



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136142

(51) Int. Cl.² B 41 M 5/10

(21) Patenisøknad nr. 1949/72

(22) Inngitt 01.06.72

(23) Løpedag 01.06.72

(41) Alment tilgjengelig fra 24.07.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.04.77

(30) Prioritet begjært 21.01.72, Storbritannia, 50530/72

(54) Oppfinnelsens benevnelse Multi-kopieringspapir og fremgangsmåte for fremstilling av dette.

(71)(73) Søker/Patenthaver JOACHIM SCHMIDT,
Weilstrasse 22;
D-637 Oberursel,
MARTIN UNRUH,
Vannstockestrasse 30,
D-763 Lahr/Sulz, Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner Søkere.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 90727, 102773
US patent nr. 2665262 (260-31.2), 2739909 (117-161),
2893890 (117-36)

Foreliggende oppfinnelse angår et multi-kopieringspapir i form av ark eller bånd for fremstilling av kopier uten at det er nødvendig å bruke karbonpapir, og en fremgangsmåte for fremstilling av dette kopieringspapir.

Det er kjent multi-kopieringspapir omfattende et lag av fargepigment som har en ufullstendig intern binding og som kan overføres fra et papir til overflaten av et annet papir som skal utgjøre den endelige kopi, ved anvendelse av sterkt lokalt trykk, spesielt ved hjelp av skriveinstrumenter, idet det i slikt papir anvendes vokslignende bindematerialer. Det er også kjent å fremstille lag av fargepigmenter av pulverformede partikler av en harpiks basert på polyvinylklorid, hvilke partikler er lokalt forbundet med hverandre i deres kontaktpunkter. Det er funnet at multi-kopieringspapir av denne type kan fremstilles ved å fordele de syntetiske harpikspulverpartikler, hvor enten selve massen er farvet eller er dekket med fargepigment på overflaten, i et flytende medium som bringer dem til å svelle, påføre den homogen svellende blanding i form av et lag på en bærer på kjent måte og avdampe det flytende medium for tilveiebringelse av et lag omfattende de syntetiske harpikspulverpartikler som er forbundet med hverandre i deres kontaktpunkter. Hittil har det vært nødvendig å påføre et dekklag av voks eller en eller annen vokslignende forbindelse på dette lag.

Skjønt multi-kopieringspapir av denne type allerede gir rimelig akseptable resultater hva angår motstandsevne mot tilsmussing og kvaliteten av kopiene, er det fremdeles ønskelig å oppnå ytterligere forbedringer av multi-kopieringspapir, spesielt når slikt papir brukes i databehandlingsmaskiner og moderne

136142

adresseringsmaskiner. Som det er vel kjent, opererer databehandlingsmaskiner med et lavt typeberöringstrykk (linjetrykkstaver) fordi de virker med bare et svakt rullende trykk som følge av deres høye ytelse av linjetrykk pr. time, som for tiden kan utgjøre så meget som 30.000 til 90.000 linjer pr. time.

Av denne grunn har det hittil ikke vært mulig å utvikle multi-kopieringspapir uten karbon som kan produsere opp til minst 6 klare, leselige kopier med skarpe konturer. Dette antall kopier er imidlertid ønskelig og i mange tilfeller nødvendig. Karbonpapir brukt for dette formål medfører generelt kraftig tilsmussing av bokstavene allerede i den annen eller tredje kopi. Dette skyldes den myke komposisjon av karbonsverte med voks og olje som ikke er motstandsdyktig mot tilsmussing, og dessuten innføringen av enkle ark av karbonkopipapir. Hvis reaktivt papir ble brukt for dette formål, ville det resultere i den ulempe at det ble for kostbart og at det ikke var lett å håndtere. Dessuten ville selv den tredje eller fjerde kopi fremdeles være generelt utilfredsstillende skarp hva angår bokstavenes kontur og intensiteten av fargen til å tilfredsstille dagens krav. Ennvidere kan bokstavene fremstilt av reaktivt fargestoff blekes av lyset og følgelig bli uleselige.

Det er et formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe et ark av papir egnet for bruk i multi-kopierings-papirsett og som er spesielt egnet for frembringelse av skarpe, intenst fargede kopier endog ved lavt typeberöringstrykk eller rullende trykk, og hvori denne evne til å frembringe skarpe kopier fortrinnsvis er kombinert med papirets utmerkede motstandsevne mot tilsmussing og høye lagringsstabilitet.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således et multi-kopierings-papir, omfattende et papirark som bærer et omtrent ensartet lag av fin-partiklede på beröringsstedene gjensidig forbundne partikler av en vinylkloridpolymer, og det særegne ved multi-kopieringspapiret i henhold til oppfinnelsen er at polymeren er fremstilt ved emulsjonspolymerisering og inneholder fra 0,01 til 4,0 vektprosent

av et emulgeringsmiddel, valgt fra kjente emulgeringsmidler anvendt for emulsjonspolymerisering av vinylklorid med en K-verdi i området fra 60 til 80, idet partiklene har en gjennomsnittlig størrelse på 50 μ m eller mindre og har sikt-rester under standard DIN-betingelser på ikke mer enn 34 vektprosent og er farvet med et oppløselig fargestoff for påføringen på papirarket, samt at det eventuelt er påført et dekklag på polymerlaget eller mottagerlaget.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av det nevnte multi-kopieringspapir og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at fin-fordelte partikler av vinylkloridpolymeren fordeles i et flyktig organisk løsningsmiddel hvori det er oppløst et fargestoff, slik at partiklene sveller og den resulterende homogene fordeling av svellede partikler påføres som et fargeavgivende skikt på et papirark, idet laget tørres ved avdamping av det organiske løsningsmiddel slik at det fremstilles et jevnt lag av fin-fordelte på berøringsstedene gjensidig sammenklebede partikler, idet eventuelt et dekklag påføres over polymerlaget og/eller på mottakerlaget, idet dekklaget eller lagene påføres ved å oppvarme en myk etylen-homopolymer eller -kopolymer i et flyktig organisk løsningsmiddel inntil oppløsningen finner sted, oppløsningen avkjøles til omgivelsenes temperatur, den avkjølte oppløsning spes ut i et lag og deretter avdampes løsningsmidlet.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer således et multi-kopieringssett av papir, hvilket omfatter et flertall ark av kopieringspapir i henhold til oppfinnelsen, med minst ett farget vinylkloridpolymer- (fortrinnsvis homopolymer) lag på et ark anordnet for overføring til et annet ark ved påføring av lokalt trykk på settet av papir.

