



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137533

(51) Int. Cl.² B 41 M 5/12, B 41 M 5/16

(21) Patentsøknad nr. 1282/72

(22) Inngitt 13.04.72

(23) Løpedag 13.04.72

(41) Alment tilgjengelig fra 15.12.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 05.12.77

(30) Prioritet begjært 14.06.71, USA, nr. 152830

(54) Oppfinnelsens benevnelse Kopieringsmateriale.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY,
Main and K Streets,
Dayton, OH,
USA.

(72) Oppfinner BRUCE WILFORD BROCKETT, Dayton, OH,
ROBERT ERWIN MILLER, Dayton, OH,
MARY LOUISE HINKLE, Middleton, OH,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 120965, 124524
Britisk patent nr. 1215618, 1212731
US patent nr. 3418273, 3455721

Foreliggende oppfinnelse angår kopieringsmateriale som er utstyrt med surtreagerende fenolformaldehydharpiks som reaktant for fargeløse kromogene fargestoff-forløpere, for fremkalling av en lesbar farge.

Oljeoppløselige fenolformaldehyd-novolakkharpikser, fortrinnsvis slike som er avledet ved kondensasjon av en para-substituert fenol med formaldehyd, har lenge vært anvendt med stor økonomisk suksess for fremstilling av surtreagerende kopieringsark som kan fremkalle farge i basiskreagerende, fargeløse, kromogene fargestoff-forløpere som krystallfiolett lakton (CVL). Slike harpikser og deres anvendelse er f.eks. beskrevet i norsk patent nr. 112,873.

Det surtreagerende kopieringsark som er beskrevet i britisk patent nr. 1212731 betegner en forbedring av kopieringsmaterialet i forhold til førstnevnte patent. I henhold til sistnevnte patent, foreliggen sure vannoppløselige metallsalter som sinkklorid i arkbelegget, i blanding med partikler av oljeabsorberende kaolinleire og oljeoppløselige harpikspartikler av fenol-

formaldehyd. Kombinasjonen av metallsalt og kaolin og fenol-harpiks gir forbedret intensitet og blekningsbestandighet til den fremkalte farge i kopiavtrykk som gjøres med basiskreagerende fargeløse kromogene fargestoff-forløpere. Man fant en klar synergistisk virkning, idet forbedringen var større enn den som kunne regnes ut ved å legge sammen forbedringene i intensitet og blekningsbestandighet fremkalt av hvert av de tre midler separat (kaolin, sinkklorid og fenolharpiks). Således betegner visse vannoppløselige salter og visse oljeoppløselige harpikser i blanding med kaolin på kopierings-mottagerark en forbedring på området.

Man har nå funnet at det kan oppnås en ytterligere forbedring i kopieringshastigheten og intensiteten og/eller blekningsbestandigheten hvis både den metalliske del og den sure harpiks utgjør deler av samme oljeoppløselige molekyll og begge er tilgjengelige for fargefremkallings-reaksjonen i oljeoppløsning. Dette kan oppnås ved å benytte visse oljeoppløselige metallsalter av fenol-formaldehyd-harpikser. Slike salter kan fremstilles ved å erstatte en del av de fenoliske protoner i fenol-formaldehyd-harpiksen med visse metallioner under dannelsen av en metallharpiks, også kalt metallmodifisert harpiks.

Det modifiserte harpiksholdige kopieringsmateriale i henhold til foreliggende oppfinnelse har en ytterligere fordel i forhold til tidligere nevnte kopieringsmaterialer hvor man benytter novolakker i kombinasjon med vannoppløselige metallsalter. Findelte novolakkpartikler limes vanligvis til papir med bindemiddel av kokt stivelse og lateks som styren-butadien-latekser, men novolakker i kombinasjon med sinkklorid eller andre vannoppløselige salter kan ikke på egnet måte bindes til papir med latekser og/eller bindemiddel av kokt stivelse, og man får derfor behov for andre bindemidler som poly(vinylalkohol). Det er vanskelig å oppnå tilstrekkelig klebekraft med poly(vinylalkohol) som eneste bindemiddel og forøvrig får slike ark dårlige trykkeegenskaper i offset-presser og med offset-sverter.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt et kopieringsmateriale omfattende et bæreak forsynt med et surt reagerende fenolformaldehydharpiksmateriale som kan gi farge i basereagerende, fargeløse, kromogene fargestoff-forløpere i oppløsning i et vanlig oppløsningsmiddel for begge reaktanter, hvorved fargestoff-forløperen befinner seg enten på samme bæreak som det surt reagerende materiale eller på et separat bæreak, og dette er kjennetegnet ved at det surt reagerende materiale er et oljeopp-

