

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegnings-skrift nr. 128362

Int. Cl. B 41 m 5/12 Kl. 55f-15/30

Patentsøknad nr. 4409/69 Inngitt 6.11.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 9.5.1970

Søknaden utlagt og utlegnings-skrift utgitt 5.11.1973

Prioritet begjært fra: 8.11.1968 USA,
nr. 774260

The National Cash Register Company, (a Corporation of Maryland),
Main and K Streets, Dayton 9, Ohio, USA.

Oppfinnere: Bruce Wilford Brockett, 2829, Hemphill Road,
Dayton, Ohio 45440, John Wesley Stutz, 3658,
Jarwin Drive, Dayton, Ohio 45406 og Fredrick Daniel Weaver,
14 1/2, South Broadway, Trotwood, Ohio 45426,
alle: USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Trykkfølsomt kopieringsmateriale.

Foreliggende oppfinnelse angår arkmaterialer med vilkårlig sammenblanding av to typer meget små, væskeholdige kapsler som brister ved trykk.

Når det gjelder kapselbærende arkmaterialer var man i lang tid allerede oppmerksom på problemet forbundet med et for tidlig eller tilfeldig brudd av kapslene og den uønskede virkning av et slikt brudd bestående i tap av kostbart kapselinnhold, slik som parfyme, og i en for tidlig merking og flekkdannelse på trykkfølsomme kopieringsmaterialer. Det ble utført mange forsøk for å minske dette problem. Blant disse forsøk kan nevnes anordning av inerte fyllstoffer, ofte betegnet som "avstivende" materialer, slik som talkum eller cellulosefibrer som er blandet med kapslene på det ferdige ark

Kfr. kl. 15k-7/04

1

2

128362

og som er i stand til å absorbere tilfeldige trykk av den art som kan forekomme under håndteringen og lagringen av arket. Det bør nevnes at kapslene i de fleste tilfelle kan brytes i det ønskede øyeblikk ved et trykk for hvilket arket med overlegg utsettes for dette formål, f. eks. når det gjelder et kapselbærende kopieringsmateriale ved et knusende trykk av en nål eller en skrivemaskintast. De trykk som forårsaker et tilfeldig brudd av kapselen under håndteringen og lagringen er vanligvis betydelig mindre enn de som brukes for overlagt kapselbrudd, og de er vanligvis forårsaket av friksjonskrefter som virker i en stabel eller en rulle av arkmateriale.

I fransk patent nr. 1 534 465 beskrives et ark hvor et lite antall relativt store væskeholdige kapsler er inkludert i et kapselbelegg hvorfra de største kapslene rager ut og virker som buffere eller "scuff-kapsler" som beskytter de tilstøtende mindre kapsler mot tilfeldig brudd. Mengden av væske som tilveiebringes av disse beskyttende kapsler er liten (bare 1.8 % av den totale beleggvekt) og er anbragt i relativt store kapsler hvilket resulterer i ujevn fortynning av væsken som inneholdes i de minste kapslene når alle kapslene utsettes for brudd i et hvilket som helst valgt område av arket.

Foreliggende oppfinnelse representerer en forbedring i forhold til de kjente arktyper og tilveiebringer følgelig et trykkfølsomt merkedannende arkmateriale med en vilkårlig sammenblanding av to typer meget små, væskeholdige kapsler som brister ved trykk, hvor kapslene av den ene type har større gjennomsnittlig diameter enn den andre type kapsler og inneholder et ikke-merkedannende oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel for innholdet av de mindre kapsler som inneholder merkedannende materiale, kjennetegnet ved at kapslene av den mindre type inneholder en konsentrert oppløsning av det merkedannende materiale og at størrelsen og antallet av kapslene inneholdende nevnte oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel er så stort at oppløsningen fortynnes jevnt til den nødvendige konsentrasjon ved merkedannende trykk på kapslene i et hvilket som helst valgt område av arkmaterialet.

