



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 77605

C
(45) Julkaisu on julkaistu 10.01.1983

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 B 41 M 5/12

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	830295
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	27.01.83
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	27.01.83
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	31.07.83
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.12.88
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	30.01.82

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) P 3203059.2 Toteennäytetty-Styrkt

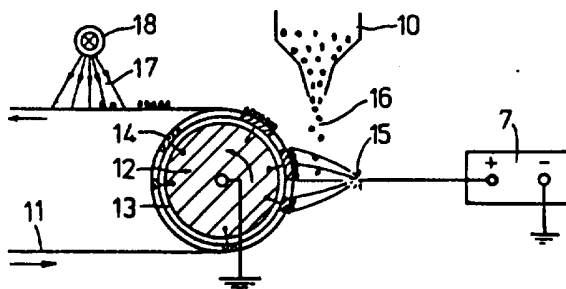
- (71) Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Gert Jabs, Odenthal, Ulrich Nehen, Leverkusen, Walter Simm, Leverkusen, Jörg Michael Söder, Köln, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä paineherkän jäljentävän paperin valmistamiseksi - Förfarande för framställning av ett tryckkänsligt självkopierande papper

(57) Tiivistelmä

Kiilivapaa, puristusherkkä jäljentävä paperi, joka sisältää paperikantimen, jonka pinta on osittain päällystetty väriainekerroksella, joka koostuu värinmuodostajan mikrokapseloidusta liuoksesta orgaanisessa liuottimessa, ja se on valmistettu sähköstaattisesti saostamalla sulavalla päällysteeillä varustettuja mikrokapseleita paperikantimelle ja sen jälkeen lämpökäsittelemällä.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser kolfritt, tryckkänsligt självkopierande papper innehållande en papperbärare, ytan av vilken är partiellt belagd med ett givarskikt av färgämne av en mikrokapslad lösning av en färgbildare i ett organiskt lösningsmedel, och som framställs genom elektrostatisk avskiljning av med smältbart överdrag försedda mikrokapslar på en papperbärare och efterföljande värmebehandling.



Menetelmä paineherkän jäljentävän paperin valmistamiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä paineherkän jäljentävän paperin valmistamiseksi. Tässä menetelmässä erotetaan sulavalla päällysteellä varustettuja mikrokapseleita sähköstaattisesti paperikantimelle ja kiinnitetään sen jälkeen.

Reaktiojäljennöspaperit koostuvat edullisesti kahdesta tai useammasta, irtonaisesta toistensa päälle pannusta paperista, jolloin kulloinkin ylin selkäpuolellaan sisältää antokerroksen ja kulloinkin alin etupuolellaan vastaanottokerroksen. Siten on siis aina yksi antokerros kosketuksessa yhden vastaanottokerroksen kanssa. Antokerros sisältää mikrokapseleita, joiden ydinaines on väriämuodostavan aineen liuos orgaanisessa liuottimessa ja vastaanottokerros sisältää aineksen, joka kehittää väriämuodostavan aineen väriaineeksi. Kirjoitettaessa kapselit särkyvät kirjoitusvälineen suuren puristuksen vaikutuksesta ja vapautuva ydinaines kohtaa vastaanottokerroksen, niin että syntyy jäljennös.

Vastaanottokerros sisältää yleensä sideaineita ja pigmenttejä, esim. aktiivisia absorboivia aineita kuten kaoliinia, attapulgiittia, montmorilloniittia, bentoniittia, hapanta valkaisumaata tai fenolihartseja. Antokerrokseen voidaan panna esimerkiksi hapolla aktivoituvia väriaineita ja vastaanottokerrokseen happamesti reagoivia aineosia.

Näiden reaktiojäljennöspaperien eräs edelleenkehitemä ovat "yksikomponentti"-reaktiojäljennöspaperit. Näissä on yhden ainoan paperiarkin toisella puolella väriaineen esivaihe, yleensä mikrokapseleiden muodossa, ja samanaikaisesti värinkehitin. Kun nyt tapahtuu puristamista, esim. kirjoituskoneella tai muulla kirjoitusvälineellä, särkyvät väriaineen esivaihetta sisältävä kapseli ja esiväriaine reagoi sitä ympäröivän värinkehittimen kanssa (vrt. US-patenttijulkaisu 2 730 456).