løselig metallsalt av en fenolformaldehydharpiks som er fremstilt på forhånd og som er dispergert i en flytende bærer før belegging av kopieringsarkmaterialet.

Det er ifølge oppfinnelsen foretrukket at saltet er et sink (II)-parafenylfenolformaldehydresinat. Det er videre foretrukket at metallet i saltet er valgt blant metaller hvis ioner danner komplekser med acetylaceton med stabilitetskonstant-logaritmer ($\log_{10} K_{\text{stabilitet}}$ korrigert til null ionestyrke) på høyst 5,5.

Det felles oppløsningsmiddel for reaktantene befinner seg i et trykk-knuselig polymert materiale, fortrinnsvis mikrokapsler, og isoleres fra den ene eller begge reaktantene når disse er på et enkelt bærelag. I et kopieringspar-system som består av to bærearke, befinner oppløsningsmidlet seg på et av arkene enten alene eller sammen med en av reaktantene som enten er oppløst i oppløsningsmidlet eller isolert fra dette.

Når det gjelder de nødvendige mengder metallioner som skal innføres i fenol-formaldehydharpiksene for å kunne oppnå oppfinnelsens fordeler, vil vektprosenten av metallioner i gode metallo-harpikser variere avhengig av det valgte metall og den valgte harpiks. Generelt behøver man bare innføre små mengder metallioner (ca. 1% på vektbasis) for å oppnå betraktelig forbedring i blekningsbestandigheten og tegnintensiteten. Hvis man velger sink(II) som det metall som erstatter et fenolisk proton i hvert molekyl i en markedsført prøve av para-fenylfenol-formaldehydharpiks med et middel på tre repeterende enheter pr. molekyl, kan man lett innføre maksimalt ca. 6 vekt-% sink. Selv om det teoretisk er mulig å erstatte alle fenoliske protoner i fenolformaldehyd-novolakker med metallioner, fremgår det tydelig av litteraturen at bare ca. ett fenolisk proton pr. molekyl er lett tilgjengelig for utbytting, idet de andre fenoliske protoner er mindre sure på grunn av at de inngår i en intramolekylær hydrogenbinding. Med den benyttede betegnelse "Utbyttbare protoner" menes lett utbyttbare protoner, d.v.s. bare ca. ett fenolisk proton pr. molekyl harpiksblending. Således vil ovenstående vekt-%-område (1 til 6%) av sink(II) i sinkresinatet avledet fra den spesielle para-fenylfenol-formaldehydharpiks, utgjøre en metallion-utbytning på 15 til 100% av de utbyttbare protoner. For å forbedre blekningsbestandigheten og tegnintensiteten for kopiene, er det foretrukne området for protonutbytning eller metallisering i en fenolformaldehyd-novolakk mellom 30 og

100% av utbyttbare protoner. For sink(II) og de spesielle para-fenylfenol-formaldehyd-novolakker vil dette foretrukne området av protonutbytning gi en metallharpiks med en sammensetning som omfatter 2 til 6 vekt-% sink(II).

Den ovenfor beskrevne fargedannende reaktant for bruk med basiske kromogener er fullstendig oljeoppløselig (til forskjell fra sure leirer og de kombinerte reagenser som para-fenylfenol-formaldehydharpikser sammen med sinkklorid) slik at de kan brukes på mange forskjellige måter, f.eks. partikkelbelegning på underlagsarket, belegning som oppløsning på arket, beleggene i kombinasjon med innkapslede olje-oppløsningsmidler i eller inntil beleggene for oppløsning av og overføring av fargedannende middel under bruk, og belegg av oljeoppløsnings-mikrodråper av harpiksen isolert og inneholdt i organiske hydrofile polymere filmer som mikrokapsler eller tørkede emulsjonsfilmer.