Forholdet mellom den konsentrerte oppløsning og oppløsningsmidlet eller fortynningsmidlet i arket vil avhenge av den ønskede konsentrasjon av oppløsningen som frembringes ved kapselbrudd, idet et vektforhold på 3 deler oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel til 1 del oppløsning med kromogent materiale av en konsentrasjon på 4 ganger den konsentrasjon som normalt er anvendt har blitt funnet egnet for trykkfølsomme kopieringsark. Oppløsningen som har større konsentra-

sjon enn normalt har den fordel at den reduserer virkningen av eventuelle isolerte brudd av de minste kapslene, fordi den konsentrerte væsken er mindre bevegelig enn den vanlige oppløsningen ville være og har således tendens til å gi virkninger av mer lokal karakter, f.eks. ved for tidlig merkedannelse i kopieringsark.

Den totale størrelse av kapslene kan varieres ifølge de krav som stilles til vedkommende system, idet den foretrukne størrelse av kopieringsmaterialer er 1 - 15 mikron gjennomsnittlig diameter.

Kapselagglomerater eller "flerdråpe"-kapsler kan anvendes for oppfinnelsens formål, idet kapsler inneholdende flere dråper har den fordel at ikke alt kapselinnholdet nødvendigvis går tapt ved et enkelt tilfeldig kapselbrudd. Dersom slike agglomerater eller flerdråpekapsler anvendes, har størrelsen av enkeltdråpene ingen betydning forutsatt at agglomeratet er stort nok til å oppfylle sin beskyttende funksjon.

En foretrukken utførelsesform av oppfinnelsen vil beskrives i det følgende under henvisning til vedføyede tegninger, hvor fig. 1 representerer et kapselbærende arkmateriale, og fig. 2 representerer et kapselagglomerat eller en kapsel med flere kjerner.

På fig. 1 bærer arkmaterialet 23 en uregelmessig blanding av "aktive" kapsler 20 og "inerte kapsler 21 som er større enn de "aktive" kapsler 20.

Fig. 2 viser en foretrukken struktur av de "inerte" kapsler 21, hvor et flertall av individuelle dråper 22 befinner seg i kapselen 21. Dråpene 22 er utformet som individuelle kapsler hvilke består av kapselagglomeratet 21. De "aktive" kapsler 20 har fortrinnsvis en lignende struktur, men de er ikke så store.

Figurene er ikke målriktige, idet deres størrelse er overdrevet for å illustrere klarere oppfinnelsen.

Kapslene kan fremstilles ved hjelp av kjente metoder, idet fremstillingen og de brukte kjerne- og veggmaterialer ikke representerer en viktig faktor ved oppfinnelsen, og kapslene kan anbringes på arkmaterialet ved hjelp av passende midler, slik som ved luft-kniv-belegging av en vandig kapseløppslemming som inneholder de to ønskede arter av kapsler, under bruk av konvensjonelle bindemidler og beleggingstilsetninger.

Oppfinnelsen er særlig egnet for fremstilling av trykk-

128362

følsomme kopieringsmaterialer, hvor oppfinnelsen kan eliminere flekkdannelser forårsaket av kapselbrudd under lagringen og håndteringen av stabler eller ruller av kopieringsmaterialer. I disse kopieringsmaterialer inneholder de mindre kapsler normalt en oppløsning av velkjent fargeløst kromogent materiale. Foretrukkedet kromogene materialer omfatter krystallinsk fiolett-lakton og benzoyl-leuko-metylen-blått, og det foretrukkedet oppløsningsmiddel for disse materialer er en blanding av et klorert bifenyl-oppløsningsmiddel og en hydrokarbonolje med et destillasjonsområde av 185° - 260°C i et vektforhold av 2:1. Denne oppløsningsmiddelblanding er også foretrukket som innhold av de beskyttende kapsler, idet bruken av et fortynningsmateriale eller oppløsningsmiddel for det kromogene materiale i disse kapsler har den fordel at den forbedrer overføringen av kromogent materiale på de kopi-opptagende overflater når alle kapsler i et bestemt arkområde er samtidig brutt. Den foretrukkedet kapselvegg er et kompleks av gelatin og gummi-arabicum.

Fremstilling av arkmaterialer ifølge oppfinnelsen vil beskrives detaljert ved hjelp av følgende eksempler:

Eksempel 1

Fortynningsmiddelholdige kapsel-agglomerater med vegger bestående av gelatin-gummi arabicum-urinstoff-formaldehyd ble fremstilt som følger: En emulsjon med følgende sammensetning ble fremstilt i en Waring "blander":

92.5 g av en 11 %-ig vandig oppløsning av svinelær, gelerende ved 55°C og pH på 6.5 (innstilt med 20 % natriumhydroksyd)

50.7 g vann

112.5 g av xylen som kapsel-innhold.

