

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 865029 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 865029

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification (IPC<sup>4</sup>)  
B41M 5/30

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 10.12.1986

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 10.12.1986

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.09.1987

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

24.03.1986 JP 63974/86

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.,** No. 4-5, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan, JAPANI, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Kasamatsu, Norikazu,** Kanagawa-ken, Japan, JAPANI, (JP)

**2 •Matsukawa, Masao,** Japan, JAPANI, (JP)

**3 •Hirata, Hirokazu,** Japan, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab,** Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Lämpöherkkiä tallennusmateriaaleja.**

**Värme känsliga registreringsmaterial.**

## Lämpöherkkiä tallennusmateriaaleja

Tämä keksintö koskee sitoja-ainetta lämpöherkkiin talennusmateriaaleihin ja tarkemmin, parannuksia mainittujen talennusmateriaalien päällyskerroksen vedenkestävyydessä ja kehittämättömän levyn osuuden varastointistabiilisuudessa.

Lämpöherkkiä talennusmateriaaleja käytetään nykyisin laajalti faksimilekopioiden, tietokoneiden, lippuautomaattien, lääketieteellisten tutkimusten, CRT-kopioiden tulostamisessa osittain, koska niillä voidaan kehittää selkeä kuva lämmittämällä ja osittain, koska ne ovat edullisia siinä, että käytettävät tallennuslaitteet ovat kooltaan kompakteja eivätkä vaadi huoltoa, käytettävä arkkimateriaali on tavallisesti paperia, joka voi olla halvempaa kuin muut tallennusmateriaalit (esim. dielektriset tallennuslevyt). Tällaisia lämpöherkkiä talennusmateriaaleja saadaan levittämällä levyalustalle, kuten paperille, filmille tai synteettiselle paperille, vesiliuos tai dispersio, joka koostuu pääasiallisesti värittömästä tai vaaleasta leuko-väriaineesta, kehittimestä, joka sallii mainitun väriaineen kehittää värin lämmitettäessä ja sitoja-aineen kuivaamalla. Tähän tarkoitukseen käytettäväksi sitoja-aineiksi on ehdotettu vesiliukoisia suurimolekyyllisiä yhdisteitä, kuten esimerkiksi polyvinyylialkoholi tai modifioidut tuotteet, tärkkelys tai modifioidut tuotteet ja sen johdannaiset, metyyliiselluloosa, hydroksietyyliiselluloosa, karboksimeetyyliiselluloosa, gelatiini, kaseiini, polyvinyylipyrrolidoni, polyakryyliamidit, polyakrylaatit, styreeni/maleiininianhydridi-kopolymeerit ja di-isobutyleeni/maleiininianhydridi-kopolymeerit, mahdollisesti kyllästysaineen kanssa (formaliini, glyoksaali, kromialuna, glutaari-aldehydi, epoksihartsit ja melamiini/formaliinihartsit). On myös ehdotettu hydrofobisen hartsin käyttöä sekä korkeamolekyylisten kidehilojen tai styreeni/butadieenikopolymeerien, polyvinyyliasetaatin ja polyakrylaattiesterin

emulsiota. Vaikka ne olisivat vesiliukoisia tai niihin lisätään kyllästysainetta, tällaisten sitojien vedenkestävyys on heikko ja ne ovat ongelmallisia mainittujen lämpöherkkien tallennusmateriaalien käsittelyssä. Esimerkiksi, kun

5 lämpöherkkää tallennusmateriaalia kastellaan vesipisaroilla tai joistakin syistä, päällystetty kerros voi tulla tahmeaksi tai voi kuoriutua levyalustalta. Lisäksi tallennuksen jälkeen voi tapahtua pudotusta kehitetyn kuvan tiheydessä. Joissakin tapauksissa voi olla mahdotonta saada

10 selvää kehitetystä kuvasta. Hydrofobisen hartsin käyttö on epäedullista alennettaessa lämpöherkkyyttä ja jäännöksen muodostumista. Jotkut kyllästysaineet vesiliukoisen hartsin kanssa voivat aiheuttaa päällystysvärin koagulaatiota, mikä aiheuttaa päällystysongelmia. Vaihtoehtoisesti on pel-