Følgende metaller som kation i para-fenylfenol-formaldehydharpikser har alle vist seg å forbedre belkningsbestandigheten sammenliknet med umodifiserte para-fenylfenol-formaldehydharpikser: aluminium(III), barium(II), kadmium(II), kalsium(II), kobolt(II), kopper(III), indium(III), magnesium(II), mangan(II), molybden(V), nikkel(II), bly(II), natrium(I), strontium(II), tinn(II), titan(IV), vanadium(II), sink(II), og zirkonium(IV). Man vil se den store variasjon innen metallharpikser som er prøvet og som har vist seg gunstige for minking av bleketendensen hos trykte tegn, idet metallene finnes i gruppene IA og B, IIA, og B, IIIA og B, IVA og B, VB, VIB, VIIB og VIII i det periodiske system. Valget av metall for fremstilling av metallharpiksene som blekningsresistente fremkallere for kromogene stoffer, synes å ha liten betydning, idet alle metallharpikser så vidt man vet virker brukbart på dette vis. Visse kationer, nemlig kadmium(III), sink(II) og zirkonium(II), ga metallmodifiserte harpikser som øket intensiteten for fersktrykte tegn.

Virkningen av utbytning av fenoliske protoner med metallioner som sink(II) på intensiteten for den fremkalte farge fremgår av figuren. På figuren betegner kurven 10 absorpsjonen innen det synlige området for en oppløsning av CVL og harpiks (1 ekvivalent CVL til ca. 1,4 ekvivalenter harpiks), og kurve 11 viser absorpsjonen for en oppløsning av CVL og sinkmodifisert harpiks ifølge eks. 1 (1 ekvivalent CVL til ca. 1,3 ekvivalenter metallmodifisert harpiks inneholdende 5,0 vekt-% sink(II)). Den optiske tetthet for

toppabsorpsjonen på kurve 11 er ca. 4,7 ganger toppabsorpsjonen for kurve 10. Oppløsningsmidlet i begge tilfeller var benzen og konsentrasjonen av CVL var den samme i begge tilfeller. Ytterligere økning av absorpsjonstoppen og derfor av fargeintensiteten kan oppnås ved å utbytte flere harpiksprotoner med sink(II), eller ved å tilsette mere sinkmodifisert harpiks til oppløsningen, men virkningen blir naturligvis mindre tydelig etter hvert som maksimalvirkningen nåes. Ved punktet for maksimal virkning kan kurven 11 økes med ca 50 ganger den optiske tetthet for kurve 10.

Generelt har man funnet at virkningen hos metallmodifiserte harpikser til forbedring av fargeproduksjonen i kromogene fargestoff-forløpere som CVL, står i omvendt forhold til den kompleksdannende evne for det metalljon som brukes til fremstilling av metallo-harpiksen. For eksempel vil metaller som danner meget stabile komplekser med acetylaceton, med logarytmiske stabilitetskonstanter ($\log_{10} K_{\text{stabilitet}}$ korrigert til null jonestyrke) på over ca. 5,5, generelt ikke øke CVL-fargedanningen når metallene brukes til fremstilling av metallo-modifiserte harpikser. Metallene av mer ustabile metallacetylaceton-komplekser, med jonekonstant-logarytmer på under ca. 5,5, vil generelt vise seg å øke CVLharpiksfargeintensiteten i oppløsning. Slike metalljoner og harpikser kalles i denne tekst fargeøkende metaller og fargeøkende metallmodifiserte harpikser. Dette vil si at oppløsninger av CVL og metallmodifiserte harpikser generelt viser høyere optiske tettheter etter hvert som stabilitetskonstantene for kompleksene av de valgte metaller og acetylaceton minsker. Det skal imidlertid bemerkes at det vil være stor variasjon av oljeoppløselighetsgrad for disse fargeøkende metallmodifiserte harpikser, som vil ha innvirkning på den maksimale konsentrasjon av fargestoffene som kan oppnås i en valgt olje. For et valgt kopieringsmaterialsystem, vil det mest egnede metall være fargeøkende metaller hvis metallo-harpikser er lett oppløselig i de oppløsningsmiddel-mikrodråper som benyttes i kopieringssystemets kapsler.