Paperialustan päällystäminen hiilivapaiden jäljennössysteemien valmistamiseksi tapahtuu kauimmin tunnetun tekniikan tason mukaan yleensä täyspintaaisesti vesipitoisella päällystyskoostumuksella, jollainen on selostettu esimerkiksi DE-hakemusjulkaisuissa 1 934 457 ja 1 955 542.

Selostetulla menetelmällä on se haitta, että päällystysmassan levittämisen jälkeen vesi täytyy haihduttaa, mikä vaatii energian kulutusta. Kuivaamistarve vaatii lisäksi monimutkaisen ja kalliin laitteiston käyttöä alustan jatkuvasti kuivaamiseksi, joka on päällystetty vesipitoisella päällystysyhdisteellä. Eräs toinen, mutta tähän liittyvä ongelma on liatun veden poistaminen, jota syntyy valmistuksesta ja vesipitoisen päällystysyhdistelmän puhdistuksesta.

Jos päällysteiden valmistuksessa käytetään haihtuvia orgaanisia liuottimia, niin täytyy ylimääräinen liuotin samoin haihduttaa päällysteen kuivaamiseksi. Tällä tavalla syntyy liuotinhöyryjä, jotka muodostavat erityisen vaaran.

DE-hakemusjulkaisussa 1 928 001 on sen vuoksi ehdotettu kuivia mikrokapseleita erotettaviksi sähköstaattisesti määrälle paperirainalle. Tällä menettelytavalla vältetään osasta kuivaamista, mutta tällä ehdotetulla menetelmällä voidaan suorittaa vain täyspintaaisia päällystyksiä. Kapselien kiinnittämiseen tarvitaan lisäksi vesipitoisessa liuoksessa vaikuttavaa sideainetta.

Täyspintaaiset päällystykset eivät ole järkiperaisia, koska useimmissa tapauksissa hyödynnetään vain jäljennössysteemin osia.

Sentähden on tullut tunnetuksi lukuisia menetelmiä päällystyskoostumusten levittämiseksi paperialustalle osittain. Siten voidaan tekniikan tason mukaan vesipitoisia tai liuotinpitoisia päällysteitä levittää syväpainon tai fleksopainon avulla osittain (ks. esim. DE-hakemusjulkaisu 2 541 001; US-patenttijulkaisu 3 016 308 ja 3 914 511).

Myös näihin menetelmiin liittyy se haitta, että päällysteet on jälkeenpäin kuivattava. Näistä syistä on esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 016 308, 3 079 351 ja 3 684 549, sekä DE-hakemusjulkaisuissa 2 719 914 ja 2 791 935 esitetty mikrokapselien sekoittaminen vahoihin ja paperikantimen päällystäminen tällaisilla kuumasulatussysteemeillä.

Näillä ehdotetuilla toimenpiteillä vältetään tosin liuottimen poistaminen, mutta vahamainen päällyste muuttaa paperin luonteen, koska vahoja täytyy levittää suhteellisen suurissa määrissä, niin että enintään 40 paino-%:n mikrokapselipitoisuudella vielä saadaan tyydyttäviä jäljennöksiä.

Tämä keksintö perustuu tietoon, että kuivia, sulavilla päällysteillä varustettuja mikrokapseleita voidaan sähköstaattisesti mielivaltaisessa muodossa erottaa paperikantimelle ja kiinnittää siihen lämpökäsittelyllä, niin että saadaan osittain päällystetty hiilivapaa jäljentävä paperi.

Keksinnön kohteena on siten menetelmä osittain päällystetyn hiilivapaan jäljentävän paperin valmistamiseksi siten, että erotetaan sähköstaattisesti sulavalla päällysteellä varustettuja mikrokapseleita paperikantimelle ja lämpökäsitellään sen jälkeen.

Keksinnön mukaisesti mikrokapselit ovat varustettuja päällysteellä, joka sulaa lyhyen lämpökäsittelyn jälkeen ja siten kiinnittää mikrokapselit paperikantimelle.

Lämpökäsittelyllä ymmärretään lämmön vaikutusta, joka toisaalta ei saa olla niin suuri, että mikrokapseli vahingoittuu ja toisaalta ei niin vähäinen, että sulamista ei tapahdu. Sopiva lämpötila on esim. 50 - 150°C, edullisesti 60 - 120°C.