15 kona, että tavanomainen kuivaus alhaisessa lämpötilassa voi johtaa riittämättömään vedenkestävyyteen (koska kuivaus yli 100°C lämpötilassa voi mahdollisesti aiheuttaa värinkehitystä, kuivaus suoritetaan tavallisesti lämpötilassa, joka ei ylitä 100°C). Yllä olevista syistä on tehty yri-

20 tyksiä muodostaa vedenkestävyyttä tallennusmateriaaleihin erilaisin menetelmin. Kuitenkaan mikään näistä menetelmistä ei anna tyydyttävää vedenkestävyyttä. Jopa silloin, kun saaduilla materiaaleilla on tyydyttävä vedenkestävyys, niillä havaitaan olevan muita puutteita. Esimerkiksi yhdis-

25 te, jota käytetään kyllästysaineena yllä mainittuihin vesiliukoisiin sitoja-aineisiin ja jonka molekyylissä on vähintään kaksi 1,2-epoksirengasrakennetta (JP-patenttijulkaisu nro 51-29947) tai vähintään kaksi etyleeni-imiiniryhmää (JP-avoin patentti nro 49-32646), aiheuttaa veden-

30 kestävyiden alenemista, mikä johtaa alenemiseen kehitetyssä kuvantiheydessä ja päällystysnesteen stabiilisuuden laskuun sen koagulaation takia tai kasvattaa viskositeettia ja aiheuttaa huonontumista lämpöherkkien tallennusmateriaalien varastointistabiilisuudessa.

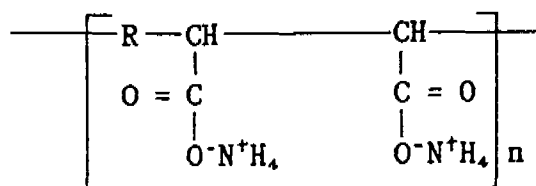
35 JP-avoimissa patenteissa nro 52-73047 ja 54-1040 esitetään isobutyleeni/maleiininianhydridi-kopolymeeriä ja

JP-avoimissa patenteissa nro 54-80136 ja 58-89397 opetaan hydroksietyyliselluloosan käyttöä ja metyyliiselluloosan tai karboksimeetyyliselluloosan käyttöä isobutyleeni/maleiininianhydridi-kopolymeerin kanssa tai sen vesiliukoi-

- 5 sen suolan kanssa, vastaavasti. Vaikka näiden yhdisteiden havaitaan antavan riittävää vedenkestävyyttä päällystetylle kerrokselle, ne eivät anna tyydyttävää valkoisuutta (yli 75 %) tuotteille, jotka muotoillaan lämpöherkiksi talennus<sup>~</sup>levyiksi. Edelleen valkoisuus laskee (70 %:iin tai alle) ilmakehän kosteuden takia ajan kuluessa, mikä näin ollen johtaa huonontumisiin talennus<sup>~</sup>levyissä käytettävien tuotteiden esteettisessä ulkonäössä. Edelleen, kun tallennetaan viivakoodimalli, tulee vakavana ongelmana skannaus mahdottomaksi.

- 15 Tämän keksinnön tarkoituksena on siksi ratkaista alan aikaisempien sitojien ja kyllästysaineiden edellä olevat ongelmat. Se tarkoittaa, että tämä keksintö käsittelee spesifistä sitojaa, joka antaa riittävän vedenkestävyyden termiselle päällyskerrokselle sekä korkean valkoisuuden ja vähäisemmän huononemisen ajan kuluessa varastoitaessa ilmakehän kosteudessa.

- Laajojen ja intensiivisten tutkimusten seurauksena, jotka tehtiin joidenkin yllä mainittujen ongelmien ratkaisemiseksi, on havaittu, että lämpöherkkä talennusmateriaali, jolla on riittävää vedenkestävyyttä ja joka sallii kehittämättömän osuuden osoittaa suurta valkoisuutta, joka ei oleellisesti muutu ajan kuluessa, saadaan lämpöherkällä talennusmateriaalilla, joka käsittää <sup>arkki</sup>levyalustan, jolle on levitetty lämpöherkkä, värin kehittävä kerros, joka sisältää pääkomponentteina väritöntä tai väriltään vaaleaa leuko-väriainetta, kehittimen mainitun väriaineen kehittymiseksi väriksi lämmitettäessä ja sitojan, jossa käytettävä sitoja on di-isobutyleeni/maleiininianhydridi-kopolymeerin ammoniumsuola ja sitä kuvataan seuraavalla yleisellä kaavalla:



5

jossa R vastaa di-isobutyleeniryhmää.

Osa mainitusta ammoniumsuolasta on substituoitu ja modifioitu ammoniumsuolalla, joka käsittää primaarista, sekundaarista tai tertiaarista etanoliamiinia (esimerkiksi

10  $\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{H}^+\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $(\text{CH}_3)\text{H}^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ,  $\text{H}^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  jne.).

Tässä keksinnössä käytettävät leuko-väriaineet sisältävät tavallisesti esimerkiksi seuraavia värittämiä tai hiukan värillisiä, laktoni-, laktaami- tai spiropyraani-

15 pohjaisia väriaineita:

kiteinen violetti laktoni  
malakiittivihreä-laktoni  
3,3-bis(P-dimetyylifenyyli)-6-aminoftalidi  
3,3-bis(P-dimetyyliaminofenyyli)-6-P-tolueenisulfoniamidi

20 3-dimetyyliamino-6-metoksifluoreeni  
3-dietyyliamino-6-metyyli-7-kloorifluoraani  
3-dibutyyliamino-6-metyyli-7-kloorifluoraani  
3-dimetyyliamino-6-metyyli-7-fenyyliaminofluoraani  
3-dibutyyliamino-7-ortofluorianiliinifluoraani

25 3-dimetyyliamino-7-(N-metyyli-P-toluidiini)fluoraani  
3-dietyyliamino-7-bentsyyliaminofluoraani  
3-metyyli-di-β-naftospiropyraani  
bentso-β-naftospiropyraani

Tässä keksinnössä käytettävistä kehittimistä voidaan käyttää mitä tahansa aineita, jotka voidaan kaasuun-

30 nuttaa tai nesteyttää lämpötilassa, joka on normaalilämpötilan yläpuolella, edullisesti yli 70°C ja jotka voivat reagoida väriä kehittävän väriaineen kanssa värin kehittämiseksi ja niihin lukeutuvat esimerkiksi happamat orgaaniset

35 aineet:

- 4-4'-isopropylideenifenoli (bisfenoli A)
- 4-4'-isopropylideeni-bis(2-kloorifenoli)
- 4-4'-isopropylideeni-bis(2-metyylifenoli)
- 4-4'-isopropylideeni-bis(2-tert-butyylifenoli)
- 5 bis-(P-hydroksifenyyli)sulfoni
- bis-(2,5-dimetyyli-4-hydroksi)sulfoni
- 4-tert-butyylifenoli
- 4-tert-oktyylifenoli
- 4-fenyylifenoli (P-fenyylifenoli)
- 10 4-hydroksidifenoksidi
- $\beta$ -naftoli
- metyyli-4-hydroksibentsoaatti
- bentsyyli-4-hydroksibentsoaatti
- 4-hydroksiasetofenoli; ja seuraavat happamat epäorgaaniset aineet:
- 15 piidioksidi
- bentoniitti.

Kuten on laita leuko-värienkin kanssa, tätä keksintöä ei kuitenkaan rajoiteta yllä esitettyihin aineisiin.

- 20 Tämän keksinnön mukainen lämpöherkkä väriä kehittävä kerros voi sisältää seuraavia erilaisia aineita vaadittaessa, yllä mainittujen leuko-väriaineen, happamien aineiden ja sitojien lisäksi. Esimerkiksi voidaan käyttää valkoisia pigmenttejä, kuten talkkia, savea, piidioksidia tai titaanioksidia kirjoitettavuuden, kirkkauden ja tarttuvuuden parantamiseksi; erilaisia termoplastisia aineita, kuten erilaisia vahoja, korkeampien rasvahappojen tai korkeampien rasvahappamidien metallisuoloja kuvan laadun ja tarttuvuuden parantamiseksi ja värinkehityksen estämiseksi
- 25 paineen alaisena; ja dispergoitavuuksia, kasteluaineita ja vaahtoamisenestoaineita dispergoituvuuden ja päällystevärisen päällystettävyyden parantamiseksi.

- Tämän keksinnön mukaisia lämpöherkkiä talennusmateriaaleja voidaan valmistaa millä tahansa tavanomaisesti
- 35 käytetyillä menetelmillä. Esimerkiksi yllä mainitut komponentit, leuko-väriaine ja värinkehityssaine jauhetaan

vähintään erillään ja dispergoidaan dispergointilaitteella, kuten kuulamylllyllä, atriittorilla tai hiekkamylllyllä, kunnes saavutetaan 1-3 mikrometrin partikkelikoko. Sen jälkeen muodostetaan partikkelimuotoinen tuote annetulla re-

5 septillä ja näin valmistetaan neste lämpöherkän, väriä kehittävän kerroksen muodostamiseksi. Sitten neste levitetään ja kuivataan <sup>arkki-</sup>levyalustalle, joka on muodostettu esim. paperista, kalvosta tai synteettisestä paperista ja kalanterointi antaa tämän keksinnön mukaisen lämpöherkän tal-

10 lennusmateriaalin.

Seuraavassa esityksessä annetaan ne syyt, joiden takia yllä mainitut vaikutukset saavutetaan tällä keksinnöllä.

#### I Vedenkestävyys

Syynä siihen, että saavutetaan parannuksia veden-

15 kestävyyydessä, on että aiemmin mainitut yhdisteet pysyvät veteen liukenemattoman di-isobutyleeni/maleiini-anhydridi-kopolymerin muodossa ammoniakkin haihtuessa kuivaamalla, mainittua lämpöherkkää, väriä kehittävää kerrosta muodostettaessa.

#### 20 II Parannuksia valkoisuudessa

Sellaisia parannuksia katsotaan saavutettavan leuko-väriaineen värinkehitysreaktiolla karboksyylihapon kanssa siksi, että yllä mainitut yhdisteet dissosioituvat vesiliuoksessa karboksyylihapoksi ja ammoniumhydroksidiksi

25 ja jopa päällystysnesteen levityksen ja kuivauksen jälkeen lämpöherkän, väriä kehittävän, sitojaa sisältävän kerroksen muodostamiseksi ammoniumsuola pysyy siten, että edellä mainittu reaktio etenee asteittain ilmakehän kosteuden kanssa ja vapauttaa karboksyylihappoa. Sen mukaisesti, kun osa

30 ammoniumsuolasta korvataan primaarisella, sekundaarisella tai tertiaarisella etanoliamiinilla, yllä mainitun dissosiaatioreaktion katsotaan estyvän siten, että kehittymättömän osuuden korkea valkoisuus pysyy eikä muutu oleellisesti ajan kuluessa.

35 Tässä keksinnössä on mahdollista käyttää sitoja-aineena ammoniumtyyppejä, joka sisältää yksin di-isobutyleeni/

maleiinianhydridi-kopolymeerien etanoliamiinia tai yhdessä muiden sitoja-aineiden kanssa, vaadittaessa, jotka voivat sisältää vesiliukoisen hartsin, kuten polyvinyylialkoholin tai tärkkelyksen ja styreeni/butadieenikopolymeerien hiloja ja emulsioita. Vaaditaan kuitenkin, että käytettävä sitoja koostuu pääasiallisesti di-isobutyleeni/maleiinianhydridi-kopolymeerien vesiliukoisesta suolasta tämän keksinnön tarkoituksiin.