I praksis er de olje-sverter av fargeløse, kromogene fargestoff-forløpere som brukes på området "karbonfritt kopieringspapir", oppløsninger av faste, fargeløse, basiske kromogene fargestoff-forløpere i bæremedia av olje, med dielektrisitetskonstant på ca. 5 eller lavere. Halogensubstituerte aromatiske hydrokarboner, alkylerte aromatiske hydrokarboner og dialkylftalater er typiske for

de oljer som brukes som svertemedier. De metallmodifiserte harpikser som benyttes ifølge oppfinnelsen vil virke bra ved fremkalling av ovennevnte oljeaktige fargestoff-forløpersverter. Det olje-bæremedium som foretrekkes i denne forbindelse er et medium med lav flyktighetsgrad, som klorerte eller alkylerte bifenyler, som etterlater et temmelig fuktig avtrykk på papiroverflaten, heller enn en mer flyktig væske som xylen, som lett avdamper og etterlater et tørt avtrykk. Økningen av tegn- eller avtrykks-intensiteten ved metallmodifiserte harpikser i henhold til oppfinnelsen er betraktelig større i fuktige eller våte avtrykk enn i tørre avtrykk.

I ovenstående beskrivelse har man antatt at de metallmodifiserte harpikser belegges på et mottagerark som mottar og fremkaller farge i flytende fargestoff-forløpere, men harpiksene er ikke begrenset til dette bruk. Det finnes forskjellige måter å ordne de forskjellige bestanddeler i et fargedannende system på et kopieringsmateriale, som omfatter oljeoppløselig fargestoff-forløpere, oljeoppløselig medreagerende polymerharpiks og en felles oppløsningsolje. Fig. 2 i tidligere nevnte norske patent nr. 112,873 viser en rekke slike ordningsmåter. Alle de metallmodifiserte harpikser som brukes i denne oppfinnelsen kan belegges på papir som partikkelformet materiale eller som en avtrykksrest etter trykking i oppløsning, eller blandes i fibrene i fiberunderlaget i papiret eller liknende, eller oppløses i olje og innkapsles som oppløsningsmikrodråper før belegning på papir.

Innføring i papirbelegg av metallmodifiserte harpikser, av mikrokapsler som inneholder et kjemisk inert olje-oppløsningsmiddel for den metallmodifiserte harpiks, gir effektive overføringsark for bruk med mottagerark som inneholder partikler av fargeløse kromogene fargestoff-forløpere. Ved bruk vil de oljeholdige mikrokapsler knuse under skrivetrykket og frigjøre mikrodråpene av olje som virker som oppløsningsmiddel for de omgivende metallmodifiserte harpikspartikler og effektivt overfører den dannede oppløsning til nærliggende kromogene partikler som ved den kjemiske reaksjon fremkaller fargen i de kromogene partikler. I eksemplene er det vist fremstilling av begge typer overføringsark inneholdende metallmodifiserte harpikser: overføringsark med et overflatebelegg av oljeoppløselige metallmodifiserte harpikspartikler sammen med mikrokapsler inneholdende en inert oppløsningsolje (eks. 2) og overføringsark med overflatebelegg av mikrokapsler inneholdende metallmodifiserte

harpiks oppløst i mikro-oljedråper (eks. 3).

De metallmodifiserte harpikser kan påføres underlagsarkene på mange forskjellige måter, blant andre 1) påføring fra en trykk-oppløsning, 2) påføring som et øvreliggende sjikt under overflaten av et fiberholdig kopieringsmateriale, 3) påføres som et partikkelformet finmalt pulver alene eller i kombinasjon med en oljeabsorberende leire som kaolin og 4) påføring som et toppsjikt på et belegg av pigmentpartikler som kaolinleirepartikler.

