlatex af typen "SN-304 K" med gelindhold 86% (5 dele som faststof) under omrøring. Det således opnåede belægningsmateriale anbringes på den ene overflade af træfrit papir (65 g/m^2) i en mængde på 5 g/m^2 på tør basis til opnåelse af et kopiark, hvis kvalitet dernæst vurderes ved samme fremgangsmåde som i Eksempel 1.

Resultaterne vises i Tabel V.

TABEL V

| Kopiark nr. *) | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | C | D |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Indledende farvetæthed | 0,90 | 0,90 | 0,88 | 0,90 | 0,88 | 0,85 | 0,88 | 0,88 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 1 dag (%) | 62,1 | 51,6 | 61,2 | 61,3 | 66 | 66,8 | 23,4 | 24,7 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 2 dage (%) | 49,5 | 44,2 | 58,1 | 51,2 | 50 | 53,3 | 21,5 | 23,1 |

*) Kopiark-nummeret svarer til copolymerlatex-nummeret i Tabel IV.

Eksempel 5

Under anvendelse af hver af de i Eksempel 1 fremstillede copolymerlatexer nr. 4 og A fremstilles et belægningsmateriale indeholdende en farvefremkaldende efter følgende forskrift:

| <u>Forskrift</u> | <u>Dele</u> |
|---|--------------------|
| Zink-3,5-di(α,α -dimethylbenzyl)-salicylat | 4 |
| Zinkoxid | 20 |
| Aluminiumhydroxid | 60 |
| Titanoxid | 16 |
| Natriumpolyacrylat | 0,6 (som faststof) |
| Oxideret stivelse | 10 (som faststof) |
| Copolymerlatex nr. 4 eller A | 5 (som faststof) |

Vand i tilstrækkelig mængde til opnåelse af et faststof-indhold på 30%

Det således opnåede belægningsmateriale anbringes på overfladen af laget, som er belagt med mikrokapsler på det samme overføringsark, som anvendtes i Eksempel 1, i en mængde på 5 g/m^2 på tør basis til opnåelse af et selvstændigt ark, som dernæst farvefremkaldes under en belastning på 107 kg/m^2 til vurdering af dets kvalitet under anvendelse af samme fremgangsmåde som i Eksempel 1.

Resultaterne vises i Tabel VI.

TABEL VI

| Kopiark nr. *) | 4 | A |
|--|------|------|
| Indledende farvetæthed | 0,80 | 0,75 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 1 dag (%) | 64,5 | 25,5 |
| Lysmodstandsdygtighed efter 2 dage (%) | 52 | 21 |

*) Kopiark-nummeret svarer til copolymerlatex-nummeret.

PATENTKRAV

1. Farveudviklende ark omfattende et arkformet materiale og et farvefremkaldende lag af et belægningsmateriale indeholdende en organisk farvefremkalder og et bindemiddel, hvilket lag befinder sig på i det mindste én overflade af det arkformede materiale, KENDETEGNET ved, at bindemidlet er en latex af en copolymer, som er fremstillet ved polymerisation af en blanding i det væsentlige bestående af ca. 20 til ca. 70 vægtprocent af en eller flere alifatiske konjugerede diolefiner med 4 til 10 carbonatomer, ca. 0,5 til ca. 15 vægtprocent af en eller flere umættede carboxylsyrer med højst 16 carbonatomer og ca. 15 til ca. 79,5 vægtprocent af en eller flere andre olefinisk umættede forbindelser med højst 16 carbonatomer, som kan copolymeriseres dermed og med et gel-indhold på ca. 95 til 100 vægtprocent.

2. Farveudviklende ark ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, at gel-indholdet er fra ca. 98 til ca. 100 vægtprocent.

3. Farveudviklende ark ifølge krav 1 eller 2, KENDETEGNET ved, at en monomer forbindelse med mindst to ethyleniske umættetheder pr. molekyle anvendes som anden olefinisk umættet forbindelse i en mængde på ikke mere end ca. 5 vægtprocent baseret på den totale vægt af de monomere enheder.

4. Farveudviklende ark ifølge et eller flere af kravene 1-3, KENDETEGNET ved, at copolymerlatexen har et faststofindhold på fra ca. 20 til ca. 60 vægtprocent.

5. Farveudviklende ark ifølge et eller flere af kravene 1-4, KENDETEGNET ved, at belægningsmaterialet indeholder copolymerlatexen som faststof i en mængde på fra ca. 3 til ca. 33 vægtprocent baseret på den totale vægt af faststofkomponenterne i belægningsmaterialet.

6. Farveudviklende ark ifølge et eller flere af kravene 1-5, KENDETEGNET ved, at belægningsmaterialet indeholder en uorganisk farvefremkalder i en mængde på fra ca. 0,05 til 100 vægtdele pr. vægtedel af den organiske farvefremkalder.

7. Farveudviklende ark ifølge et eller flere af kravene 1-6, KENDETEGNET ved, at indholdet af alifatiske konjugerede diolefiner med 4 til 10 carbonatomer i blandingen er ca. 30 til ca. 49 vægt-

procent.

8. Farveudviklende ark ifølge et eller flere af kravene 1-7, KENDETEGNET ved, at den anden olefinisk umættede forbindelse er udvalgt blandt aromatiske vinylmonomere, acrylatmonomere, methacrylatmonomere, umættede nitriler, acrylamid og N-methylolacrylamid.

9. Farveudviklende ark ifølge et eller flere af kravene 1-8, KENDETEGNET ved, at bindemidlet er en latex af en copolymer, som er fremstillet ved polymerisation af en blanding i det væsentlige bestående af ca. 30 til ca. 49 vægtprocent 1,3-butadien, ca. 1 til ca. 5 vægtprocent af en eller flere umættede carboxylsyrer med ikke mere end 16 carbonatomer og ca. 15 til ca. 79,5 vægtprocent af en eller flere monomere udvalgt blandt styren, methylmethacrylat og acrylonitril og med et gel-indhold på ca. 98 til ca. 100 vægtprocent.

10. Belægningsmateriale til dannelse af et farvefremkaldende lag på et arkformet materiale indeholdende en organisk farvefremkalder og et bindemiddel, KENDETEGNET ved, at bindemidlet er en latex af en copolymer, som er fremstillet ved polymerisation af en blanding i det væsentlige bestående af ca. 20 til ca. 70 vægtprocent af en eller flere alifatiske konjugerede diolefiner med 4 til 10 carbonatomer, ca. 0,5 til ca. 15 vægtprocent af en eller flere umættede carboxylsyrer med højst 16 carbonatomer og ca. 15 til ca. 79,5 vægtprocent af en eller flere andre olefinisk umættede forbindelser med højst 16 carbonatomer, som kan copolymeriseres dermed og med et gel-indhold på ca. 95 til 100 vægtprocent.

Fremdragne publikationer:
