



SUOMI - FINLAND  
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



F1000109191B

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 109191 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

14.06.2002

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

**B41M 5/28**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning

933935

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

08.09.1993

(24) Alkuperä - Löpdag

08.09.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

11.03.1994

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

10.09.1992 US 943090 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Appleton Papers Inc., P.O. Box 359, Appleton, WI 54912, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Miller,Robert E., 1420 Potato Point Road, Appleton, WI 54911, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Schleicher,Lowell, 86 Fox Point Drive, Appleton, WI 54911, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Brown,Robert W., 91 Esterbrook Court, Appleton, WI 54911, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 •Feldman,Lucy, 4012 Wedgewood Drive, Appleton, WI 54915, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab  
Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Tallennusmateriaali**  
**Uppteckningsmaterial**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 109838 (G 03C 1/74), US A 4873168 (G 03C 5/54), US A 4682194 (B 41M 5/18)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tallennusmateriaaliin kuuluu substraatti, jolla on seinämiltään sulamattomia mikrokapseleita. Mikrokapselit sisältävät kromogeenia tai kehitettä ja valoherkkää koostumusta, jossa tapahtuu viskositeetin muutos sen altistuessa aktiiviselle säteilylle. Mikrokapseliseinämiä venymä ei ole yli 1%, ja tallennusmateriaali on lämmönkestävä siten määriteltynä, että se ei synnytä olennaisesti väriä, kun se pannaan 150°C:n uuniin yhdeksi minuutiksi. Yllättäen tallennusmateriaali kuitenkin pystyy muodostamaan värin, kun siihen kohdistetaan pistemäinen energiamäärä, joka käsittää ainakin 115°C:n  $\Delta T$ :n yhdessä millisekunnissa. Tallennusmateriaali voidaan desensitoida, so. epäherkistää lisäkuivoitumisen estämiseksi, altistamalla se aktiiviselle säteilylle.

Uppteckningsmaterialet omfattar ett substrat som uppbär mikrokapslar med ickesmältande väggar. Mikrokapslarna innehåller en kromogem eller en framkallare och en fotokänslig komposition vilken genomgår en förändring i viskositet vid exponering mot aktinisk strålning. Mikrokapselväggarna har en töjning av inte mer än 1%, och uppteckningsmaterialet är värmehärdigt, vilket mäts så att det inte bildar väsentligen någon färg då det placeras i en ugn av 150 °C för en minut. Övrigt kan uppteckningsmaterialet emellertid bilda en färg då mot detta appliceras en punktformig energimängd av  $\Delta T$  av minst 115 °C per milisekund. Uppteckningsmaterialet kan desensiteras, dvs göras okänsligt för ytterligare bildbildning, genom exponering mot aktinisk strålning.

TALLENNUSMATERIAALI

Tämä keksintö koskee tallennusmateriaalia, joka tyypillisesti muodostuu arkeista tai rullista, jotka on päällystetty värinmuodostusjärjestelmällä, jotka sisältävät yhtä tai useampaa kromogeenia (elektronin luovuttavaa väriaineen prekursoria) ja hapanta värikehiteainetta. Erityisesti keksintö koskee tallennusmateriaalia, jolle voidaan muodostaa ei-reversiibeileitä kuvia, jotka voidaan desensitoida.

Lämpöherkät tallennusmateriaalijärjestelmät ovat alalla hyvin tunnettuja, ja niitä on kuvattu monissa patenteissa, esimerkkeinä US-patentit 3,539,375, 3,674,535, 3,746,675, 4,151,748, 4,181,771, 4,246,318 ja 4,470,057, joihin voidaan viitata yksityiskohtaisten tietojen saamiseksi. Näissä järjestelmissä emäksinen kromogeeninen aine ja hapan värikehite sisältyvät substraatilla olevaan päällysteeseen, joka sopivaan lämpötilaan kuumennettuna sulaa tai pehmenee ja sallii näin aineiden välisen reaktion, jonka tuloksena syntyy värillinen jälki.

Lämpöherkillä tallennusmateriaaleilla on niille luonteenomaiset lämpövasteet, ja ne synnyttävät edullisesti voimakkuudeltaan riittävän värillisen kuvan selektiivisen lämpöaltistuksen tuloksena. Lämpövasteeseen saatavat parannukset olisivat kaupallisesti tärkeitä.

Tavanomaisen lämpöherkän tallennusmateriaalin tai faksimilepaperin haittana, joka on rajoittanut sen käyttöä tietyissä ympäristöissä ja sovellutuksissa, on ollut lämpöherkkien tallennusmateriaalien ei-toivottu taipumus olla säilyttämättä muodostettua kuvaa yhtenäisenä sen pitkän ajan kuluessa, jona lämpöherkkää tallennusmateriaalia tullaan myöhemmin käsittelemään. Lämpöherkän tallennusmateriaalin lämpöherkkä päällyste on kuvionnin jälkeenkkin edelleen aktiivinen. Esimerkiksi faksimilepaperit tummuvat kuvanmuodostuksen jälkeenkkin, jos niitä naarmu-

tetaan tylypällä esineellä tai jos ne altistetaan yli noin 50°C - 55°C:n lämpötiloille. Sen vuoksi kuvioitujen lämpöherkkien tallennusmateriaalien käsittelyssä on vaadittu suurta huolellisuutta ja varovaisuutta.

5

US-patentissa 4,529,681 on kuvattu valo- ja lämpöherkkä tallennusmateriaali, jossa käytetään läpäisykykyisiä kapsелеita, joissa värinmuodostuskomponentin tunkeutuminen termoplastisen kapseliseinämän läpi aikaansaadaan lämmön avulla.

10

Lämpöherkän tallennusmateriaalin kyky pystyä kestäämään ulkoa tulevaa lämpöä näyttää näin olevan ristiriitainen. Nyt käsillä olevan keksinnön tarkoituksena on kuitenkin aikaansaada uusi tallennusmateriaali, joka on päällystetty sulamattomilla kapsелеilla, jotka ovat ympäristön lämpötilan kestäviä, mutta jotka voidaan rikkoa lämpökirjoittimella, ja joka tallennusmateriaali voidaan deaktivoida kuvioinnin jälkeen.

20

Keksinnön ensimmäisen muodon mukaisesti on aikaansaatu tallennusmateriaali, joka käsittää substraatin, jolla on kromogeenia ja värikehittäjä, joka voi reagoida kromogeenin kanssa värin muodostamiseksi, jolloin kromogeenista tai värikehittäjästä toinen on mikrokapselien sisällä, jotka myös ovat substraatilla, ja vastaavasti kromogeenista tai värikehittäjästä toinen on mikrokapselien ulkopuolella, mutta välittömästi niiden yhteydessä, kromogeenin ja värikehittäjän päästessä kosketukseen toistensa kanssa vain mikrokapseliseinämien rikkoontuessa, materiaalille ollessa tunnusomaista se, että:

25

30

(a) mikrokapselit sisältävät myös valoherkkää koostumusta, jossa tapahtuu viskositeetin muutos seurauksena altistuksesta aktiiviselle säteilylle;

35

(b) mikrokapseliseinämät ovat sulamatonta polymeeria,

jonka venymä ei ole yli 1%, ja on valmistettu in situ  
polymeroimalla vesipitoisessa valmistusväliaineessa  
hartseista, jotka on valittu melamiinista ja formaldehy-  
distä, metyloolamelamiinista, tai metyloidusta metyloolime-  
5 lamiinista, jolloin polymerointi suoritetaan ainakin  
65°C:n, suositeltavasti noin 75°C:n lämpötilassa;

(c) tallennusmateriaali on lämmönkestävää siten määritel-  
tynä, että taustavärin kehittyminen on alle 10%, kun tal-  
10 lennusmateriaali pannaan 150°C:n uuniin 1 minuutiksi; ja

(d) tallennusmateriaali muodostaa kuitenkin värin, kun  
siihen kohdistetaan pistemäinen energiamäärä, joka käsit-  
tää ainakin 115°C:n, suositeltavasti ainakin 145°C:n  $\Delta T$ :n  
15 yhtä millisekuntia kohti.

Keksintö koskee myös tallennusmateriaalin käyttöä lämpö-  
kuvanmuodostusmenetelmässä ja itse lämpökuvanmuodostus-  
menetelmää. Näissä kummassakin keksinnön muodossa tallen-  
20 nusmateriaaliin kohdistetaan pistemäinen energiamäärä,  
joka käsittää ainakin 115°C:n  $\Delta T$ :n yhdessä millisekunnis-  
sa.

Tässä keksinnössä käytettävien mikrokapselien seinämät  
25 valmistetaan tyypillisesti hartsista, joka ominaisuuksil-  
taan on lämpökovettuva, suositeltavasti aminomuovihart-  
sista. Koska seinämien venymä ei ole yli 1%, niitä voi-  
daan kuvata hauraiksi. Tallennusmateriaali on lämmönkes-  
tävää siten määriteltynä, että se ei muodosta olennaises-  
30 ti väriä, kun se pannaan 150°C:n uuniin yhdeksi minuutik-  
si. Kuitenkin, ja lähes ristiriitaisesti edellisen kans-  
sa, tallennusmateriaali pystyy muodostamaan värin, kun  
siihen kohdistetaan pistemäinen energiamäärä, joka käsit-  
tää ainakin 115°C:n  $\Delta T$ :n yhdessä millisekunnissa. Taval-  
35 lisissa faksimilelaitteissa käytetty tavanomainen lämpö-  
kirjoitinpää on tällainen pistemäisen energian syöttölai-  
te tämän keksinnön tarkoituksessa.

Se lämpökovettuva aminomuoviharts, josta mikrokapseli-  
seinämät voidaan muodostaa, voi olla melamiinipohjainen.

5 Mikrokseliseinämien rikkoontumisen, kun tallennusmate-  
riaaliin kohdistetaan pistemäinen energiamäärä, joka kä-  
sittää ainakin  $115^{\circ}\text{C}$ :n  $\Delta T$ :n ("lämpötilamuutoksen") yhdessä  
millisekunnissa, arvellaan teoriassa johtuvan syntyneistä  
rasituksista.

10 Vaikka tallennusmateriaalin ominaisuuksia kuvataankin  
pistemäiseen energialähteeseen kuten lämpökirjoitinpähän  
liittyen, on selvää, että tällainen tallennusmateriaali  
voidaan kuvioida myös suuremmalla laitteella, kuten no-  
peasti kuumenevalla lohkolla tai useilla lämpökirjoitin-  
15 päillä, jotka on koottu suuremmaksi yksiköksi. Pistemäi-  
set lähteet voivat muodostua lämpökirjoitinpäästä, lase-  
rista, fokusoidusta kuumasta suihkusta, kuumennetusta  
neulasta, ja vastaavista. Kykyä aikaansaada ainakin  
 $115^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilamuutos yhtä millisekuntia kohti  
20 tallenusarkin pintaan tarvitaan aiheuttamaan keksinnön  
sulamattomien kapselien epätavallinen rikkoontuminen.  
Rikkoontumisen arvellaan johtuvan syntyneiden lämpö-  
rasitusten vaikutuksesta, mutta tässä kuvattua keksintöä  
ei kuitenkaan rajoiteta tähän yhteen teoriaan, koska il-  
25 miöön voivat vaikuttaa myös muut mekanismit.

Mikrokapselien seinämämateriaalin venymäarvo eri hart-  
seilla saadaan taulukoista. Julkaistut arvot korreloivat  
hyvin havaittujen ilmiöiden kanssa ja aikaansaavat sopi-  
30 van välineen sopivien hartsien valitsemiseksi. Seinämäma-  
teriaaleiksi valitut hartsit, joiden venymäarvot eivät  
ole yli 1%, johtavat mikrokapseleihin, joilla on sulamat-  
tomat polymeerikuoret, tai seinämämateriaaleihin, joilla  
on epätavalliset särkymisominaisuudet, jotka johtuvat  
35 syntyvistä lämpörasituksista.

Taulukossa 1 on esitetty eräiden hartsien venymäarvoja.

TAULUKKO 1

5

	<u>Hartsi</u>	<u>Venymä (%)</u>
	asetaaali	60-75
10	akryyli	20-50
	selluloosa	5-100
	fluorihili	80-400
	ionomeerit	100-600
	polyamidit	25-300
15	polykarbonaatit	60-100
	polyeteenit	5-900
	polypropeenit	3-700
	polystyreenit	1-140
	vinyyli	2-400
20	epoksit	1-70
	fenolit	1-2
	fenoliformaldehydi	0,4-2
	melamiiniformaldehydi	0,6-1,0
	polyesteri	40-300
25	polyesterialkydi	0,5-2
	silikoni	100
	ureaformaldehydi	0,5
	uretaani	300-1000
	nailon	300
30		

35 Polymeerikuoren tai seinämän venymä määritellään keksinnön tarkoituksia varten polymeroitujen bulkkihartsien venymäarvoista (%), jotka on mitattu standarditesteillä, kuten ASTM testimenetelmä D638.

Sopivammin erilaisten hartsien venymäarvoja (%) on saatavissa useista lähteistä, esim. Principles of Polymer Systems, 2nd Edition, Ferdinand Rodriguez, Cornell University, julkaisija Hemisphere Publishing Corporation (1970), sivut 532-537. Bulkkimateriaalin venymäarvot ovat korreloineet yllättävän hyvin keksinnössä edullisten hartsien ennustajana.

Tallennusmateriaalin kapselit eivät ennestään tunnettujen tavoin sula vastaanottaessaan energiaa, vaan sen sijaan näyttävät rikkoontuvan nopean lämpötilamuutoksen tai energiasyötön vaikutuksesta. Näin aikaansaadaan yllättävä uusi materiaali, joka on lämmönkestävä. Keksinnön tallennusmateriaali voidaan yllättäen panna kuumaan uuniin (150°C) olennaisiksi aikajaksoiksi, esim. minuutiksi, ilman että se kuvioituisi tai kehittäisi olennaisesti väriä. Tavanomaiset lämpöpaperit sitä vastoin värjääntyvät uunissa lähes välittömästi. Keksinnön tallennusmateriaalissa substraatti on jo hiiltynyt ennen kuvioitumisen tai värjäytymisen esiintymistä. Mikrokapselien ulkopuolelle on järjestetty hapanta kehitettä joka on levitetty niiden sekaan tai järjestetty ylipäällysteeksi tai pohjakerrokseksi. Pistemäisen energian kohdistaminen tallennusmateriaaliin esim. tavanomaisen faksimilelaitteen lämpökirjoitinpäällä aikaansaa kuitenkin värireaktion mikrokapseleissa olevan värinmuodostajan ja happaman kehitteen välillä. Seinämämateriaalin eristeominaisuudet ja faasimuutoksesta johtuvien lämpöhäviöiden puuttuminen näyttävät johtavan suureen energiakeskittymään pistelähteen ja kapselin kontaktikohdassa.