Metoder til å gjøre metallo-harpiks-saltene egnet for denne oppfinnelsen omfatter omsetning av en oljeoppløselig fenolaldehydharpiks, fortrinnsvis en novolakkharpiks av para-substituert fenol-formaldehyd med et ønsket metallhydroksyd eller -oksyd. Alternativt kan man fremstille et vannoppløselig metallresinat som mellomprodukt, ved behandling av harpiksen med en sterk vandig base som vandig natriumhydroksyd f.eks., under dannelselse av en vandig oppløsning av natrium-resinat, fulgt av behandling av natriumresinat-oppløsningen med en vandig oppløsning av det ønskede metallsalt, f.eks. sinkklorid, for å fremkalle utfelling av det ønskede metallo-harpiks, i dette tilfelle sinkharpiks.

En foretrukket fremgangsmåte består i omsetning av en oljeoppløselig fenolaldehyd-novolakksmelte med det ønskede metallkarboksylat eller -enolat. Denne metoden beskrives i eks. 1 hvor en novolakk smeltes og behandles med sink-hydroksybenzoatpulver til et sinkresinat pluss benzosyre. Når man benytter sinkacetylacetonat i stedet for sinkhydroksybenzoat dannes sinkresinat på liknende måte sammen med fri acetylaceton under smeltereaksjonen. Som en variasjon av denne fremgangsmåten kan man tilsette et metallsalt til fenolformaldehyd-reaksjonsblandingen samtidig med harpiksfremstillingen. Det skal bemerkes at ved syrekatalysert kondensasjon av monomere fenoler og aldehyder, blir vann og syre vanligvis avdestillert fra reaksjonsblandingen etter hvert som reaksjonen forløper. Tilsetning til kondensasjonsreaksjonsmiljøet av et surt vannoppløselig metallsalt som sinkklorid vil tilføre saltsyre til destillatet og etterlate sink-harpiksen som reaksjonsprodukt i reaksjonsbeholderen. Til en viss grad vil sistnevnte fremgangsmåte sannsynligvis innbefatte kondensasjon av monomere metallfenolater (som sinkfenolater) med aldehyder under dannelselse av de ønskede metallresinater.

Når den metallmodifiserte harpiks skal brukes i oppløsning som kjernemateriale i mikrokapsler, består en særlig gunstig

metode i å oppløse den valgte novolakk og et karboksylat eller enolat av det valgte metall i en innkapslingsolje. Novolakken som benyttes i denne oppfinnelsen er tilstrekkelig sure til å konkurrere om metalljonene og virke som metallo-resinater selv i nærvær av det tilsatte metallsalt-anjon.

Som allerede nevnt betegner kopieringsarket i henhold til foreliggende oppfinnelse en forbedring i forhold til de kopieringsark som er beskrevet i britisk patent nr. 1212731 når det gjelder overflatens fasthet. Med andre ord er overflaten mer resistent mot "oppflising". Hvis belegget mangler indre sammenheng eller ikke hefter godt til underlagets overflate vil trykkvalsene oppta fiberpartikler og beleggmateriale fra overflaten og disse partikler vil legge seg på trykkoverflaten. Motstandsevne mot slik oppflising er sterkt tiltrengt og ønsket i CF-ark slik at de kan teksttrykkes for fremstilling av kopieringsformularer. De sammenliknbare data er som følger:

Forsøksark	Overflatestyrke
Ark ifølge britisk patent nr. 1212731	< 25
Ark i henhold til oppfinnelsen	40-50

Ovenstående tall kalles "VVP-enheter" som betegner viskositeten for den valgte sverte som brukes ved forsøkstrykkingen ved den valgte temperatur multiplisert med den laveste hastighet på trykkvalsen som forårsaker observerbar oppflising. Den apparatur som brukes til forsøkstrykkingen er en "I.G.T.-tester" beskrevet i artikkel "Surface Strength" i "Paper Tests and their Significance", Mead Corporation 2. utgave side 15-16 (1964). Det skal fremheves at et papir med en overflatestyrke eller "oppflisingsstyrke" på ca. 40 VVP-enheter eller mer generelt vil gi tilfredsstillende trykkoverflater i forbindelse med et stort antall trykksverter og trykkebetingelser. Et papir med overflatestyrke på 25-30 VVP-enheter kan være brukbar for spesielle trykkeoperasjoner men vil ikke være generelt anvendelig til teknisk trykking. Et papir med overflatestyrke på under 25 VVP-enheter vil utgjøre en utilfredsstillende teknisk kvalitet for nesten alle typer trykkeoperasjoner.