Kopieringspapir av den foreslåtte type er forsynt med et donorlag og/eller mottakerlag. Papir som bare har et donor- eller et mottakerlag er kjent som kontaktpapir (C-papir) som kopierer på behandlede eller ubehandlede underlag, mens derimot papir som har

136142

både et donorlag og et mottakerlag er kjent som selvkopierende papir (S-papir). Lagene påføres normalt ved hjelp av vanlig rakelknivteknikk.

Mottakerlaget omfatter vanligvis en valgfritt modifisert homopolymer eller kopolymer av etylen.

Det vil forstås at et vesentlig trekk ved den foreliggende oppfinnelse er at laget av PVC, fortrinnsvis PVC-homopolymer, med innhold av oppløst fargestoff, er ensartet hva material angår og omfatter en renfarget vinylkloridpolymer, slik at de additiver som vanligvis brukes i de mange kjente dupliserings- og kopieringspapirer, f.eks. voks, olje, fyllstoffer, fortykningsmidler og lignende, kan utelates.

Med uttrykket "ensartet hva material angår" menes at bortsett fra eventuelt tilstedeværende farge-material, omfatter laget av vinylkloridpolymer bare ett ensartet material. I tilfellet av homopolymer vil materialet være et produkt av den kjente emulsjonspolymerisasjons-prosess av monomert vinylklorid, idet det brukes vanlige emulgeringsmidler. Som et eksempel på en polymer i motsetning til en homopolymer, kan nevnes PVDC/PVC-kopolymerer, slik som "GEON 202" (handelsbetegnelse). Det forhold at de ovennevnte additiver brukt i kjente dupliserings- og kopieringspapirer nu er overflødige betyr ikke bare en betraktelig besparelse i materialer, men medfører også ytterligere fordeler.

Generelt kan det sies at papirene i henhold til oppfinnelsen kan inneholde en meget liten andel av farge-material. Papiret i henhold til oppfinnelsen er meget forskjellig fra de kjente dupliseringspapirer ved at stoffet som overføres i skriveprosessen hovedsakelig består av partikler av PVC-harpikspulver som har en myk, duktil karakter, med andre ord harpiks-bestanddel, og ikke hovedsakelig fargepigmentpartikler som tidligere.

Donorlaget omfatter fortrinnsvis fra 75 til 100 vektprosent homo-PVC-polymerpartikler.

Det har overraskende vist seg at med kopieringspapir i henhold til oppfinnelsen er det i laget omfattende farge-material og pulverformede partikler av en PVC-harpiks, hvilke partikler er lokalt forbundet i deres berørings-steder, blitt mulig å ikke anvende fargepigmenter, men derimot å realisere fargingen av PVC-pulverpartiklene ved å bruke et ekte oppløselig fargestoff. Fordelene ved slike nye selvkopieringspapirer med fargede polymerpartikler er innlysende. Det blir for eksempel mulig å fremstille C-papirer som ved påføring av løkalt trykk i det hele tatt ikke skriver på nøytralt eller ubehandlet papir. Dette er en stor mangel ved papir som for tiden er på markedet. Videre blir smuss- og fettmotstandsevnen betraktelig forbedret. Blandeprosessen for fremstilling av fargestoffet forenkles teknisk sett betraktelig på grunn av den hurtige oppløsning av fargestoffet. I påføringsbeholderen (fargebeholderen) i belegningsmaskinen oppstår det i det hele tatt ikke noen sedimentasjon eller fargepigmentagglomerering, slik at det blir mulig å lage et perfekt belegg uten stripedannelse.

Ved første øyekast synes en slik fargeprosess, hvor det utelukkende brukes løselig fargestoff for fremstilling av fargede lag overførbare ved påføring av lokalt trykk, umulig. Løselige fargestoffer har sammenlignet med fargepigmenter en lavere dekningssegenskap. Derfor må tilsynelatende relativt større prosentvis andeler av løselige fargestoffer løses for oppnåelse av et fargelag som kan ansees tilstrekkelig. På den annen side går det løste fargestoff ved belegg fremstillingen gjennom basispapiret når det påføres, men dette problem er blitt løst.

Det ble overraskende funnet at når det brukes løselige fargestoffer klassifisert i fire grupper i henhold til deres kjemiske opprinnelse,

- 1) kationiske fargestoffer,
- 2) anioniske fargestoffer,
- 3) komplekse metallfargestoffer,

136142

4) ikke-ioniske fargestoffer,

spesielt kationiske fargestoffer som for eksempel basiske fargestoffer eller spesielt de fri fargebaser av di- eller triarylmethan, fenazin, azofargestoffer etc., med ytterst lave fargematerialkonsentrasjoner, oppnås ekstraordinært sterkt vedhengende og glansfull farging av polymerpartiklene. Fargestoffet festes så sterkt til PVC-partiklene at det med flyktige organiske løsningsmidler løses opp i så små mengder at fritt fargestoff neppe kan være tilstede, hvis det i det hele tatt finnes. Basiske fargestoffer inneholder i fargemolekylet aktive, basiske NH_2 -grupper i en fri eller substituert tilstand. Den spesielle struktur av det solvatiserte polymermolekyl såvel som det eksisterende sure kloratom i molekylet muliggjør fast fiksering av fargestoffets basiske grupper. Det ble ennvidere funnet at med økende solvatisering eller svellingsgrad (utvidelse av overflatesvekning gjennom frigjøring av molekylbindingen) opptrer en økning av bindingsgraden av løselig fargestoff. En slik belegningsblanding bestående av organiske, flyktige svellingsmidler, polymerpulverpartikler og oppløste fargestoffbaser kan ha den store ulempe at det farger gjennom ved belegning av basispapiret. Denne ulempe kan unngås ved å sentrifugere og lage en ny tilberedning av den sentrifugerte oppløsning i friske, organiske løsningsmidler og foreta en øyeblikkelig belegning. Sentrifugeringsprosessen er naturligvis kostbar og tar lang tid.