#### Esimerkit

10 Seuraavassa tätä keksintöä selitetään yksityiskohtaisemmin esimerkkien avulla.

#### Esimerkit 1-5

V Seuraavalla vastaavia komponentteja dispergoitiin 24 tuntia kuulamyllyllä dispersionesteiden A-C valmistamiseksi

| <u>Neste A</u>                        |  | paino-osia |
|---------------------------------------|--|------------|
| 3-dibutyylimino-7-ortofluorianiliini- |  |            |
| fluoraania                            |  | 1,0        |
| 20-%:ista polyvinyylialkoholia        |  | 5,0        |
| 20 vettä                              |  | 44,0       |

| <u>Neste B</u>                    |  |      |
|-----------------------------------|--|------|
| 4-4'-isopropylideenidifenolia     |  | 4,0  |
| kalsiumkarbonaattia               |  | 3,0  |
| stearamidia                       |  | 1,0  |
| 25 20-%:ista polyvinyylialkoholia |  | 10,0 |
| vettä                             |  | 32,0 |

#### Neste C

Bis(P-hydroksifenyyli)sulfonia käytettiin 4-4'-isopropylideenidifenolin tilalla nesteessä B; ja muut komponentit olivat samoja kuin B:ssä.

Sen jälkeen nesteet A ja B tai C sekoitettiin 10,0 paino-osan kanssa 20- kiinto-%:ista sitoja-ainetta, joka oli neste D, E tai F, joka käsittää di-isobutyleeni/maleiinianhydridi-kopolymeerin ammoniumsuolaa, josta 25 % oli substituoitu monoetanoliamiinilla, dietanoliamiinilla tai trietanoliamiinilla vastaavasti, kuten on esitetty



taulukossa 1 ja saatu seos levitettiin puuhiokkeettoman paperin toiselle puolelle (peruspaino  $50 \text{ g/m}^2$ ) lämpöherkän, väriä kehittävän kalvon muodostamiseksi  $5-7 \text{ g/m}^2$  painoisena ja näin saatiin lämpöherkkä tallennuslevy tämän keksinnön mukaisesti.

#### Taulukko 1

##### Sekoitusohje

|    |             |         |         |         |
|----|-------------|---------|---------|---------|
|    | Esimerkki 1 | Neste A | Neste B | Neste D |
|    | Esimerkki 2 | Neste A | Neste C | Neste D |
| 10 | Esimerkki 3 | Neste A | Neste C | Neste E |
|    | Esimerkki 4 | Neste A | Neste B | Neste F |
|    | Esimerkki 5 | Neste A | Neste C | Neste F |

#### Vertailevat esimerkit 1 ja 2

Esimerkki 1 toistettiin, paitsi että sitojana käytettiin 10,0 paino-osaa di-isobutyleeni/maleiininhydridi-kopolymeerin ammoniumsuolaa tai 10,0 paino-osaa 20-%:ista polyvinyylialkoholia ja näin saatiin vertailevia lämpöherkkiä tallennusmateriaaleja.

Sitten näin saadut seitsemän lämpöherkkää tallennuslevyä painettiin lipukeprintterillä (HP-9303, valmistaja Tokyo Denki Kabushiki Kaisha), jolloin testaus värinkehitysominaisuuksien, jäännöksen muodostumisen, tarttumisen, vedenkestävyyden ja levypohjan valkoisuuden suhteen suoritettiin. Tulokset on esitetty taulukossa 2. Huomataan, että käytetyt testimenetelmät ovat seuraavat.

#### Värinkehityksen konsentraatio

Lipukeprintterillä saatu värinkehitysosuuden tiheys mitattiin Macbeth-densitometrillä RD-514.

#### Vedenkestävyys 1

Lipukeprintterillä saatu kehitetty väriosuus upotettiin veteen normaalilämpötilassa ja 24 tunnin kuluttua sen tiheys mitattiin Macbeth-densitometrillä RD-514.