Näissä lämpötiloissa kehittynyt lämpöenergia vastaa lämpöenergiaa, jota käytetään tavallisissa kuivakopiontilaitteissa väritysjauhetta sisäänpoltettaessa.

Tästä lämpöenergiasta riippuu myös vaikutuksen kesto-
aika siten, että mitä suurempi energia on, sitä lyhyem-
pi on käsittelyaika. Sen voi ammattimies yksinkertai-
sin kokein nopeasti määrittää ja se riippuu päällysteen
5 sulavuudesta, sen sitomiskyvystä ja päällysteen jähmet-
tymisajasta. Esimerkinomaisesti mainittakoon n. 5-30
sekunnin käsittely.

Lämpölähteinä voidaan käyttää esimerkiksi taval-
lisia sauvavastuksia, IR-säteilijöitä tai mikroaalto-
10 laitteita.

Sopivia aineksia kapseleiden päällystämiseen ovat
esimerkiksi vahamassat, kestonuovit tai kuumasulatus-
liimat, joiden kaikkien pehmenemislämpötilat ovat 60-120°C,
edullisesti 70-90°C.

15 Vahamassoista mainittakoot esimerkkeinä parafii-
nivahat, esterivahat, polyeteenivahat, stearaatit,
karnauba-vahat.

Kestomuoveiksi sopivat esimerkiksi eteenin, viny-
lideenin, vinyyliasetaattien polymeeraatit ja kopolyme-
20 raatit, erityisesti osittain saippuoidut eteeni-vinyyli-
asetaatit-kopolymeerit.

Kuumasulatusliimoina voidaan käyttää esimerkiksi
polyamideja.

Edullisia päällystysaineita ovat karnauba-vahat
25 ja osittain saippuoidut eteeni-vinyyliasetaatit-kopoly-
meerit.

Edullisesti mikrokapselit voidaan päällystää maini-
tuilla aineksilla siten, että ne vesipitoisen, hieno-
jakoisen dispersion tai emulsion muodossa sekoitetaan
30 mukaan vesipitoiseen kapselidispersioon ja tämä seos
senjälkeen esimerkiksi suihkukuivaamalla muutetaan paa-
kuttomaksi jauheeksi.

Mikrokapseleiden suihkukuivaus kuuluu tunnettuun
tekniikan tasoon. Samoin voidaan muita tunnettuja kui-
35 vausmenetelmiä käyttää kapselijauheen valmistukseen.

Päällystämistä varten päällystysmassat voidaan myös liuottaa sopivaan liuottimeen, sekoittaa kuivat kapselit mukaan ja senjälkeen poistaa liuotin.

Jos on käytettävissä päällystysaineksen riittävän hienojakoista jauhetta, riittää mahdollisesti sekoittaminen mikrokapselijauheiden kanssa. Verhousaineksen määrä on n. 5-50 paino-%, edullisesti 10-30 paino-%, laskettuna mikrokapseleista.

Tällä tavalla päällystetyt mikrokapselit levitetään senjälkeen sähköstaattisilla menetelmillä paperikantimelle mielivaltaisessa muodossa ja saatetaan lämpökäsittelyyn.

Paperikantimina voidaan käyttää tavallisia puupitoisia tai puuvapaita paperilaatuja, joiden neliömassat ovat 40-200 g/m².

Vedettömän valmistusmenetelmän ansiosta voidaan keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti käyttää myös sellaisia paperikantimia, jotka tavallisesti eivät sovi hiilivapaiden jäljennöspaperien valmistukseen.

Päällystettyjen mikrokapselien sähköstaattisen erottamismenetelmän avulla paperikantimelle on mahdollista mielen mukaan osittain levittää mikrokapselit paperikantimen niille osille, joiden on toimittava jäljentävinä.

Sähköinen kenttä kahden elektrodin välissä tuottaa ionivirran, joka puolestaan varaa sähköiseen kenttään tuodut päällystetyt mikrokapselit sähköisesti. Näin varatut mikrokapselit erottuvat paperikantimelle, kun tämä sijaitsee toisella elektrodista.