Det er overraskende funnet at det er mulig å flokkulere overskuddet av fargebaser i de eksisterende organiske, flyktige svellingsmidler ved bare å tilsette komplekse eller heteropolysyrer, spesielt molybdatfosforsyrer (idet disse er løselige i individuelle organiske løsningsmidler). Det er kjent hvordan man faktisk kan gjøre basiske fargestoffer av triarylmethantypen uløselig i vann under virkningen av løste metallforbindelser eller heteropolysyrer. Et tynnskiktskromatogram viser imidlertid at fargestoffelementene flokkulert i organiske flyktige løsningsmidler bare inneholder fra 10 til 20% av det uløste fargestoff slik som det opptrer ved felling i vann. I henhold til denne spesielle flokkuleringsprosess er det mulig å unngå at belegningsblandingen

går gjennom eller gjennomfarger, idet de flokkulerte fargestoffpartikler som kjent filtreres av papirfibrene. Det skal bemerkes at i henhold til denne spesielle flokkuleringsprosess, spesielt i organiske løsningsmidler, er det generelt lyktes å oppnå uløselige elementer in situ under blandeprosessen og for eksempel å farge PVC-pulverpartiklene på deres overflate med ytterst fin fargestoff-flokkulering.

Det er ennvidere funnet at fargestoffbaser løst i organiske løsningsmidler ikke bare farger polymerpartiklene intenst, men også papiret. Dette skjer i forbindelse med syreinnholdet i et normalt belegningspapir. Det er for eksempel kjent at fargestoffbaser slik som triarylmethan under innvirkning av syrer frembringer intenst fargede og løselige fargestoffsalter. Det synes derfor mindre forbausende at andre basiske, uløselige fargestoffer, som for eksempel ikke-ioniske eller spesielt komplekse metallmaterialer i den samme konsentrasjon, gir en betraktelig mindre synlig farging av papiret. Det ble overraskende funnet at komplekse metallfargestoffer løst eller ufullstendig løst i organiske flyktige løsningsmidler løses når fargestoffbaser tilsettes, og at det, under fargestoffendring eller fargestoff-forsterkning, sannsynligvis dannes en ny kompleks fargestoffagglomerering som på samme måte som en fargestoffbase intenst dekker og festes sterkt til polymerpartiklene.

Det er mulig på en enkel og elegant måte med relativt små eller større tilsetninger av komplekse metallfargestoffer å løse fargestoffbaser for å nøytralisere den kraftig fargende fargestoffbase, og dermed ikke bare fullstendig unngå nyanser og skygger i belegget, men også i høy grad å eliminere at den komplekse fargestoffagglomererat slår gjennom papiret. Den fullstendige eliminering av et sånt gjennomslag oppnås ved en spesiell regulering av svellingsgraden og dessuten ved en høy maskinhastighet på ikke mindre enn 100 m/min.

Et annet trekk ved foreliggende oppfinnelse ligger i bruken av det spesielle vinylkloridpolymermaterial for donorlaget. De fleste kommersielt oppnåelige PVC-pulvere er polymerer fremstilt på kjent

136142

måte ved emulsjons-, suspensjons- eller massepolymerisasjon. De viktigste egenskaper til disse kjente rene vinylkloridpolymerer er angitt i "Standard Specification Sheet DIN 7746" av forbundet for "Standards for Synthetic Resins of German Standards Association" (utgiver: Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin og Cologne).

Assortementet av PVC-pulvere oppnådd ved de ovenfor nevnte basisprosesser og deres nesten utallige antall typer som kan klassifiseres i henhold til visse fysikalske og kjemiske data, utgjør et problem selv for en ekspert når han konfronteres med oppgaven å foreta et valg. Hertil kommer at det ved disse tre basisprosesser er mulig å foreta tallrike variasjoner som fører til tallrike spesielle typer av PVC som i de fleste tilfeller er egnet for ganske spesielle formål. En slik type utgjøres for eksempel av de spesielle PVC-pastaer.

Det er da overraskende funnet at PVC-pulvere, inneholdende emulgeringsmidler av typen oppnådd ved emulsjonspolymerisasjonsprosessen, passende valgt i henhold til partikkelstørrelsesområdet og molekylvekten eller K-verdien, er egnet for fremstilling av papir i henhold til oppfinnelsen, spesielt i form av PVC-pastaer eller PVC-pulvere egnet for dette formål. Skjønt PVC-pulvere inneholdende emulgeringsmiddel og som er blitt valgt i henhold til disse faktorer, er kommersielt tilgjengelig, har de hittil bare blitt brukt i mindre utstrekning og har ikke vært kjent for det heri beskrevne formål.

Det er funnet at man må bruke et PVC-material som fremdeles inneholder som rest fra emulsjonspolymerisasjonsprosessen fra 0,01 til 4,0 vektprosent emulgeringsmiddel anvendt i prosessen. Mengden emulgeringsmiddel bør fortrinnsvis være fra 0,1 til 2,0 vektprosent. Det tilstedeværende emulgeringsmiddel har overraskende den virkning å frembringe bokstaver med meget skarpe konturer, spesielt når det brukes fargestoffer som er tilbøyelig til å farve av (løselige eller delvis løselige), idet disse fargestoffer løses i ubetydelige mengder av tilstedeværende emulgeringsmiddel.

I tillegg hertil er det overraskende funnet at K-verdien i det brukte

136142

PVC-pulver også er viktig. PVC-inneholdende emulgeringsmiddel og brukt for fremstilling av papiret har en K-verdi i området fra 60 til 80 og fortrinnsvis 70. Bestemmelse av K-verdien ble utført i henhold til spesifikasjonene i DIN 53 726 for forbundet for "Standards of Synthetic Resins in the German Standards Association" (utgivere: Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin og Cologne).

Et annet kriterium som må tas i betraktning ved valget av PVC-pulver, er partikkelstørrelsen av de syntetiske harpikspartikler og siktresten i henhold til DIN Standard 53 195.

Partiklenes gjennomsnittlige partikkelstørrelse er under $50\text{ }\mu\text{m}$ og fortrinnsvis ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ hvis det forønskede resultat skal oppnås. Siktresten i henhold til den generelle DIN-spesifikasjon er slik at den kan klassifiseres som 3 eller mindre, d.v.s. at siktresten ikke er mer enn ca. 34 vektprosent under de angitte betingelser.