#### Vedenkestävyys 2

Vettä lisättiin tipoittain lämpöherkälle, väriä kehittäväälle kerrokselle, jota hangattiin sitten sormin takertuvuuden ja päällystetyn kerroksen tuhoutumisen tutkimiseksi.

Valkoisuus

Kehittämättömän osuuden valkoisuus mitattiin Hunter Brightness Tester'illä.

Kosteudenkesto

- 5 Näytteen annettiin seistä 24 tuntia 40°C lämpötilassa ja 93 %:n suhteellisessa kosteudessa kehittymättömän osan valkoisuuden mittaamiseksi.

Taulukko 2

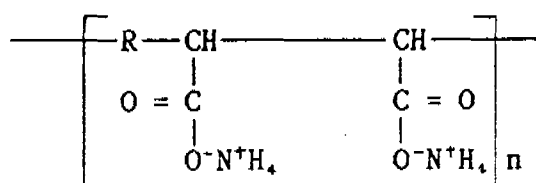
| 10 |                    | Kehitetyn kuvan tiheys | Jäännöksen muod. Tarttum. | Valkoisuus (%) | Kosteuden kestäv. (%) | Vedenkestävyys |   |
|----|--------------------|------------------------|---------------------------|----------------|-----------------------|----------------|---|
|    |                    |                        |                           |                |                       | 1              | 2 |
|    | Esim. 1            | 1,30                   | ○                         | 77             | 75                    | 1,25           | ○ |
| 15 | Esim. 2            | 1,29                   | ○                         | 78             | 75                    | 1,25           | ○ |
|    | Esim. 3            | 1,29                   | ○                         | 79             | 76                    | 1,24           | ○ |
|    | Esim. 4            | 1,31                   | ○                         | 79             | 76                    | 1,24           | ○ |
|    | Esim. 5            | 1,30                   | ○                         | 80             | 76                    | 1,23           | ○ |
| 20 | Vertaileva esim. 1 | 1,29                   | ○                         | 72             | 60                    | 1,26           | ○ |
|    | Vertaileva esim. 2 | 1,31                   | ○                         | 79             | 75                    | 0,50           | x |

25

- Kuten taulukko 2 osoittaa, tämän keksinnön lämpöherkät tallennusmateriaalit ovat erinomaisia värinkehitysominaisuuksiltaan ja sen kehittymättömillä osilla oli hyvä valkoisuusaste. Painetut kuviot tuskin menettivät väriä vedessä ja valkoisuusaste tuskin huononi varastoinnin aikana. Vertaileva esimerkki 1 oli kuitenkin niin huono kosteudenkestoltaan, että kirkkaus väheni vedessä ajan kuluessa. Vertailevan esimerkin 2 päällystetty kerros ei osoittanut ollenkaan vedenkestävyyttä ja painettu kuvio menetti väriä vedessä siinä määrin, että se ei ollut luettavaa.
- 30
- 35

## Patenttivaatimus:

✓ Lämpöherkkä tal<sup>l</sup>ennusmateriaali, joka käsittää levy-  
 alustan, jolle on levitetty lämpöherkkä, väriä kehittävä  
 5 kerros, joka sisältää pääkomponentteina väritöntä tai vaa-  
 leaa leuko-väriainetta, kehitintä mainitun väriaineen ke-  
 ✓ hittämiseksi väriksi lämmittämällä ja sitojaa, <sup>Väriainetta</sup> jollein käy-  
 tetty sitoja on di-isobutyleeni/maleiininanhydridi-kopoly-  
 merin ammoniumsuola, jota kuvataan seuraavalla yleisellä  
 10 kaavalla:



15

jossa R vastaa di-isobutyleeniryhmää,  
 ja osa mainitusta ammoniumsuolasta on substituoitu ja mo-  
 difioitu ammoniumsuolalla, joka käsittää primaarista, se-  
 20 kundaarista tai tertiaarista etanoliamiinia.