Sen sijaan, että se sulaisi, plastisoituisi muiden sulaneiden aineiden kanssa tai sen läpäisevyys kasvaisi faasimuutoksen johdosta, tämä seinämä näyttää rikkoontuvan. Kapselin särkyminen näyttää johtuvan suuresta lämpötilagradientista ja lämmön siirtymisen epäjatkuva luonteesta. Tällaiset ominaisuudet synnyttävät paikallisia lämpörasituksia. Rasitusten suuruus riippuu aineen ominaisuuksista.

Hauras seinä kestää huonommin rasituksia ja siten rikkoontuu.

5 Venymäominaisuudet näyttävät korreloivan hyvin seinämän haurauden kanssa, mikä helpottaa hartsin valintaa.

Keksinnön mukaisessa faksimilepaperissa kapselit ovat erikseen kuvioitavissa ilman mainittavaa vuotoa kapselialan ulkopuolelle. Vieläkin tärkeämpää on, että kuvanmuodostuksen esim. tavanomaisen faksimilelaitteen lämpökirjoitinpäällä jälkeen saatu kuvioitu faksimilearkki voidaan deaktivoida. Faksimilearkin aktiivisen lämpöherkän päällysteen deaktivointi on helppo suorittaa altistamalla arkki aktiiviselle säteilylle.

15

Keksinnön kapselit särkyvät yllättävästi, kun niihin kohdistuu pistemäinen energia, joka käsittää ainakin 115°C:n lämpötilamuutoksen ( $\Delta T$ ) yhdessä millisekunnissa.

20  $\Delta T$  voidaan laskea seuraavasta kaavasta:

$$S = E \alpha (T - T_0)$$

jossa S on rasitus

25 E on kimmokerroin

$\alpha$  on lineaarinen lämpölaajenemiskerroin

Edellisessä kaavassa  $\Delta T$  on  $T - T_0$ . Rasitus S on melamiiniformaldehydipolymeereilla  $5 \times 10^3$  psi -  $13 \times 10^3$  psi ja fenoliformaldehydipolymeereilla noin  $5 \times 10^3$  psi - noin  $9 \times 10^3$  psi. Alemman käyttökelpoisen piste-energiasyötön laskemiseksi S:ksi otetaan 5 (psi x  $10^3$ ). Kimmokerroin on noin 11 - 14 (psi x  $10^{-5}$ ). Alemmalla alueella E:ksi otetaan siten 11. Lineaarinen lämpölaajenemiskerroin on  $4 (k^{-1} \times 10^5)$ .

35

$$\text{Siten } 5000 = (11 \times 10^{-5}) (4) (10^5) T - T_0$$

$$(T - T_0) = \Delta T = 113,6^\circ\text{C eli noin } 115^\circ\text{C millisekunnissa.}$$

Tällä menetelmällä laskettu kynnyksen  $\Delta T$  on noin  $115^{\circ}\text{C}$ .

Toinen menetelmä  $\Delta T$ :hen pääsemiseksi perustuu esimerkiksi  
5 johdettuihin tietoihin. Esimerkissä 5 osoitetaan, että  
tallennusjärjestelmän pinnan lämpötila tavanomaista faksia,  
kuten Canon Fax 230:ta käytettäessä on suurempi kuin  $170^{\circ}\text{C}$ .  
Tämä on se lämpötila, jonka paperin tai väliaineen pinta  
tuntee. Lämpökirjoitinpään lämpötila on korkeampi, mutta  
10 pelkkä väliaineen pinnalla havaittu lämpötila on relevantti  
niiden lämpörasitusten suhteen, joita paperin pinnalla  
oleviin kapseluihin kohdistuu.

Huoneenlämpötila on noin  $25^{\circ}\text{C}$  ja se tulee vähentää mitatus-  
ta lämpötilasta:  $170^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C} = 145^{\circ}\text{C}$ . Läsäolevaan väri-  
15 ainemäärään perustuen rikkoontumisen aiheuttavaksi  $\Delta T$ :ksi  
laskettiin ainakin noin  $115^{\circ}\text{C}$  millisekunnissa, mutta suosii-  
teltavasti  $145^{\circ}\text{C}$  millisekunnissa.

Koska kapselit ovat luonteeltaan sulamattomia tai lämpöko-  
20 vettuvia, niillä ei ole latenttia lämpökapasiteettia eikä  
niissä tapahdu olennaista faasimuutosta.

Esimerkeissä käytettiin lämpökirjoitinpäättä, joka rikkoi  
tallennusjärjestelmän kapselit, kuten pyyhkäisyelektroni-  
25 mikroskoopilla voitiin havaita.

Valoherkkiä koostumuksia on kuvattu US-patenteissa  
4,399,209, 4,440,846 ja 4,873,219, joihin voidaan viitata  
yksityiskohtaisten tietojen saamiseksi.  
30

Mikrokapselit sisältävät koostumusta, joka tyypillisesti  
sisältää fotoinitiaattoria ja akrylaattimonomeeria. Mikro-  
kapselit sisältävät valokovettuvia koostumuksia, joiden  
viskositeetti kasvaa. Tyypillinen esimerkki keksinnössä  
35 edullisesta valokovettuvasta koostumuksesta on etyleenis-  
ti tyydyttymätön yhdiste. Tällaiset yhdisteet sisältävät  
molekyyliliä kohti ainakin yhden etyleenipääteryhmän. Neste-

- mäiset etyleenisesti tyydyttymättömät yhdisteet, joissa on kaksi tai useampia etyleenipääteryhmiä molekyyliä kohti, ovat yleensä suositeltavia. Esimerkkejä tästä suositeltavasta alaryhmästä ovat polyhydristen alkoholien tai akrylaattimonomeerien etyleenisesti tyydyttymättömät happamat esterit, kuten eteeniglykolidimetakrylaatti, trieteeniglykolidimetakrylaatti, trimetylolipropaanitriakrylaatti (TMPTA), trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, pentaerytritolitriakrylaatti, pentaerytritolitrimetakrylaatti, jne.
- 10 Voidaan käyttää fotoinitiaattoreita, jotka muodostavat vapaaradikaaleja homolyyttisellä sidoksen halkeamisella valoherkistyksen jälkeen, tai fotoinitiaattoreita, jotka muodostavat vapaaradikaalin erottamalla vetyatomien sopivasta vedynluovuttajasta herkistyksen aikana. Jos käytetään ioniseen polymeeraatioon perustuvaa järjestelmää, fotoinitiaattori voi olla anionin tai kationin muodostavaa tyyppiä polymeeraation luonteesta riippuen.
- 20 Esimerkkejä tässä keksinnössä käytettävistä fotoinitiaattoreista ovat diaryyliketonijohdannaiset ja bentsoiniialkyylieetterit. Fotoinitiaattori valitaan järjestelmälle halutun herkkyyden perusteella. Kun halutaan ultraviolettiherkkyttä, sopivia fotoinitiaattoreita ovat alkoksifenyylieetterit, o-asyloidut oksiminoketonit, polysykliset kinonit, bentsofenonit, substituoidut bentsofenonit, ksantonit, tioksantonit, halogenoidut yhdisteet, kuten kloorisulfonyyli- ja kloorimetyyli-polynukleaariset aromaattiset yhdisteet, kloorisulfonyyli- ja kloorimetyyli-heterosykliset yhdisteet, kloorisulfonyyli- ja kloorimetyyli-bentsofenonit ja fluorenonit, ja haloalkaanit. Useissa tapauksissa on edullista käyttää fotoinitiaattoreiden yhdistelmää. Ultraviolettiherkkyttä varten eräs edullinen yhdistelmä on 2,2'-dimetoksi-2-fenyyliaasetofenoni, isopropyyliksantoni ja etyyli-para-dimetyyliaminobentsoaatti.
- 35 Valoherkässä koostumuksessa käytetty fotoinitiaattorimäärä

riippuu valitusta valoherkästä aineesta. Fotoinitiaattoria voidaan käyttää sekvesteroimaan mikrokapseleissa oleva happi, joka estää valopolymeroitumisen.

- 5 Kuvanmuodostusaine on väritön elektronin luovuttava yhdiste tai kromogeeni, joka muodostaa värin reagoidessaan kehite-  
 aineen kanssa. Edustavia esimerkkejä tällaisista yhdisteis-  
 10 tä ovat olennaisesti värittömät yhdisteet, joiden osarun-  
 gossa on laktoni-, laktaami-, sulfoni-, spiropyraani-,  
 ester- tai amidorakenne, kuten triaryylimetaaniyhdisteet,  
 bisfenyyylimetaaniyhdisteet, ksanteeniyhdisteet, fluoraanit,  
 tiatsiiniyhdisteet, spiropyraaniyhdisteet ja vastaavat.

- Värimuodostusjärjestelmissä käytettäväksi sopivat elektro-  
 15 nin luovuttavat väriaineen prekursorit, jotka ovat kromo-  
 geenisia yhdisteitä, kuten ftalidi-, leukauramiini- ja  
 fluoraaniyhdisteet, ovat hyvin tunnettuja. Esimerkkejä  
 kromogeenista ovat kristalliviolettilaktoni (3,3-bis(4-  
 dimetyyliamino-fenyyl)-6-dimetyyliamino-ftalidi, US-patentti  
 20 Re. 23,024); fenyyli-, indoli-, pyrroli- ja karbatsolisubs-  
 tituoitit ftalidit (esim. US-patentit 3,491,111, 3,491,112,  
 3,491,116, 3,509,174); nitro-, amino-, amido-, sulfonamido-  
 , aminobentsylideeni-, halo-, anilinosubstituoidut fluo-  
 25 raanit (esim. US-patentit 3,624,107, 3,627,787, 3,641,011,  
 3,642,828, 3,681,390); spirodipyraanit (US-patentti  
 3,971,808); ja pyridiini- ja pyratsiiniyhdisteet (esim. US-  
 patentit 3,775,424, 3,853,869). Muita erityisen sopivia  
 kromogeenisia yhdisteitä, keksintöä kuitenkin millään  
 tavoin niihin rajoittamatta, ovat: 3-dietyyliamino-6-metyy-  
 30 li-7-anilino-fluoraani (US-patentti 3,681,390); 2-anilino-  
 3-metyyli-6-dibutyliamino-fluoraani (US-patentti  
 4,510,513), joka tunnetaan myös nimellä 3-dibutyliamino-6-  
 metyyli-7-anilino-fluoraani; 3-dibutyliamino-7-(2-kloo-  
 rianilino)fluoraani; 3-(N-etyyli-N-tetrahydrofurfuryyliami-  
 35 no)-6-metyyli-7-3-5'-6-tris(di-metyyliamino)spiro[9H-fluo-  
 reeni-9'1(3'H)-isobentsofuran]-3'-oni; 7-(1-etyyli-2-metyy-  
 lindol-3-yyli)-7-(4-dietyyliamino-2-etoksifenyyli)-5,7-

dihydrofuro[3,4-b]pyridin-5-oni (US-patentti 4,246,318); 3-dietyyliamino-7-(2-kloorianilino)fluoraani (US-patentti 3,920,510); 3-(N-metyylisykloheksyyliamino)-6-metyyli-7-anilino-fluoraani (US-patentti 3,959,571); 7-(1-oktyyli-2-metyyliindol-3-yyli)-7-(4-dietyyliamino-2-etoksifenyyli-5,7-dihydrofuro[3,4-b]pyridin-5-oni; 3-dietyyliamino-7,8-bentsofluoraani; 3,3-bis(1-etyyli-2-metyyli-indol-3-yyli)ftalidi; 3-dietyyliamino-7-anilinofluoraani; 3-dietyyliamino-7-bentsyyliamino-fluoraani; 3'-fenyyli-7-dibentsyyliamino-2,2'-spiro-di-[2H-1-bentsopyraani] ja niiden seokset.

Mikrokapseleissa voi lisäksi mahdollisesti olla seuraavankaltaisia liuottimia:

1. Dialkyyliftalaatteja, joiden alkyyliryhmissä on 4-13 hiiliatomia, esimerkkeinä dibutyyliftalaatti, dioktyyliftalaatti, dinonyyliftalaatti ja ditridekyyliftalaatti
2. 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolidiisobutyraattia (US-patentti 4,027,065)
3. etyylidifenyyylimetaania (US-patentti 3,996,405)
4. alkyylibifenyylejä kuten monoisopropyylibifenyyliä (US-patentti 3,627,581)
5. C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> alkyylibentseenejä kuten dodekyylibentseeniä
6. diaryylieettereitä, di(aralkyyli)eettereitä ja aryyliaralkyyliettereitä, eettereitä kuten difenyylietteriä, dibentsyylietteriä ja fenyylibentsyylietteriä
7. nestemäisiä korkeampia dialkyyliettereitä (joissa on ainakin 8 hiiliatomia)
8. nestemäisiä korkeampia alkyyliketoneja (joissa on ainakin 9 hiiliatomia)
9. alkyyli- tai aralkyylibentsoaatteja, esim. bent-syylibentsoaattia
10. alkyloituja naftaleeneja
11. osittain hydrattuja terfenyylejä

Kun valoherkässä koostumuksessa käytetään polymeroituvia akrylaattimonomeereja, liuotin voidaan jättää kokonaan

pois. Suositelluissa kapseleissa käytettiin triakrylaattimonomeeria ilman liuotinta. Erityisesti trimetyylipropani-triakrylaattimonomeeri on suositeltava käytettynä yksin ilman liuotinta.

5

Liuotin, jos sitä käytetään, valitaan auttamaan väriaineseoksen liuottamisessa, samalla kun se helpottaa eikä häiritse valokovettumista valotuksen aktiinisella säteilyllä yhteydessä.

10

Esimerkkejä sopivista happamista kehiteaineista ovat: savet, käsitellyt savet (US-patentit 3,622,364 ja 3,753,761); aromaattiset karboksyylihapot kuten salisyylihappo; aromaattisten karboksyylihappojen johdannaiset ja niiden metallisuolat (US-patentti 4,022,936); fenolikehitteet (US-patentit 3,244,550 ja 4,537,063); happamat polymeerit kuten fenoliformaldehydipolymeerit jne. (US-patentit 3,455,721 ja 3,672,935); ja metallimodifioidut fenolihartsit (US-patentit 3,732,120, 3,737,410, 4,165,102, 4,165,103, 4,166,644 ja 4,188,456). Kuvaa voidaan haluttaessa vahvistaa käyttämällä karboksyylihappojen metallisuoloja, kuten sinkkisalisylaattia.

25

Mikrokapselointimenetelmät ovat nykyään alalla hyvin tunnettuja. US-patentissa 2,730,456 on kuvattu menetelmä kapselien valmistamiseksi. Muita edullisia menetelmiä mikrokapselien valmistamiseksi on esitetty US-patenteissa 4,001,140, 4,081,376 ja 4,089,802, joissa kuvataan urean ja formaldehydin välistä reaktiota; US-patentissa 4,100,103, jossa kuvataan melamiinin ja formaldehydin välistä reaktiota; GB-patentissa 2,062,750, jossa kuvataan menetelmä mikrokapselien valmistamiseksi, jossa seinämät valmistetaan melamiinin ja formaldehydin polymeraatiolla styreenisulfonihapon läsnäollessa. Keksinnön suositelluissa menetelmissä mikrokapselien muodostamiseen käytetään ureaformaldehydihartsia ja/tai melamiiniformaldehydihartsia, kuten US-patenteissa 4,001,140, 4,089,802, 4,100,103, 4,105,823 tai

35

4,552,811 on kuvattu. 4,552,811:n menetelmä on suositeltava. Lisätietojen suhteen viitataan näihin patentteihin. Oheisissa esimerkeissä on kuvattu muita valmisteita.

5 US-patentin 4,552,811 kapseleita käytetään tyypillisesti hiilettömissä järjestelmissä, mutta tähän asti niitä ei ole pidetty käyttökelpoisina lämpöherkissä tallennusmateriaaleissa. Vaikka mikrokapselien käyttö lämpöjärjestelmissä on tunnettu, alan opetukset ovat johtaneet poispäin keksinnö-  
10 tä korostamalla tarvetta käyttää sulavia mikrokapseleita.

Olkoonkin, että täsmällistä mekanismia ei ehkä täysin ole vielä ymmärretty, keksinnön mikrokapselien uskotaan kuitenkin sulamisen sijasta rikkoontuvan aiheutettujen lämpö-  
15 rasiusten vaikutuksesta sallien näin reaktiivisen kontaktin happaman kehiteaineen kanssa.

Komogeenikapseleiden ja kehitteen lisäksi voidaan haluttaessa lisätä myös muita aineita, kuten herkistimiä, täyteaineita, antioksidantteja, voiteluaineita, vahoja, sideaineita ja kirkasteita. Herkistimen käyttö ei kuitenkaan ole välttämätöntä, eikä sitä ole suositellussa muodossa käytetty.

25 Keksinnön tallennusmateriaalilla on erinomaiset ominaisuudet; se pystyy muodostamaan olennaisesti ei-reversiibelin voimakasdensiteettisen kuvan selektiivisessä lämpökontaktissa, ja se voidaan deaktivoida lisäkuvioitumista vastaan altistamalla kuvioitu tallennusmateriaali aktiiviselle  
30 säteilylle.

Tallennusmateriaaliin kuuluu substraatti tai alustamateriaali, joka yleensä on arkkimainen. Keksinnön tarkoituksia varten alustavälineitä voidaan kutsua arkeiksi, ja niihin  
35 lasketaan kuuluvan myös rainat, rullat, nauhat, teipit, hihnat, kalvot, kortit ja vastaavat. Arkit tarkoittavat kappaleita, joilla on kaksi suurta pintadimensiota ja

suhteellisen pieni paksuusdimensio. Substraatti tai alustamateriaali voi olla opaakki, läpinäkyvä tai läpikuultava ja se voi itsessään olla värillinen tai väritön. Materiaali voi olla kuitumateriaalia, esim. paperia, ja synteettistä filamenttimateriaalia. Se voi olla kalvo, kuten valettu, ekstruoitu tai muuten muovattu sellofaani ja synteettinen polymeeriarkki. Keksintö koskee substraatille päällystettyä väreinmuodostuskoostumusta. Substraattimateriaalin tyyppi tai laji ei ole kriittinen tekijä.

10

Väreinmuodostusjärjestelmän komponentit ovat olennaisesti toistensa välittömässä läheisyydessä, olennaisesti homogeenisesti jakaantuneina koko sille päällystetylle materiaalikerrokselle, joka substraatille on levitetty. Käsitteellä olennaisesti toistensa välittömässä läheisyydessä tarkoitetaan sitä, että väreinmuodostuskomponentit on sijoitettu riittävän lähelle toisiaan, jotta selektiivisessä lämpöaltistuksessa happaman kehittien ja väreinmuodostajan välille saavutetaan reaktiivinen väreinmuodostuskontakti.

Alan ammattimiehelle on selvää, että nämä reaktiiviset komponentit voivat vastaavasti olla samassa päällystekerroksessa tai samoissa päällystekerroksissa tai eristettyinä tai sijoitettuina erillisiin kerroksiin. Toisin sanoen yksi komponentti voi olla sijoitettu ensimmäiseen kerrokseen ja reaktiiviset komponentit seuraavaan kerrokseen tai kerrokseen, joko ylipäällyste- tai pohjakerrokseen. Kaikkien tällaisten järjestelyjen on tässä tarkoitettu olevan toistensa välittömässä läheisyydessä.

30

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu havainnollistamaan keksintöä, eikä niitä tule pitää sitä rajoittavina. Esimerkeissä kaikki osat tai osuudet on laskettu painosta ja kaikki mitat ovat metrijärjestelmän mukaisia, ellei muuta ole mainittu.

35

ESIMERKKI 1MIKROKAPSELIEN VALMISTUS5 Sisäfaasi (IP)

- 20 g N102  
180 g trimetylolipropaanitriakrylaatti (TMPTA) monomeeria  
2 g 2-isopropyylitioksantonia fotoinitiaattori  
10 2 g etyyli-4-dimetyyliaminobentsoaattia fotoinitiaattori  
24 g 2,2-dimetoksi-2-fenyyliaasetofenonia fotoinitiaattori

Kaksi ensimmäistä komponenttia yhdistetään ja liuotetaan lämmön avulla, sen jälkeen liuotetaan fotoinitiaattorit.