De anvendte pastaer av svellet PVC-pulver eller påføringsblandinger har fortrinnsvis et PVC-faststoffinnhold på opp til ca. 30 vektprosent, spesielt 5 til 20 vektprosent.

Laget produsert på denne måte består av partikler av syntetisk harpikspulver som er bundet sammen ved deres overflateberøringssteder ved svelling, idet denne forening av partikler er oppnådd uten hjelp av et additiv eller bindemiddel. Laget har derfor en pseudofilmstruktur og har et uendelig antall av potensielle bruddpunkter. I motsetning til lignende lag i noen av de kjente dupliseringspapirer er det ikke sprøtt, men elastisk.

Det anvendte flytende eller flyktige organiske svellings- og fordelingsmedium kan enten være et kjemisk ensartet stoff eller en blanding av slike stoffer som har en passende lav løsningskraft for den i donorlaget anvendte polymer, eller en blanding av et løsningsmiddel og et fortynningsmiddel som passende reduserer løsningsmidlets løsningskraft. Det er vesentlig at dannelsen av laget ikke bør baseres på kjente prinsipper for flokkuleringsfelling av et løst stoff ved hjelp av et ikke-løsningsmiddel, men

136142

at det finner sted en ekte svelling av PVC-materialet fulgt av tørking av de syntetiske harpikspulverpartikler som bare har undergått svelling.

Det skal spesielt bemerkes at ved fremstilling av et papir i henhold til oppfinnelsen utsettes de anvendte PVC-partikler for svelling og ikke for gelatinering. I denne svellingsprosess er det et viktig prinsipp at bare kjemiske stoffer eller kombinasjoner av svellingsmidler av typen hvori det syntetiske harpiksmaterial er relativt uløselig, kan brukes slik at de ikke kan betraktes som løsningsmidler i virkelig mening av ordet. I motsetning til gelatinering går virkningen av mediet ikke utover dannelsen av en løsningsomhylling rundt molekylene beliggende ved overflaten eller i mellomrommene i polymeren. Irreversibel adskillelse av de enkelte molekyler finner derfor ikke sted. Ved fjerning av svellingsmediet vender det svellende material tilbake til den tilstand hvori det befant seg før svelling.

Det følgende er eksempler på egnete svellingsmidler som kan brukes for fremstilling av dupliseringspapir i henhold til oppfinnelsen:

Cykloheksan/trikloretylen/xylen (lav svellingsvirkning),
Etyl/acetat/acetone (middels svellingsvirkning),
Etylenklorid/metyletylketon (høy svellingsvirkning),
Tetrahydrofuran (løsningsmiddel).

Graden av svelling er iaktatt å øke i den angitte rekkefølge.

På basis av denne svellingsrekkefølge kan PVC-partiklene lett justeres til en spesifikk grad av svelling ved passende valg av visse organiske løsningsmidler, og følgelig kan foreningen av PVC-partiklene og effektiviteten av kopieringen på den ene side og motstandsevnen mot tilsmussing av kopieringspapiret som er fritt for karbon, på den annen side reguleres. Hvilket som helst antall av andre organiske løsningsmidler kan plasseres i svellingsrekkefølgen vist ovenfor slik at svellingsgraden kan fingraderes, og følgelig er det mulig, om ønsket, å bruke bare ett løsningsmiddel som svellingsmiddel, idet dette løsningsmiddel hyppig er ett

som har en lav eller middels svellingsvirkning.

Denne meget fine justering av svellingsgraden oppnås generelt ved å bruke en kombinasjon av løsningsmidler som har en lav, middels eller høy svellingsvirkning eller ved å blande disse løsningsmidler med ekte PVC-løsningsmidler.

Det brukte basisløsningsmiddel er hyppig ett som har en lav svellingsvirkning. Etter innføring av PVC-pulveret sveller pulveret under dannelsen av en pasta. En liten andel av et stoff som har en middels eller høy svellingsvirkning, blir deretter tilsatt. Etter at pastaen er blitt spredd på papir i et laboratorieforsøk, kan motstandsevnen mot tilsmussing og sammenbindingen av partiklene bedømmes kvalitativt, for eksempel ved en fingerprøve. Hvis det er ønskelig å oppnå en høy motstandsevne mot tilsmussing, må foreningen av PVC-partiklene tilveiebringes med en høyere andel av stoff som har en høy svellingsvirkning, eller ved å tilsette et stoff som har en eksepsjonell høy svellingsvirkning, for eksempel metyletylketon. Endelig kan andelen av stoff som har en lav svellingsvirkning, varieres i retning av en høyere svellingsgrad og kvantitativt forhold. Slike løsningsmiddelkombinasjoner av et organisk løsningsmiddel som har en lav svellingsvirkning, med en liten mengde av et organisk løsningsmiddel som har en høyere svellingsvirkning, tilveiebringer således en bekvem metode for å tilpasse svellingsgraden av hele systemet til de spesielle krav. Ennvidere kan systemet justeres i en vid variasjon av høyst forskjellige svellingsgrader ved å blande et lavt, et middels eller et høyt svellingsmiddel eller en valgt blanding av slike midler med et virkelig løsningsmiddel, slik som tetrahydrofuran, i forhold på for eksempel opp til 25%.

Graden av partiklenes sammenbinding kan derfor justeres etter ønske ved å regulere svellingsgraden for de syntetiske harpikspulverpartikler. Svelling av de syntetiske harpikspulverpartikler resulterer i en vesentlig økning av deres størrelse og dannelsen av en myk, plastisk pasta. De svellede syntetiske harpikspulverpartikler er meget glatte og avgir lett deres løsningsmiddel.

136142

Ikke bare konsistensen av pastaen av svellede partikler, men også dens faststoffinnhold kan justeres etter behov ved passende valg av det flyktige organiske medium eller ved å variere kombinasjonen av løsningsmidler. Det blir derved mulig å fremstille pastaer av svellede partikler omfattende et materielt ensartet stoff av rene vinylkloridpolymerpartikler, det vil si at de er fri for de vanlige additiver som vækser, oljer, bindemidler, fyllstoffer, fortykningsmidler etc., men har allikevel en passende konsistens for belegning.