Den følgende tabell gjengir sammenlikningsverdier målt på harpikssensitiverte CF-ark i henhold til norsk patent nr. 112,873 og et metallmodifisert harpikssensitivert CF-ark ifølge oppfinnelsen, for bruk med forskjellige kapselholdige overføringsark, CB-ark, som frigir fargeløse flytende fargestoff-forløper-sverter ved skrivetrykk eller maskintrykk.

Forsøk	(1)				(2)				(3)			
	Ferskt ark TI etter 20 min.				TI etter 3 uker på vegg				TI etter 20 min., ark aldrete 3 uker			
CB-ark:	ARO	DPO	DOA	DOP	ARO	DPO	DOA	DOP	ARO	DPO	DOA	DOP
CF-ark av kjent type	45	48	64	71	53	53	90	69	49	47	75	69
CF-ark ifølge oppfinnel- sen	39	43	34	66	42	46	63	61	42	47	38	66
(5) Øyeblikkelig TI etter 3 ukers aldring.												
(4) Ferskt ark Øyeblikkelig TI												
CF-ark av kjent type	49	51	71	72	53	52	82	75				
CF-ark ifølge opp- finnelsen	45	46	37	68	46	47	45	71				

CF-ark:

Tidligere kjente ark er et CF-ark av kaolin-fenol fremstilt i henhold til tidligere nevnte patent med 5,5 deler kaolin pr. 1 del para-fenylfenol-formaldehydharpiks til et tørrbelegg på $6,7 \text{ g/m}^2$.

CF-ark ifølge oppfinnelsen er fremstilt i henhold til eks. 1 med en noe forandret tørrsammensetning: sink-modifisert harpiks (12,0), kaolinleire (60,0), silikagel (3,0), kalsiumkarbonat (9,0), styren-butadienlateksbindemiddel (7,5), bindemiddel av kokt stivelse (8,5). Den tørre sammensetning ble oppslemmet til 30% fast stoff og belagt som tidligere til en tørrbeleggvækt på $7,4 \text{ g/m}^2$. Den sinkmodifiserte harpiks hadde 5,0 vekt-% sink(II) i harpiksen eller ca. 90-100% av de tilgjengelige protoner utbyttet med sink(II).

Ark:

ARO-ark har $4,9 \text{ g/m}^2$ mikrokapsler inneholdende CVL (1,5 deler) oppløst i klorert bifenyl-høytkokende alkan (3:1) og benzoleukometylenblått (BLMB) (1,25 deler).

DPO-ark har $4,4 \text{ g/m}^2$ mikrokapsler av CVL (1,5 deler) oppløst i difenylloksyd-høytkokende alkan (2:1), og BLMB (1,25 deler).

DOA-ark har $5,2 \text{ g/m}^2$ mikrokapsler av CVL (1,5 deler) i oppløsning i dioktyladipat-alkylert benzen (2:1) og BLMB (1,25 deler).

DOP-ark har $3,8 \text{ g/m}^2$ mikrokapsler av 2'anilino-6'-dietylamino-3'-metylfuoran (2 deler) oppløst i dioktylftalat-høytkokende alkan (2:1) og BLMB (0,5 deler).

De CB-ark som ble anvendt til forsøket var av en slik type at de leverte mottagerarkene så like vektmengde fargestoff pr. flateareal som mulig, for sammenlikningsformål.

Forsøk:

TI betegner "Typewriter Intensity", skrivemaskinintensitet, og er lik 100 ganger forholdet mellom refleksjon fra den trykte type dividert med bakgrunnsrefleksjonen. En TI-verdi på 100 angir således intet synlig mørke og en lavere TI-verdi tyder på et mørkere eller mer intenst tegn.