15

Ulkofaasi (EP)

- 25 g Colloid 351 (~25% kiintoain.) akryylipolymeeria,  
Rhone-Poulenc (akrylaattibutyyliaakrylaatti-  
20 kopolymeeri)  
198 g vettä

pH säädetään 5,0:aan 20% NaOH:lla.

25 Emulgointi

- 170 g EP:tä pannaan sekoittimeen ja lisätään IP-liuos kevyesti sekoittaen. Sekoittimen nopeutta nostetaan siten että saavutetaan haluttu pisarakoko (esim. 50% tilavuudesta  
30 noin 4,0  $\mu$ ) mitattuna Microtrac hiukkaskokoanalysattorilla, Leeds and Northrup Instruments, North Wales, PA 19454.

Kapselointi

Yhdistetään seuraavat:

- 5 25 g Colloid 351 ( $\approx 25\%$  kiintoain.)  
42 g vettä  
pH sääd. 4,8:aan 20% NaOH:lla  
30 g Cymel\* 385 ( $\approx 80\%$  kiintoain.)
- 10 Emulsioon lisätään 70 g edellistä ja siirretään vesihautteessa olevaan astiaan. Emulsio kuumennetaan samalla sekoittaen  $65^{\circ}\text{C}$ :seen ja annetaan prosessoitua usean tunnin ajan kapseloitumisen tapahtumiseksi.
- 15 \*Cymel on American Cyanamid Companyn tavaramerkki. Cymel 385 on eetteröity metylolimidoligomeeri.

PÄÄLLYSTYS

- 20 Yhdistetään yhtä suurina osina:

1. Valmista kapselidispersiota
2. Durez 32421 fenolihartsidispersiota ( $\approx 50\%$  kiintoain.)  
betsoehappo, 2-hydroksipolymeeri, formaldehydin, nonyyli-  
25 fenolin ja ZnO:n kanssa.

- Tämä seos levitetään paperille tai muulle halutulle substraatille käyttämällä esim. kiinteärakoista levitintä, joka on säädetty 0,001 tuumaan. Saatua kuivattua päällystettä  
30 voidaan käyttää mustan jäljennöksen tekemiseen lämpökirjoittimella kuten kaupallisella faksimilelaitteella.

- Saatu jäljennös voidaan haluttaessa "kiinnittää" tai deaktivoida lämmön ja/tai paineen suhteen UV-valotuksen avulla,  
35 jolla komponentit polymeroidaan. Noin 5 sekunnin valotus 15 watin GE-lampulla F15T8-BLB on riittävä jäljennöksen "kiinnittämiseksi". Kiinnityksen jälkeen arkin kopiojälki on

hankauksen tai kulumisen kestävä.

Koska päällyste on ennen kiinnitystä luonteeltaan reaktiivinen, siihen voi syntyä käsittelyvaurioita. Niitä voidaan vähentää ylipäällysteellä, joka ei häiritse lämpökuviointia eikä sitä seuraavaa kiinnitysvalotusta. Tyypillinen ylipäällyste saadaan levittämällä Airvol\* 540:n 10% vesiliuosta #3 lankakierretyllä sauvalla.

\*Airvol on Air Products and Chemicals, Inc.:n tavaramerkki, ja se on polyvinyylialkoholi.

#### ESIMERKKI 2

#### 15 MIKROKAPSELIEN VALMISTUS

##### Ulkofaasi (EP)

100 g vettä, joka sisältää 5 g (kuivana) kolloidi  
20 351:tä säädettyinä pH 4,0:aan  
5 g ureaa  
0,5 g resorsinolia

##### Emulgointi ja kapselointi

25 EP pannaan sekoittimeen ja lisätään 114 g esimerkin 1  
tavoin valmistettua IP:tä. Sekoittimen nopeutta lisätään  
halutun pisarakoon saavuttamiseksi. Siirretään vesihautees-  
sa olevaan dekanteriin ja lisätään sekoittamalla 14 g 37%  
30 formaldehydiliuosta. Hauteen lämpötila nostetaan 55°C:seen  
ja annetaan prosessoitua useita tunteja seinämien muodosta-  
miseksi.

Nämä kapselit voidaan yhdistää fenoli-hartsidispersi-  
35 on kanssa, kuten esimerkissä 1, lämpöherkkien päällysteiden  
valmistamiseksi, joilla saadaan kuvia faksimilelaitteissa.

ESIMERKKI 3MIKROKAPSELIEN VALMISTUS5 Sisäfaasi (IP)

20 g Durez #27691 (p-fenyylifenoliformaldehydihartsii)  
80 g TMPTA monomeeria

10 Liuotetaan lämmön avulla, ja sen jälkeen liuotetaan

6 g 2,2 dimetoksi-2-fenyyliaasetofenoni-  
fotoinitiaattoria

15 Emulgointi

Käyttämällä 80 g esimerkin 1 EP:tä edellinen sisäfaasi emulgoidaan haluttuun noin 4 µ:n hiukkaskokoon (50% tilavuudesta) mitattuna Microtrac-hiukkaskokoanalysointilaitteella, Leeds & Northrup Instruments, North Wales, PA 19454.

Kapselointi

25 Emulsio siirretään huoneenlämpöisessä vesihauteessa olevaan dekantteriin. Samalla sekoittaen lisätään seuraavat yhdistettyinä:

8 g kolloidi 351:tä (25% kiintoain.)  
14 g vettä, pH säädetty 4,8:aan 20% NaOH:lla  
30 10 g Cymel 385:tä (80% kiintoain.)

Hauteen lämpötila nostetaan 65°C:seen ja prosessoidaan usean tunnin ajan kapseloinnin suorittamiseksi.

Päällystys

Saadut kapselit yhdistettiin yhtä suuren määrän kanssa  
esimerkin 1 tavoin valmistettuja kapseleita, paitsi että  
5 sisäfaasi sisälsi:

12 g TECVL (3,3-bis(4-dietyyliaminofenyyl)-6-  
dimetyyliaminoftalidi)  
188 g TMPTA  
10 4 g 2-klooritioksantonia fotoinitiaattori

Kun tätä seosta päällystettiin käyttäen # 12 lankakierret-  
tyä sauvaa, sopivalle substraatille ja kuivattiin, saatiin  
sininen kopio kuvioituna facsimile-laitteessa. Tämä tallen-  
15 nusmateriaali voidaan esimerkkiä 1 vastaavasti "kiinnittää"  
UV-altistuksella.

ESIMERKKI 4

20 Tässä esimerkissä värinmuodostaja on erillisinä partikke-  
leina kapselien sisällä olevan liuoksen asemasta.

Käyttäen attriittoria, hiekkajauhinta tai muuta sopivaa  
jauhatuslaitetta valmistettiin Pergascript Acid I-6B:n  
25 (Ciba Geigy), 3,3-bis-(indol-3-yyli)-ftalidi, 10 paino%:n  
dispersio Airvol 203:ssa. Keskihiukkaskoko pienennettiin  
noin 2 µ:ksi.

Kolme osaa p-fenyylifenoliformaldehydihartsia sisältävää  
30 kapselidispersiota yhdistettiin yhden osan kanssa I-6B-  
dispersiota ja päällystettiin sopivalle substraatille. Kun  
kuivattu päällyste kuljetettiin faksimilelaitteen läpi,  
saatiin punainen kopio.