Waring-blanderen ble satt i moderat omrøring, og omrøringen fortsatte inntil det dannet seg emulsjonsdråper av 3 - 6 mikron.

Til ovennevnte emulsjon ble tilsatt 62.5 g av en 11 %-ig vandig oppløsning av gummi arabicum, 8.1 g av en 5 % vandig oppløsning av (polymetylvinyleter-maleinanhydrid)-sampolymer med en spesifikk viskositet (1 g av sampolymeren i 100 ml av butanon, bestemt ved 25°C) på 0.9 til 1.0 poise, idet pH av denne oppløsning ble innstilt til 8 med 20 % natriumhydroksyd, og 444.5 g av hett (ca. 65°C) vann. I dette øyeblikk ble temperaturen av blandingen

innstilt til 55°C og pH ble innstilt til 9. Mens den varme blanding befant seg under uavbrutt omrøring, ble det dråpevis tilsatt 9,1 ml av en 14 vektprosentig vandig eddiksyre i løpet av 15 minutter, hvorefter blandingen ble avkjølt til 12°C, og 5,1 ml av 25 vektprosentig vandig glutaraldehyd, og blandingen ble rørt i 1 time for å herdne de nydannede kapsler. Dråpene samlet seg til agglomerater eller drueformede enheter like etter at den dannede fase av materialet ble avsatt på dråpene for å danne individuelle kapsler.

Mens kapselsuspensjonen fremstilt ovenfor ble rørt om, ble en oppløsning av 107 g av 37 % vandig formaldehyd og 47 g urinstoff, med pH av oppløsningen innstilt til 10 med 20 % natriumhydroksyd, tilberedt og omrørt i 1 time ved 70°C.

Urinstoff-formaldehyd-blanding ble deretter langsomt tilsatt til den omrørte kapsel-suspensjon, og det begynte å danne seg en stiv og hård yttervegg på kapselagglomeratene når pH ble senket. Reaksjonsblandingen ble innstilt med 10 % vandig svovelsyre til en pH på 3,0 og rørt over natt.

pH ble til slutt innstilt til 10 med 20 % vandig natriumhydroksyd for å gi en kapsel-suspensjon som egnet seg for papirbelegging. Kapsel-agglomeratene kan isoleres fra reaksjonsblandingen ved dekantering, filtrering eller sentrifugering, hvis man ønsker en isolering, og de kan vaskes og tørkes ved hjelp av konvensjonelle midler. En slik isolering er ikke nødvendig når det gjelder oppfinnelsen.

Kromogent material-holdige kapselagglomerater med vegger av gelatin og gummi arabicum ble fremstilt som følger:

En vandig emulsjon med oljedråper med en diameter av 1 - 2 mikron ble fremstilt ved omrøring i en Waring-blander av følgende materialer ved 55°C.

200 g av en 2:1-blanding av klorert bifenyli og hydrokarbonolje med et destillasjonsområde av 185 - 260°C, inneholdende oppløst 3 vektprosent av krystallinsk fiolett-lakton og 2,5 vektprosent benzoyl-leuko-metylen-blått som kapselinnhold.

135 g av 11 % vandig gelatin (isoelektrisk punkt ved pH 8), 74 g vann.

Emulsjonen ble anbrakt i et beger under uavbrutt røring, og pH av den omrørte emulsjon ble innstilt til 9 med en 20 vektprosentig vandig oppløsning av natriumhydroksyd. Til den omrørte emulsjon ble deretter tilsatt 11 g av en 5 vektprosentig vandig oppløsning av (polymetylvinyleter-maleinanhydrid)-sampolymer med en spesi-