Kolonne (1) angir TI-verdier avlest 20 minutter etter skriving i maskin. Det er valgt en tid på 20 minutter

slik at alle avtrykk vil være helt fremkalt og slik at forskjeller i trykkehastighet (fremkallingshastighet) ikke vil gi opphav til feilaktige tegnintensiteter. Kolonne (2) angir TI-verdier for fullt fremkalte avtrykk som er aldret ved henging på veggen i 3 uker utsatt for luft, naturlig og kunstig belysning, omgivende temperatur og fuktighet. Dette er et mål på miljøstabiliteten for de fremkalte trykkfarger på de spesielle CF-ark.

Kolonne (3) gir TI-verdier avlest 20 minutter etter trykking i skrivemaskin, på CF-ark som er aldret 3 uker på veggen før trykkingen. Dette er et mål på CF-arkenes stabilitet med hensyn på til å fremkalle farge i kromogene fargestoffer under og etter at de er utsatt for omgivende miljø.

Kolonne (4) gir øyeblikkelige TI-verdier (d.v.s. målt umiddelbart etter skriving) på friskt fremstilte ark.

Kolonne (5) gir øyeblikkelig TI-verdier for ark etter ovenstående 3 ukers aldring på veggen. En sammenlikning mellom kolonne (4) og (5) gir et mål på et tap av trykkhastighet hos aldrede ark.

I ovenstående tabell angir skrivemaskinintensitetene et mål for forskjellige egenskaper hos CF-arkene som sammenlikning, disse er:

(a) Primær skrivemaskinintensitet, den totale farge som kan fremkalles på et friskt fremstilt CF-ark (mot et gitt CB-ark) - Kolonne (1).

(b) Blekning, stabiliteten for det fargede billede etter eksponering mot omgivelsene - kolonne (2) i forhold til kolonne (1).

(c) Effektfall, minsket evne hos et CF-ark til å fremkalle farge i fargestoff-forløpere på CB-ark etter eksponering av CF-arket mot omgivende miljø - kolonne (3) sammenliknet med kolonne (1).

(d) Trykkehastighet for ferske ark - kolonne (4) sammenliknet med kolonne (1).

(e) Trykkehastighet for aldrede ark - kolonne (5) sammenliknet med kolonne (3).

(f) Nedsatt trykkehastighet ved aldring - begrep (d) sammenliknet med begrep (e).

Oppfinnelsen vil forstås bedre ut fra nedenstående eksempler hvor alle mengdeforhold er på vektbasis hvis intet annet er angitt.

Eksempel 1.

En blanding av 2 kg para-fenylfenolformaldehydharpiks og 400 g sinkhydroksybenzoat ble oppvarmet og omrørt 1 time under heliumgass ved forhøyet temperatur. Temperaturen ble gradvis øket fra romtemperatur til ca. 200 til 220°C i løpet av ca. 45 minutter og deretter hensatt til kjøling til ca. 180°C i løpet av de neste 15 minutter. Etter at reaksjonen var avsluttet ble det varme sinkresinat helt ut av reaksjonsbeholderen og hensatt til kjøling og herding. Den herdete harpiks ble oppmalt under vann til et fint pulver egnet for belegg som partikler på papirunderlag. Sinkinnholdet i denne metallo-harpiks (etter at man hadde kastet og ikke medregnet en mindre mengde uorganisk slam som var uoppløselig i olje og fantes i reaksjonsproduktet), var 5,0 vekt-%.

Man fremstilte en oppslemming for papirbelegning, inneholdende 30% fast stoff, ved å blande følgende ingredienser:

	Deler (tørt)	Deler (vått)
Sinkmodifisert harpiks fremstilt som ovenfor	9,0	21,8
Kaolinleire	63,0	63,0
Silikagel	3,0	3,0
Kalsiumkarbonat	9,0	9,0
Bindemiddel, styren-butadien-lateks	6,5	13,0
Bindemiddel, kokt stivelse	9,5	95,0
Vann	---	177,0
Totalt	100,0	381,8

Limt papir (49 g/m^2) ble belagt ved hjelp av en luftkniv (lufttrykk $0,193 \text{ kg/cm}^2$) og tørket ved 12 sekunders gjennomføring gjennom vifteovn med høy hastighet og middeltemperatur ca. 88°C, til et tørrbelegg på $5,9 \text{ g/m}^2$.