ESIMERKKI 5Pintalämpötilan mittaaminen faksia käyttämällä

5 Valmistettiin ohuelle läpikuultavalle paperisubstraatille päällysteitä värinmuodostusdispersiosta. Päällysteselementtejä teipattiin bond-paperiarkille ja käytettiin jäljennösarkkina Canon Fax-230 laitteessa. Sulaminen näkyi selvästi kirkkaina (amorfisina) kirjaimina suhteellisen opakkilla taustalla. Tätä tekniikkaa käyttämällä lämpötilaksi näytteen pinnalla saatiin Canon Fax-230:lla ainakin yli 170°C.

Värinmuodostaja	Sulamislämpötila +	Sulaa faksissa?
dibutyylili N102	≈ 170°C	kyllä
PSD-150	≈ 200°C	ei
Green 118	≈ 230°C	ei

20 + määritetty käyttämällä jauhopölyä Kofler Hot Bar -laitteella.

ESIMERKKI 6

25 Sisäfaasi (IP): 668,0 g sek-butyylibifenyyliä  
(US-pat. 4,287,074)  
545,0 g C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> alifaatt. hiilivetyä  
kuumenna ja liuota 55,0 g 3-dietyyliamino-6-metyyli-  
7-(2',4'-dimetyylianiilino)-  
30 fluoraania  
6,5 g kristalliviolettikaltonia  
6,1 g I-6B (3,3-bis-(indol-3-yyli-  
ftalidia) (CIBA-GEIGY)

Ulkofaasi: 125,0 g kollodi 351:tä (25%)  
35 990,0 g vettä  
sääda pH 5,0:aan 20% NaOH:lla

Emulgointi: Jäähdytä IP  $\approx 70^{\circ}\text{C}$ :seen ja lisää ulkofaasiin huoneenlämmössä sekoittimessa. Nopeutta säätämällä emulgoi 50% tilavuuskokoon 4-4,6  $\mu$  (Microtrac-hiukkaskoko-analysaattori).

5

Kapselointi: Jaa emulsio viiteen noin 475 g osaan ja lisää kuhunkin:

25 g kolloidia 351 (25%)

42,0 g vettä

10 säädä pH 4,7:ään 20% NaOH:lla

30,0 g Resimene AQ75550 (80%),

metyloitu melamiiniharts

(Monsanto)

(3,5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  voidaan mahdollisesti

15

lisätä viskosit. säätämiseksi)

Kukin osa pantiin  $35^{\circ}\text{C}$ :n hauteeseen, kuumennettiin vastavasti  $45, 55, 65, 75^{\circ}\text{C}$ :seen ja sekoitettiin noin 16 tuntia.

20 Sekoituksen jälkeen  $35^{\circ}\text{C}$ :n erä oli olennaisesti geelinytynyt eikä sitä käsitelty enempää. Muut yhdistettiin koreaktantin kanssa:

15,0 g kapselierää

10,0 g 10% Airvol 103

25

10,0 g Durez 32421

Valmistettiin päällysteitä bond-paperille käyttäen #12 lankakierrettyä sauvaa, kuivattiin ja ylipäällystettiin käyttäen 10% Airvol 540:tä #3 sauvalla. Arkeille, jotka oli päällystetty kromogeenia sisältävillä melamiiniformaldehydi (MF) kapsелеilla ja myös välittömästi niiden yhteydessä olevalla koreaktantilla, suoritettiin kuumalevytesti. Näyte pantiin  $150^{\circ}\text{C}$ :n vakio- $\text{lämpötilaisen}$  metallilohkon päälle.

30

Lämpötilan seuraamiseen käytettiin pintalämpömittaria.

35

Testattiin melamiiniformaldehydikapselit, joita oli prosessoitu yön yli erilaisissa lämpötiloissa. Tässä esimerkissä fotoinitiaattori ja monomeeri jätettiin pois, koska sen

tarkoituksena oli ottaa selville lämpötilat keksinnön mukaisten kapselien muodostusta varten.

#### KUUMALEVYTESTI

5

Materiaali: Kapselit, joilla oli melamiiniformaldehydyypinen polymeerikuori tai -seinämä.

10 Lämpötila, jossa kapselit muodostettiin, oli 45°C, 55°C, 65°C ja 75°C (yön yli).

Kuumalevyn lämpötila = vakio = 150°C.

15 Mittaus: lämmön avulla saatu väridensiteetin kasvu prosentteina lopputummuudesta. Densiteetti mitattiin MacBeth-densitometrillä; Lopputummuudeksi (Dult) mitattiin 1,34.

Seinäm.muod. lämpötila	Huon.lämp. väridensit.	Densit. 1 min 150°C:ssa	Dult x 10%:iin tarvittu aika
45	0,67	0,92	alkuväri yli 10%
55	0,04-0,05	0,155	1-2 min
65	0,03	0,09	5-7 min
75	0,03	0,08	35 min

20

25

MacBeth-densiteetti 1,34 otetaan 100%:ksi (maksimidensiteetti).

#### ESIMERKKI 7

30

Sisäfaasi (IP) 900,0 g TMPTA  
100,0 g 3-dietyyliamino-6-metyyli-  
7-(2',4'-dimetyylianiilino)-  
fluoraania

35

kuumenna ja liuota 70,0 g (2,2-dimetoksi-2-fenyli-  
asetofenonia)

- Vesifaasi 500,0 g poly(eteeni-ko-maleiini-anhydridin), moolimassa 75000-90000 (EMA) 10% vesiliuosta
- 5 1000,0 g vettä  
50,0 g ureaa  
5,0 g resorsinolia  
säädä seoksen pH 3,5:een 20% NaOH:lla
- 10 Emulgointi: Jäähdytä IP noin 70°C:seen ja lisää vesifaasiin huoneenlämmössä sekoittimessa. Emulgoi nopeutta säätämällä 3-3,5  $\mu$ :n (50% tilavuudesta) kokoon (koko määritetään microtracilla).
- 15 Kapselointi: Kun haluttu koko on saavutettu, jaa emulsio kahdeksaan 300 g osuuteen ja pane 55°C:n hauteeseen samalla sekoittaen.

Lisää välittömästi 37% formaldehydiliuosta (F) seuraavien 20 F/(U+R) suhteiden saamiseksi:

No.	Moolia U+R	Haluttu F/(U+R) suhde	Moolia F	37% F:n lisäys g	
25	1	0,10	1,3/1	0,13	10,5
	2	0,10	1,5/1	0,15	12,2
	3	0,10	1,7/1	0,17	13,8
	4	0,10	1,9/1	0,19	15,4
	5	0,10	2,1/1	0,21	17,0
30	6	0,10	2,6/1	0,26	21,1
	7	0,10	3,3/1	0,33	26,7
	8	0,10	4,0/1	0,40	32,4

35 R = resorsinolia on mahdollista ja suositeltavaa lisätä osana. Noin 17 tunnin sekoituksen 55°C:ssa jälkeen erässä no. 1 ei näkynyt mitään merkkejä kapseleista. Muut erät yhdistettiin happaman koreaktantin kanssa käyttäen seuraa-

via suhteita:

5                   15 g kapselierää  
                    10 g 10% Airvol 103  
                    10 g Durez 32421

10 Valmistettiin päällysteitä bond-paperille käyttäen 1/1000 tuuman (noin 22,5 mikronin) märkärakotyyppistä levitintä. Päällysteet kuivattiin, ja ylipäällystettiin sitten käyttämällä #3 lankakierrettyä sauvaa ja Airvol 540:n 10% liuosta.