Påføring av pastaen kan utføres på passende måte med for eksempel en belegningskniv eller belegningsrull eller ved anilintrykningsmetoden og det kan oppnås transporthastigheter på ca. 300 m/min. med påføring av for eksempel 0,5 til 1,0 g/m² tørt stoff. Ved påføringen av pastaen blir de myke eller deformerbare svellede PVC-partikler tydelig deformert eller rullet ut. Graden av sammenbindingen mellom PVC-partiklene kan reduseres ved denne deformeringsmetode, hvorved ennå lettere overføring med skarpe konturer kan oppnås, samtidig som det fremstilte papir har en høyere motstandsevne mot tilsmussing.

I henhold til oppfinnelsen er det derfor mulig å bruke donorlag inneholdende bare 0,5 g stoff pr. m² eller endog mindre, hvilket hittil har vært utilstrekkelig for fremstilling av en tilfredsstillende farvetone. Den belagte papirbane kan tørkes ved å utsette den for en luftblåst ved normal temperatur (kaldprosess) under anvendelse av en tørkekanal på 3 til 4 meters lengde.

Et enkelt lag som ikke bare har en overflate med høy motstandsevne mot tilsmussing, men som også har en meget høy mekanisk motstandsevne på grunn av dens spesielle strukturdannelse, kan lett fremstilles ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen. PVC-partiklenes antiklebende karakter og fraværet av hvilket som helst additiv eller lignende stoff samt økningen av de syntetiske harpikspulverpartiklers størrelse på grunn av svellingsprosessen, som muliggjør fremstillingen av et ytterst tynt lag som er nesten elastisk på grunn av partiklenes sammenbinding, sikrer at det dannede lag av syntetisk harpiks ikke vil bli permanent

festet til bæreren.

Et lag dannet i henhold til oppfinnelsen kan reagere på det letteste skrivetrykk eller rullende trykk slik at stoffet i laget fullstendig løftes fra og partiklene tvinges ut av den duktile lagstruktur overveiende i de preformede potensielle bruddpunkter.

Skjønt det ensartede lag av rent vinylpolymerpulver fremstilt i henhold til oppfinnelsen er egnet for bruk i forbindelse med et stort antall forskjellige plastmaterialer varierende i deres struktur som overføringsmedia, er det funnet at det er spesielt fordelaktig som mottakerlag å bruke et lag bestående av homopolymere eller kopolymere av et mykt polyetylen som fortrinnsvis er forgrenet og har en lav krystallisasjonsgrad. Polymeren i overføringslaget kan også påføres i form av svellede partikler. Disse svellede partikler kan oppnås ved oppvarming av polyetylenhomopolymere eller -kopolymere i flyktige organiske løsningsmidler inntil virkelig løsning finner sted og kjøling av løsningen til romtemperatur.

Det anvendte syntetiske harpiksmaterial for fremstilling av overførings- eller mottakerlaget består fortrinnsvis av lavmolekylære polyetylenhomopolymere eller -kopolymere som har en molekylvekt på opp til 10.000, fortrinnsvis opp til 5.000, og en tetthet på fra 0,9 til 0,93, fortrinnsvis fra 0,91 til 0,925. Spesielt fordelaktige resultater oppnås ved å bruke et syntetisk harpiksmaterial som har en viss hardhetsgrad (penetrering) for fremstilling av et overførings- eller mottakerlag som har en penetrering i henhold til DIN 51 579 på 1 til 34 og fortrinnsvis 1 til 25.

Når det brukes polyetylenkopolymere, som kan innføres som separat komponent(er) og også som blandingskomponenter, bør man hovedsakelig bruke slike som inneholder kopolymerkomponenten i et forhold på opp til 40 vektprosent og fortrinnsvis opp til 10 vektprosent og som en blandingskomponent fortrinnsvis inneholder fra 25 til 35 vektprosent.

136142

I en annen fremgangsmåte for utførelse av oppfinnelsen omfatter materialet brukt for mottakerlaget oksyderte myke polyetylenener som inneholder karboksylgrupper og som kan fremstilles ved å oksydere forgrenede polyetylenener med lav krystallisasjonsevne eller ved å kopolymerisere etylen med umettede monokarboksyl- eller dikarboksylsyre. Syretallet for disse polyalkylenener som inneholder karboksylgrupper, er generelt fra 5 til 100 og fortrinnsvis fra 10 til 70.

For påføring på overførings- eller mottakerlaget løses disse syntetiske harpiksmaterialer i organiske løsningsmidler og påføres på kjent måte i mengder på ca. 1 til 1,5 g tørt stoff pr. m² i tilfelle av C-papir og ca. 0,5 til 1,0 g tørt stoff pr. m² i tilfelle av S-papir mens papirbanen som belegges transporteres med en hastighet av for eksempel 300 m/min.

Den myke, plastiske pastakonsistens til mottakerbelegget kan lett reguleres til den mest egnede belegningsviskositet og faststoffinnhold ved fortynning med organiske løsningsmidler om nødvendig.

Det er funnet at mottakerlaget basert på de valgte myke polyetylenener i henhold til oppfinnelsen er fri for glans og kan dessuten på grunn av økningen i dets spesifikke overflateareal og i en viss utstrekning på grunn av dets mikroporøse struktur generelt bli trykt på tilfredsstillende, uten bruk av de spesielle trykkpastasverter som hittil har vært nødvendige. Disse to kriterier utgjør et viktig teknisk fremskritt, spesielt i tilfelle av C-papirer.

De anvendte svelledede partikler av polyetylen har ikke bare en høy glidningskapasitet og bare en svak tendens til å gjennomtrengte donorlaget eller underlaget, men de forenes på en spesiell måte med partiklene av valgte typer PVC når de bringes i kontakt med dem under trykk.

I henhold til en fremgangsmåte for fremstilling av multikopieringspapir, utviklet for fremstilling av S-papirer, omfatter underlaget ensartede, gjensidig sammenbindende partikler av rent vinylklorid-

polymerpulver uten tilsetning av noe som helst fargepigment. På dette lag er der et lag av polyetylen som inneholder små mengder fargepigment eller fargestoff på opp til 25% og fortrinnsvis opp til 20% på basis av andelen av polyetylen. Det må betraktes som overraskende at slike dupliseringspapirer generelt verken smitter av eller viser noen som helst svakhet i de dannede bokstavers farge.

Ved påføring av overføringslaget bevirker de tilstedeværende organiske løsningsmidler at PVC-laget sveller, hvilket foranlediger dannelsen av en glatt overflate slik at lagene forenes overfladisk som følge av minst mulig påføring av lagsubstans. De små mengder totalt substans påført i lagene (PVC-laget og polyetylenlaget) som utgjør for eksempel opp til ca. 2 g/m^2 , sammentrykkes av typetrykket slik at PVC-laget dekningslaget gjennomtrenges på en slik måte at fargepigmentet blir jevnt fordelt og blir synlig. Denne spesielle utførelsesform tilveiebringer utmerkede selvkopierende papirer som er utmerket egnet både for databehandlingsmaskiner og for adresseringsmaskiner.

For en bedre forståelse av oppfinnelsen vil det i det følgende bli gitt eksempler under henvisning til den medfølgende tegning, hvori:

Fig. 1 viser et tverrsnitt gjennom et papir i henhold til oppfinnelsen, beregnet på å brukes som S-papir, og

fig. 2 viser et tverrsnitt gjennom et papir i henhold til oppfinnelsen, beregnet på å brukes som C-papir.

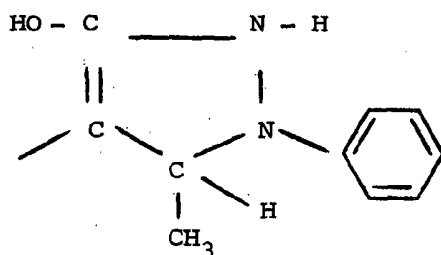
S-papiret i henhold til oppfinnelsen omfatter et lag 2 på en papirbærer 1. Laget 2 er tilnærmet ensartet hva material angår og består av ren vinylkloridpolymer fremstilt ved emulsjonspolymerisasjon og som har de allerede definerte egenskaper. På dette underlag er et dekklag eller overføringslag 3 som i det vesentlige er sammensatt av valgfritt modifiserte homopolymere eller kopolymere av etylen.

136142

C-papiret i henhold til oppfinnelsen omfatter et lag 5 i likhet med laget 2 i S-papiret påført en papirbærer 4. Disse C-papirer omfatter også som en av deres bestanddeler et mottakelig material som i det vesentlige består av en egnet bærer 6 og av et mottakerlag 7 påført den øvre flate derav. Sammensetningen av dette mottakerlag i C-papir kan være likt det i dekningslaget 3 i S-papir.

"ZAPON FAST BLACK RE" er et azofargestoff. Koblingskomponenten er β -naftol med 2-hydroksy-4-nitroanilin. To molekyler av azoforbindelsen kobler med ett atom krom.

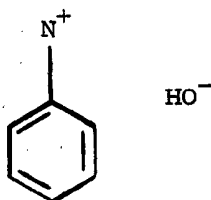
"ZAPON FAST RED BE" er et azofargestoff. Koblingskomponenten er



med 2-hydroksy-4-nitroanilin. To molekyler av azoforbindelsen kobler med ett atom krom. (Mulig alternativ til "ZAPON FAST BLACK RE").

"ZAPON FAST RED 3B" er en blanding. Den første komponent er azofargestoff. Koblingskomponenten er β -naftol, substituert i 6- 8-stillingen med SO_3Na , med 2-hydroksy-5-kloranilin. To molekyler av azoforbindelsen kobler med ett atom krom. Den annen komponent er "Rhodamin B" (mulig alternativ til "ZAPON FAST BLACK RE").

"VICTORIA BLUE BASE B" er et difenylaminderivat. Difenylaminet er forbundet med et C-atom hvortil det gjennom en dobbeltbinding er forbundet en naftylring i kinoloidform med en



gruppe festet dertil.

Neozaponekvivalentene til zaponfargestoffene kan brukes. Disse er som underforstått av samme generelle formel som de korresponderende zaponfargestoffer, men er sulfonerte, eller er sulfonerte og deretter aminerte.

Som et ytterligere eksempel kan egnede "Orasol"-fargestoffer (fremstilt av CIBA) brukes.

De følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse.

EKSEMPEL 1

70 l cyklohexan (lav svellingsvirkning) og 30 l tetrahydrofuran (løsningsmiddel) ble innført i et hurtigomrørende system som roterte med en hastighet av mellom 500 og 2000 omdr./min., og 20,0 kg findispergert PVC-pastaer inneholdende emulgeringsmiddel ble tilsatt. Blandingen ble så omrørt i 30 minutter under kjøling inntil oppnåelse av en homogen pasta av svellede partikler. Deretter ble tilsatt 1,8 kg oppløselig azofargestoff. Omrøringen ble fortsatt i ca. 30 minutter ledsaget av kjøling med vann.

Belegning av substansen på en papirbærer ble så utført på vanlig måte. Basisbelegningsblandingen fremstilt på denne måte er egnet for fremstilling av både C-papir og S-papir.

900 l trikloretylen og 10,0 kg mykt polyetylen (penetrering DIN 51 579 1-34) ble innført i en dobbeltvegget beholder beregnet på å lukkes med et lokk og utstyrt med en langsomtgående omrørings-

mekanisme samt tilbakeløpskjøler. Blandingen ble oppvarmet til 60° til 70°C og omrørt inntil alt mykt polyetylen var gått i oppløsning, hvilket tok mellom 45 og 60 minutter. Løsningen ble så kjølt til romtemperatur under fortsatt omrøring hvorved ble dannet en pastablanding egnet for påføring. Blandingen kan påføres uten ytterligere etterbehandling på et dekningslag for fremstilling av S-papir eller på et mottakerlag for fremstilling av C-papir. Hvis blandingen må fortynnes til en viss konsistens for påføring med børste eller hvis et fargende middel skal tilsettes, utføres dette fordelaktig etter at blandingen er blitt kjølt til romtemperatur under konstant omrøring i fra 1/4 til 1/2 time.

EKSEMPEL 2

Den første fremgangsmåte beskrevet i eksempel 1 ble gjentatt, men i stedet for det middels svellende middel ble det brukt en blanding av 82,0 l xylen (lavtsvellende middel), 16,0 l etylenklorid (høytsvellende middel) og 2,0 l tetrahydrofuran (løsningsmiddel). Den anvendte mengde PVC-pulver var i dette tilfelle 22,0 kg. Som fargende middel ble brukt 1,8 kg oppløselig azofargestoff.

I stedet for den ovenfor beskrevne fremgangsmåte kan basisbelegningsblandingen også fremstilles ved å innføre PVC-pulveret og det fargende middel sammen i svellingsmidlet eller blandingen av svellingsmidler som befinner seg i reaksjonskaret og så starte omrøringsprosessen.

EKSEMPEL 3

Bruk av ett enkelt organisk svellingsmiddel som har en spesifikk svellingsgrad, i forbindelse med ett eller flere løselige kationiske fargestoffer.

100 liter etylacetat (middels svellingsmiddel) i en hurtiggående agitator som gjorde fra 500 til 2000 omdr./min., og 22,0 kg fin-

partikulær, emulgeringsmiddelholdig PVC-pasta ble tilsatt. Omrøringen ble fortsatt under samtidig kjøling i 30 minutter inntil det hadde dannet seg en ensartet svellet pasta, hvorefter fra 0,1 til 0,7 kg fargestoff av trimetylamintypen ble tilsatt.

Omrøringen ble fortsatt under vannkjøling i ca. 10 minutter, hvorefter den resulterende blanding ble sentrifugert og sentrifugatet innført i den samme tømte og rengjorte, hurtiggående agitator sammen med 100 liter etylacetat og omrørt under samtidig kjøling i maksimum 30 minutter.

Det etterfølgende trinn for belegning av en papirbærer var konvensjonelt. Den resulterende blanding kunne brukes for fremstilling av C-papir og S-papir.

Det kan også nevnes at det i denne forbindelse kan brukes adsorbenter, mer spesielt på basis av organiske montmorillonitt-derivater fremstilt ved ionevekslingsreaksjon mellom natriumioner av montmorillonitttyper og alkylammoniumbaser, f.eks. dimetyldioctadecyl-ammoniummontmorillonitt. Dette trinn, i en mulig tilsetning av 1-2% på basis av den ferdige blanding, utelukker behovet for sentrifugeringstrinnet.

EKSEMPEL 4

Bruk av en blanding av organiske svellingsmidler som har forskjellig svellingsgrad, i forbindelse med ett eller flere kationiske fargestoffer.

Fremgangsmåten i eksempel 3 ble gjentatt med unntagelse av det middelsvirkende svellingsmiddel ble erstattet med en blanding av 60 liter xylen (lavtsvellende middel) og 40 lite etylenklorid (høytsvellende middel).

EKSEMPEL 5

Modulering av overskudd av f.eks. fargestoffbase med hetero-

136142

polysyrer eller komplekse syrer.

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble gjentatt. Etter tilsetning av fargestoffbasen og etterfølgende omrøring i ca. 10 minutter ble imidlertid blandingen, i stedet for å sentrifugeres, blandet med ca. 500-700 g fosformolybdatsyre $H_3[P(MO_3O_{10})_4]$ og omrørt under kjøling i ca. ytterligere 15 til 30 minutter. Tilsetningen av fosformolybdatsyren kan skje i form av et krystallinsk pulver eller som en løsning, for eksempel 0,7 kg fosformolybdatsyre i 5,00 liter etylacetat. Om nødvendig kan fargestoffbasen fullstendig flokkuleres før tilsetningen av PVC-pulverbestanddelen, i hvilket tilfelle en større andel fosformolybdatsyre vil bli brukt, for eksempel 1,00 kg fosformolybdatsyre i 5,00 liter etylacetat.

Det etterfølgende trinn å belegge en papirbærer var konvensjonelt. Den resulterende blanding kunne brukes til fremstilling av C-papir og S-papir.

Oppfinnelsen er ikke begrenset til det nettopp nevnte eksempel. Fosformolybdatsyretilsetningen kunne eksempelvis skje i en annen rekkefølge enn den nettopp nevnte.

EKSEMPEL 6

Bruk av en blanding av organiske svellingsmidler som har forskjellig svellingsgrad, i forbindelse med ett eller flere kationiske fargestoffer som har ett eller flere løselige komplekse metallfargestoffer.

20 liter etylacetat ble innført i en hurtiggående agitator som gjorde fra 500 til 2000 omdr./min., og 400 g komplekse metallfargestoffer og 300 g fargestoffbase, f.eks. av trimetylmetyntypen, ble tilsatt og løst under omrøring i opp til 15 til 30 minutter. Deretter ble tilsatt 80 liter toluen. Etter en kort, men grundig blanding ble tilsatt 30 kg fine, emulgeringsmiddelholdige PVC-pulverpartikler. Omrøring under samtidig kjøling

ble utført i ca. 30 minutter inntil det hadde dannet seg en homogen, svellet pasta. Det etterfølgende trinn å belegge en papirbærer var konvensjonelt.

Den resulterende blanding kunne brukes for fremstilling av C-papir og S-papir.

EKSEMPEL 7

Sammensetningen som utgjorde donorlaget, ble fremstilt som følger:

Til 20 liter etylacetat ble tilsatt 400 g "ZAPON FAST BLACK RE". Denne blanding ble så omrørt i 5 minutter. Deretter ble tilsatt 300 g "VICTORIA BLUE BASE B" og det hele omrørt i 10 minutter. 80 liter trikløretylen ble tilsatt fulgt av omrøring i 5 minutter og 30 kg PVC ble tilsatt. Vinylkloridpolymeren var av finpartikulær kvalitet, slik som Hüls "B7021"-kvalitet, Vackers "Vinol P70ps" eller I.C.T.'s PVC "pastin"-kvalitet. Alle var myke, sveilbare typer. Hele blandingen ble så omrørt i 20 minutter (god omrøring) alternativt 40 minutter (dårlig omrøring). Temperaturen burde ikke på noe tidspunkt overskride 20°C.

Sammensetningen for mottakerlaget ble fremstilt som følger:

21 liter toluen med 30 liter petroleter (80/110-fraksjon) ble oppvarmet til 75°C med 12 kg polyetylengranuler inntil løsningen ble klar. Ytterligere 37 liter petroleter ble så tilsatt og hele blandingen hurtig kjølt til romtemperatur (hvis blandingen var blitt tiksotrop, ville den ha blitt fortynnet med ytterligere petroleter).

Lagene ble påført med vanlig rakelknivteknikk.