128362

fikk viskositet (1 g av sampolymer i 100 ml butanon og bestemt ved 25°C) på 0,9 til 1,0 poise, idet pH av denne oppløsning ble innstilt til 8 med 20 % natriumhydroksyd, 91 g av en 11 vektprosentig vandig oppløsning av gummi arabicum og 655 g av hett (ca. 65°C) vann. I dette øyeblikk ble temperaturen av blandingen innstilt til 55°C og pH ble igjen innstilt til 9. Deretter ble, mens blandingen var under uavbrutt røring, tilsatt dråpevis 13,5 ml av en 14 vektprosentig vandig eddiksyre og blandingen ble avkjølt til 12°C og behandlet med 7,5 ml av 25 vektprosentig vandig glutaraldehyd. En time senere ble dråpevis tilsatt 15 ml av en 5 vektprosentig vandig oppløsning av (polymetylvinyleter-maleinanhydrid)-sampolymer ved en pH på 8, og til slutt en halv time etter at den forangående tilsetning var avsluttet, ble pH øket til 10 med 20 % natriumhydroksyd-oppløsning.

De således fremstilte kapsel-agglomerater kan isoleres fra bæremidlet ved dekantering, sentrifugering eller filtrering, vaskes og tørkes om nødvendig, men de kan fordelaktig brukes uten isolering som en suspensjon i det vandige bæremiddel.

Kapselbelagt papir ble fremstilt under bruk av en blanding av de to arter av kapsel-agglomerater tilberedt på den ovenfor beskrevne måte. De vandige suspensjoner av agglomeratene ble brukt uten isolering fra bæremidlet. Beleggingsblandingen ble fremstilt med følgende sammensetning:

	Tørr vekt	Prosent av	Brutto vekt av
	g	faste stoffer	suspensjonen
			g
Kromogen-holdig kapsel-			
suspensjon som fremstilt	814	18,5	4.400
Fortynningsmiddelholdig			
kapsel-suspensjon som frem-			
stilt	400	10	4.000
Polyvinylalkohol (99-100%			
hydrolysert og med en vis-			
kositet på 28-30 centipoise			
i 4 % vandig oppløsning			
ved 20°C)	130	10	1.300
Vann	-	-	500

Oppslemmingen ble belagt på papiret med et luftkniv-beleggingsapparat for å gi et belegg veiende 1,7 kg pr. 300 m²

etter at papiret ble ovnstørket ved 93°C.

Det tørre belegg besto av spredte kapsel-agglomerater inneholdende forholdsvis konsentrert merkingsmateriale og fortynningsmiddel, idet de fortynningsmiddelholdige kapsler var tilstrekkelig større enn kapslene som inneholdt markeringsmateriale for å beskytte sistnevnte kapsler mot tilfeldige brudd.

Eksempel 2.

Fortynningsmiddel-inneholdende kapselagglomerater med vegger av polyvinylalkohol impregnert med fenol-formaldehyd-harpiks ble fremstilt som følger:

En emulsjon med følgende sammensetning ble fremstilt i en Waring-blander:

166 ml av 18,5 % vandig oppløsning av gummi arabicum

140 ml av toluen som det ønskede "oljeaktige"

innhold av kapsler

Emulsjonen ble omrørt inntil oljefase-dråpene hadde en diameter på 2 til 3 mikron, som bestemt ved optisk transmisjonsavlesning eller ved direkte mikroskopisk undersøkelse, gjennom et nettverk av små emulsjonsprøver fjernet fra den rørte blanding. Med 490 ml vann som overføringsmedium for å skylle beholderen, ble emulsjonen overført til et beger inneholdende 224 ml av 5 vektprosentig vandig polyvinylalkohol-oppløsning under røring. Polyvinylalkohol-oppløsningen ble fremstilt på følgende måte: 2,1 g av polyvinylalkohol med en molekylvekt på ca. 86.000, karakterisert ved en viskositet på ca. 28 til ca. 32 centipoise i 4 vektprosentig vandig oppløsning ved 20°C og hydrolysert i 99 - 100 %, og 9,1 g av polyvinylalkohol med en molekylvekt på ca. 125.000 og karakterisert ved en viskositet på ca. 35 til 45 centipoise i en 4 vektprosentig vandig oppløsning ved 20°C og hydrolysert i 87 til 89 % ble oppløst i tilstrekkelig vann for å gi et samlet volum av 160 ml av oppløsningen. Under uavbrutt omrøring ble blandingen avkjølt til 15°C og behandlet ved dråpevis innføring i løpet av 15 minutter av en oppløsning tilberedt av 280 ml 5 %-ig vandig resorcinol pluss 5,6 ml av 10 %-ig vandig urinstoff, og etter 15 minutter av fortsatt røring ble dråpevis tilsatt i løpet av 15 minutter 140 ml av 2 %-ig vandig natriumsulfat. Omrøringen ble fortsatt i ytterligere 15 minutter, i hvilket tidsrom ble 84 ml av 37 % vandig formaldehyd tilsatt fra en separasjonstrakt, etterfulgt av 140 ml 10 %-ig vandig svovelsyre tilsatt i løpet av 45 minutter, og 450,4 ml av 10 %-ig vandig urinstoff tilsatt med lignende hastighet. Blandingene ble omrørt over natt i