	F/(U+R)	Huon.lämp. väridensit.	Densit. 1 min 150°C:ssa	Dult x 10%:iin tarvittu aika
15	1,7	0,06	0,25	40 sek.
	1,9	0,04	0,17	67 sek.
	2,0	0,02	0,14	9 min.
	2,1	0,03	0,16	146 sek.
20	2,6	0,04	0,25	40 sek.
	3,3	0,04	0,30	18 sek.
	4,0	0,04	0,42	10 sek.

25 100%:ksi (maksimitummuudeksi) otetaan MacBeth-densiteetti 1,57.

Patenttivaatimukset

1. Tallennusmateriaali, joka käsittää substraatin, jolla on kromogeenia ja värikehittäjä, joka voi reagoida kromogeenin kanssa värin muodostamiseksi, jolloin kromogeenista tai värikehittäjästä toinen on mikrokapselien sisällä, jotka myös ovat substraatilla, ja vastaavasti kromogeenista tai värikehittäjästä toinen on mikrokapselien ulkopuolella, mutta oleellisesti välittömästi niiden yhteydessä, kromogeenin ja värikehittäjän päästessä kosketukseen toistensa kanssa vain mikrokapseliseinämien rikkoontuessa, **tunnettu** siitä, että:

(a) mikrokapselit sisältävät myös valoherkkää koostumusta, jossa tapahtuu viskositeetin muutos seurauksena altistuksesta aktiiviselle säteilylle;

(b) mikrokapseliseinämät ovat sulamatonta polymeeria, jonka venymä ei ole yli 1%, ja on valmistettu in situ polymeroimalla vesipitoisessa valmistusväliaineessa hartseista, jotka on valittu melamiinista ja formaldehydistä, metyloimelamiinista, tai metyloidusta metyloimelamiinista, jolloin polymerointi suoritetaan ainakin 65°C:n, suositeltavasti noin 75°C:n lämpötilassa.

(c) tallennusmateriaali on lämmönkestävää siten määriteltynä, että taustavärin kehittyminen on alle 10%, kun tallennusmateriaali pannaan 150°C:n uuniin 1 minuutiksi; ja

(d) tallennusmateriaali muodostaa värin, kun siihen kohdistetaan pistemäinen energiamäärä, joka käsittää ainakin 115°C:n  $\Delta T$ :n yhtä millisekuntia kohti.

2. Vaatimuksen 1 mukainen tallennusmateriaali, **tunnettu** siitä, että  $\Delta T$  on ainakin 145°C yhtä millisekuntia kohti.

3. Vaatimuksien 1 tai 2 mukainen tallennusmateriaali, **tunnettu** siitä, että valoherkkä koostumus sisältää fo-  
toinitiaattoria, joka on valittu 2,2-dimetoksi-2-fenyy-  
liasetofenonista, isopropyyliksantonista tai etyylipara-  
5 dimetyyliaminobentsoaatista, sekä akrylaattimonomeeria.

4. Vaatimuksen 3 mukainen tallennusmateriaali, **tunnettu**  
siitä, että akrylaattimonomeeri on trimetyylipropanit-  
riakrylaatti.

10

5. Jonkin edellisen vaatimuksen mukainen tallennusmateri-  
aali, **tunnettu** siitä, että mikrokapseliseinämien sulama-  
ton polymeeri on aminomuovihartsia.

15 6. Lämpökuvanmuodostusmenetelmä, joka käsittää vaiheen,  
missä jonkin vaatimuksen 1-5 mukaiseen tallennusmateriaa-  
liin kohdistetaan selektiivisesti pistemäinen energiamää-  
rä, joka käsittää ainakin 115 °C:n  $\Delta T$ :n yhtä millisekun-  
tia kohti.

20

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen tallen-  
nusmateriaalin käyttö lämpökuvanmuodostusmenetelmässä,  
missä tallennusmateriaaliin kohdistetaan selektiivisesti  
pistemäinen energiamäärä, joka käsittää ainakin 115 °C:n  
25  $\Delta T$ :n yhtä millisekuntia kohti.

#### Patentkrav

30

1. Registreringsmaterial innefattande ett substrat, som  
uppbär en kromogen och en färgframkallare i stånd att  
reagera med kromogenen under bildning av en färg, varvid  
en av kromogenen och färgframkallaren återfinns i mikro-  
35 kapslar som också uppbäres av substratet, och den andra  
av kromogenen och färgframkallaren återfinns utanför mik-

rokapslarna men i väsentligen angränsande förhållande därmed, vari kromogenerna och färgframkallaren kommer i kontakt med varandra endast vid uppsprickning av mikrokapselväggarna, **kännetecknat** därav, att

5

(a) mikrokapslarna även innehåller en fotokänslig komposition som undergår en förändring i viskositet vid exponering för aktinisk strålning;

10

(b) mikrokapselväggarna är av en icke smältbar melaminformaldehydpolymer som har en töjning på högst 1% och är framställd genom polymerisation in situ i en vattenhaltig tillverkningsbärare av hartser valda bland melamin och formaldehyd, metylolmelamin eller metylerad metylolmelamin, varvid polymerisationen är utförd vid en temperatur

15

av minst 65 °C, företrädesvis ca 75 °C;

20

(c) registreringsmaterialet är beständigt mot värme uppmätt genom bakgrundsfärgframkallning lägre än 10% när registreringsmaterialet är placerat i en 150 °C ugn under 1 minut; och

25

(d) registreringsmaterialet bildar en färg vid applicering därpå av en punktformig energitillförsel innefattande  $\Delta T$  av minst 115 °C per millisekund.

2. Registreringsmaterial enligt patentkrav 1, varvid  $\Delta T$  är minst 145 °C per millisekund.

30

3. Registreringsmaterial enligt patentkrav 1 eller 2, varvid den ljuskänsliga kompositionen innefattar en fotoinitiator vald bland 2,2-dimetoxi-2-fenylacetofenon, isopropylxanton eller etylparadimetylaminobensoat tillsammans med en akrylatmonomer.

35

4. Registreringsmaterial enligt patentkrav 3, varvid akrylatmonomeren är trimetylolpropantriakrylat.

5. Registeringsmaterial enligt något av föregående patentkrav, varvid den icke smältbara polymeren i mikrokapselfväggarna är ett aminoplastharts.
- 5 6. Termisk bildöverföringsförfarande, innefattande steget att selektivt tillföra en punktformig energikälla innefattande  $\Delta T$  av minst 115 °C per millisekund till ett registreringsmaterial enligt något av patentkrav 1-5.
- 10 7. Användning av registreringsmaterial enligt något av föregående patentkrav vid en termisk bildöverföringsprocess varvid en punktenergikälla innefattande  $\Delta T$  av minst 115 °C per millisekund selektivt appliceras till registreringsmaterialet.