EKSEMPEL 8

PVC pasta	20-30 kg
Etylacetat	20 liter

136142

22

Toluen	80 liter
"VICTORIA BLUE BASE B"	500 g
"FAST ZAPON BLACK RE"	300 g
Benzosyre	100 g

EKSEMPEL 9

PVC pasta	20-30 kg
Etylacetat	30 liter
Trikloretylen	70 liter
"FAST ZAPON BLACK RE"	300 g
"ORASOL VIOLET"	500 g
Organisk syre	200 g

EKSEMPEL 10

PVC pulver	20-30 kg
Etylacetat	20 liter
Metylenklorid	15 liter
Trikloretylen	65 liter
"IRGACET BROWN"	600 g
"NEOZAPONBORDO B"	350 g
Organisk fargestoffsyre	150 g

Spesielle påføringer på papir i henhold til oppfinnelsen:

Bruk av tynt papirbærematerial veiende ca. $18-21 \text{ g/m}^2$ forbundet med vanlig karbonpapir- eller engangs karbonpapirfremstilling for fremstilling av C- og S-papir ved fremstilling av et absolutt smuss-sikkert engangs-papir (papirbærer over et fargestoffbelegg over et mottaker/overføringslag).

Bruk av tynnpapirbelegninger som ovenfor i stedet for smussende engangs-karbonpapir, f.eks. adskillende sett med nøytral hvit topp-ark og smuss-sikker engangs-papirinnlegg (se tegning) (adskillende sett, toppark, engangs S-papir, C-papir).

Bruk av tympapirbelegning på smuss-sikkert engangs-papir, f.eks. komputerset i stedet for smussende engangs-karbonpapir som bare gir to eller tre brukbare kopier.

I motsetning hertil kan et komputerset i henhold til oppfinnelsen gi minst syv gode kopier og ett avgnidningssikkert engangs-papirinnlegg (komputerpapir, engangs-kopipapir, komputerpapir etc.).

Bruk av adskillende sett (komputerset omfattende komputerpapir med innskutt engangs-belegg).

PATENTKRAV

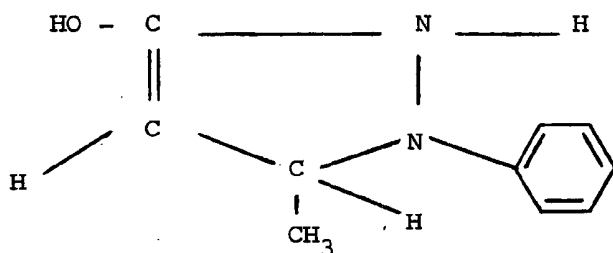
1. Multi-kopieringspapir, omfattende et papirark som bærer et omtrent ensartet lag av fin-partiklede på berøringsstedene gjensidig forbundne partikler av en vinylkloridpolymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er fremstilt ved emulsjonspolymerisering og inneholder fra 0,01 til 4,0 vektprosent av et emulgeringsmiddel, valgt fra kjente emulgeringsmidler anvendt for emulsjonspolymerisering av vinylklorid med en K-verdi i området fra 60 til 80, idet partiklene har en gjennomsnittlig størrelse på 50 μ m eller mindre og har sikt-rester under standard DIN-betingelser på ikke mer enn 34 vektprosent og er farget med et oppløselig fargestoff for påføringen på papirarket, samt at det eventuelt er påført et dekklag på polymerlaget eller mottagerlaget.

2. Kopieringspapir som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er tilsatt et anionisk fargestoff.

3. Kopieringspapir som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeren er farget med et azofargestoff, hvis koblingskomponent utgjøres av 2-naftol med 2-hydrokxy-4-nitroanilin, idet to molekyler av azoforbindelsen kobler med ett atom krom.

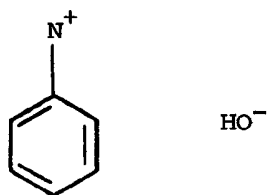
136142

4. Kopieringspapir som angitt i krav 1,
karakterisert ved at polymeren er farget
med et azofargestoff, hvis koblingskomponent utgjøres av



med 2-hydroksy-4-nitroanilin, idet to molekyler av azoforbindelsen
kobler med ett atom krom.

5. Kopieringspapir som angitt i krav 1,
karakterisert ved at polymeren er farget med
et difenylaminderivat, idet difenylaminet er forbundet til et
karbonatom, hvortil det gjennom en dobbeltbinding er tilknyttet
en naftylring i kinolinform, med en tilknyttet gruppe



6. Kopieringspapir som angitt i krav 1,
karakterisert ved at dekklaget omfatter
en myk etylen-homopolymer eller kopolymer.

7. Fremgangsmåte for fremstilling av det kopieringspapir som
angitt i krav 1,
karakterisert ved at fin-fordelte partikler
av vinylkloridpolymeren fordeles i et flyktig organisk løsnings-
middel hvori det er oppløst et fargestoff, slik at partiklene
sveller og den resulterende homogene fordeling av svullede
partikler påføres som et fargeavgivende skikt på et papirark,

idet laget tørres ved avdamping av det organiske løsningsmiddel slik at det fremstilles et jevnt lag av finfordelte på berøringsstedene gjensidig sammenklebede partikler, idet eventuelt et dekklag påføres over polymerlaget og/eller på mottakerlaget, idet dekklaget eller lagene påføres ved å oppvarme en myk etylenhomopolymer eller -kopolymer i et flyktig organisk løsningsmiddel inntil oppløsningen finner sted, oppløsningen avkjøles til omgivelsenes temperatur, den avkjølte oppløsning spres ut i et lag og deretter avdampes løsningsmidlet.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 7, karakterisert ved at den homogene fordeling av svullede partikler anvendes med et faststoffinnhold på ikke mer enn 40 vektprosent, fortrinnsvis 5 - 25 vektprosent.

136142

Fig. 1.

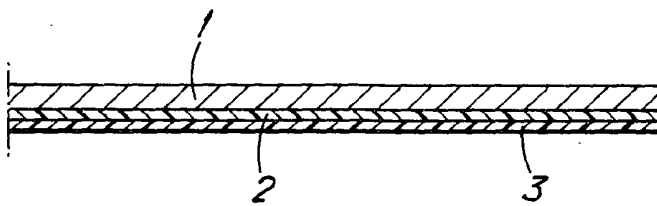


Fig. 2.