128362

ca. 16 timer.

Kapselagglomeratene kan isoleres, vaskes og tørkes eller direkte brukes i preparatets bæremiddel som vandig beleggingsoppslemming.

Kapselbelagt papir ble fremstilt ved å bruke en blanding av de således fremstilte kapselagglomerater med kapselagglomerater av eksempel 1 inneholdende kromogent materiale, idet begge vandige suspensjoner blir brukt uten at kapselenhetene gjenvinnes fra bæremidlet. Beleggingsoppslemmingen ble tilberedt med følgende sammensetning:

	Tørr vekt g	Prosjenter faste stoffer	Brutto vekt av den brukte suspensjon, g
Kromogen-kapsel-suspensjon som fremstilt i eks. 1	741	18.5	4.000
Fortynningsmiddel-kapsel suspensjon som fremstilt ovenfor	1000	25.0	4.000
Kornstivelse (vandig oppløsning med middels viskositet)	148	20.0	741
Vann	-	-	2.400

Oppslemmingen ble belagt på papiret med et luftkniv-beleggingsapparat for å gi et belegg veiende 1.8 g per 300 m² etter at papiret ble ovnstørket ved 93°C.

Det tørkede belegg besto av spredde kapselagglomerater inneholdende en konsentrert oppløsning av markeringsmateriale, henholdsvis et fortynningsmiddel, idet de fortynningsmiddelholdige kapselagglomerater var tilstrekkelig større enn de markeringsmaterialholdige kapsler at de beskyttet sistnevnte mot tilfeldige brudd.

P a t e n t k r a v

Trykkfølsomt merkedannende arkmateriale med en vilkårlig sammensetning av to typer meget små, væskeholdige kapsler som brister ved trykk, hvor kapslene av den ene type har større gjennomsnittlig diameter enn den andre type kapsler og inneholder et ikke-merkedannende oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel for innholdet av de mindre kapsler som inneholder merkedannende materiale, k a r a k t e r i s e r t v e d at kapslene av den mindre type inneholder en konsentrert oppløsning av det merkedannende materiale og ved at størrelsen og antallet av kapslene inneholdende nevnte oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel er så stort, at oppløsningen fortynnes

jevnt til den nødvendige konsentrasjon ved merkedannende trykk på hvilket som helst valgt område av arkmaterialet.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 112873
Fransk patent nr. 1534465
U.S. patent nr. 2655453, 3041289

128362

FIG.1

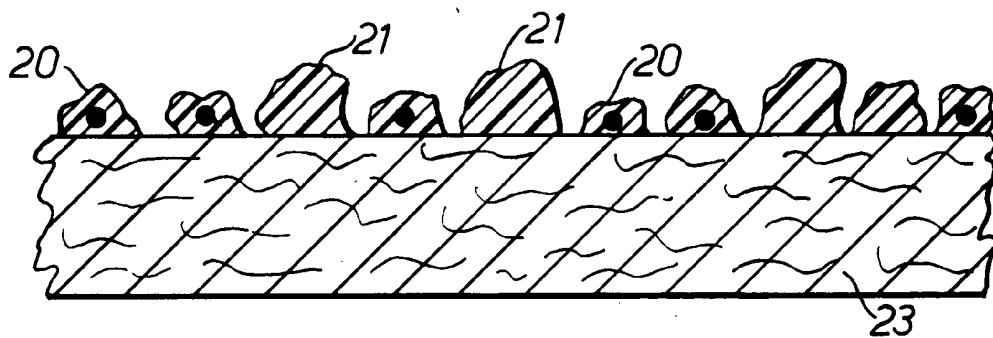


FIG.2