Markedsført "NCR-papir", CB-ark, med kapselbelegg inneholdende olje-mikrodråper av krystallfiolett lakton (CVL) og benzoyl-leukometylenblått (BLMB), ble lagt i par med ovennevnte CF-ark til et tegnproduserende overførende arkpar.

Eksempel 2.

Beleggoppslemmingen fra eks. 1 ble belagt i en mengde på $5,9 \text{ g/m}^2$ på en papiroverflate som allerede hadde et belegg ($3,7 \text{ g/m}^2$) oljeholdige mikrokapsler limt med bindemiddel av kokt stivelse.

Dette kopieringsark ble parret med et andre papirark som var dyppet i en 2%-ig oppløsning av CVL i alkohol og tørket til et CVL-residuum på arket, med den belagte siden av kopieringsarket vendt mot nevnte andre ark. Når den ubelagte flate av kopieringsarket ble skrevet på med blyant eller penn fremkom en kopi av skriften på det andre arket som et resultat av oljeoverføring av metallmodifisert harpiks fra den belagte overflate på kopieringsarket til det CVL-holdige ark.

Eksempel 3.

Man fremstilte en metallmodifisert harpiksoppløsning ved å oppløse 50 deler 1,2,4-trimetylbenzen, 10 deler para-fenyl-fenolformaldehydharpiks og en oppløsning av 14,5 deler sinknaftenat i 25 deler lite flyktig hydrokarbonoppløsningsmiddel og dispergerte oljeoppløsningen i et vandig medium til dråper på ca. 3,5 mikron middeldiameter. Oppløsningen ble innkapslet og kapslene belagt på limt standardpapir 49 g/m^2 (til et tørrbelegg på $3,7 \text{ g/m}^2$ kapsler) idet man brukte som bindemiddel 1 del poly(vinylalkohol) pr. 10 deler kapsler. Arkene belagt med kapsler inneholdende metallmodifisert harpiks ble parret med CVL-sensitiverte ark og dannet overføringskopipar. Skrivning for hånd eller med skrivemaskin på den ubelagte flaten av det harpiksholdige kapselbelagte overføringsark parret med det CVL-sensitiverte mottagerark produserte kraftige blå tegn ifølge trykkmønsteret på mottagerarket.

Eksempel 4.

Selvforsynte trykkfølsomme kopieringsark, d.v.s. enkle ark som inneholder alle de fargedannende elementer, nemlig metallmodifisert harpiks, kromogene fargestoff-forløpere og isolert oppløsningsmiddel som kan oppløse begge reaktantene, ble fremstilt ved å belegge den metallmodifiserte harpiksoppslemming ifølge eks. 1 på et vanlig "NCR-papir", CB-ark, med kapselbelegg, eller eventuelt ved å belegge kapsler inneholdende metallmodifisert harpiks ifølge eks. 3 direkte på CVL-sensitiverte ark i henhold til eksemplet.

P a t e n t k r a v

1. Kopieringsmateriale omfattende et bærearke forsynt med et surt reagerende fenolformaldehydharpiksmateriale som kan gi farge i basereagerende, fargeløse kromogene fargestoff-forløpere i oppløsning i et vanlig oppløsningsmiddel for begge reaktanter, hvorved fargestoff-forløperen befinner seg enten på samme bære-

ark som det surt reagerende materiale eller på et separat bærearke, karakterisert ved at det surt reagerende materiale er et oljeoppløselig metallsalt av en fenolformaldehydharpiks som er fremstilt på forhånd og som er dispergert i en flytende bærer før belegging av kopieringsarkmaterialet.

2. Kopieringsark som angitt i krav 1, karakterisert ved at saltet er et sink(II)-parafenylfenolformaldehydresinat.

3. Kopieringsark som angitt i krav 1, karakterisert ved at metallet i saltet er valgt blant metaller hvis ioner danner komplekser med acetylaceton med stabilitetskonstant-logaritmer ($\log_{10} K_{\text{stabilitet}}$ korrigert til null ionestyrke) på høyst 5,5.

137533