Kiinteiden osasten sähköinen erottumisilmiö ilmavirrasta on tunnettu monista julkaisuista (esim. Simm: Untersuchungen über das Rücksprühen bei der elektrischen Taubabscheidung, Chemie-Ingenieur-Technik 31, vuosikerta 1959 no. 1) ja kuuluu tekniikan tasoon.

Esimerkkejä erottamismenetelmän toteuttamiseksi kuivalle kapseliaineekselle on esitetty kuvissa 1-5.

Kuva 1 selittää kapseleiden erottumisen periaatteen muuttumattomassa sähkökentässä, joka syntyy koronapurkauksesta kärkielektrodilla 1 ja tällöin syntyvästä ionivirrasta elektrodin 1 ja keräyselektrodin 2 välillä.

5 Sisäänpuhallussuuttimen 3 läpi johdetaan ilmavirta, jossa kapseliaines 4 on jakautuneena, suihkutussyöhykseen elektrodien 1 ja 2 välissä. Keräyselektrodi on peitetty paperiarkilla 5, jolle kapseliaines erotetaan. Kapseleiden tullessa suihkukenttään 6 ne varautuvat

10 siellä olevien varauskantajien, tässä tapauksessa negatiivisten ionien vaikutuksesta sähköisesti ja joutuvat varauksen kantajina alttiiksi sähkökentän voimavaikutukselle tunnetun yhtälön $K = q \cdot E$ mukaisesti. Yhtälössä K tarkoittaa voimaa, q varausta ja E kenttävoimak-

15 kuutta keräyselektrodin suuntaan. Sekä kenttä että myös ionivirtaus syntyvät jännitteestä elektrodien 1 ja 2 välillä, jota ylläpidetään tasavirtalähteellä 7. Voiman K vaikutuksesta painautuvat kapselit vastaelektrodia peittävän paperin 5 pinnalle. Samanaikaisesti kulkee

20 pysyvästi sähkövirta paperikerroksen läpi elektrodille 2.

Edellytys keksinnön mukaisen menetelmän toimivuudelle on paperin riittävä läpäisevyys sähkövirralle. Yleensä tämä ehto on täytetty, kun paperin ominaisvastus on pienempi kuin 10^{14} ohmi . m, edullisesti 10^4 - 10^{14}

25 ohmi . m, ja erityisen edullisesti 10^8 - 10^{13} ohmi . m. Kuivatuissa olosuhteissa erottuu paperiarkille tasaisen tiivis kerros kapseliainesta.

Kuva 2 valaisee mahdollisuutta erottaa kapselit suunnatusti paperikantimen tietyille pinnan osille. Jos

30 nimittäin keräyselektrodi rakennetaan sellaiseksi, että se pinnallaan käsittää eristäviä osia 8 ja johtavia osia 9, niin koronasta lähtevä ionivirta jakautuu suihkukenttään 6 niin, että varauksen kantajat ja siten kapselit erottuvat keskitetysti ainoastaan johtokykyisille elekt-

35 rodin osille.

Edellytyksenä on, että paperi 5 ei alita tiettyä ominaisvastusta. Paperin vastuksen ollessa liian pieni erottuu kapsleita vielä myös välialueille. Edullisella vastusalueella muodostuu saostuskerros siten, että johdinosien rakenne rajoittuu terävästi. Tämä vastus-
5 alue on edellä esitetty lähemmin.

Kuva 3 esittää menetelmän erästä enemmän käytäntöön viittaavaa muunnosta, jonka mukaisesti kapseli-aines saostetaan jatkuvasti kulkevalle, nauhanmuotoiselle paperikantimelle. Aineksen syöttö tapahtuu suppilomaisen säiliön 10 kautta, jota materiaalin ulostulon helpottamiseksi edullisesti tärytetään. Tässä kohdassa voidaan samoin käyttää täryseulaa. Nauhamaista paperirainaa 11 vedetään jatkuvasti pyöriväksi laakeroidun rummun 12 yli, kuten piirroksessa nuolin on osoitettu. Rumpuun 12 on kiinnitetty alusta, joka koostuu eristävästä kerroksesta 13 ja johdinkerroksesta 14, joka ei kuitenkaan ole yhtenäinen, vaan kapselisaostusta varten suunnitellun mallin mukainen. Tämänkaltaisten johtokerrosmallien valmistamiseksi on olemassa kaupallinen materiaali ja tunnettu menetelmä (ks. painopiirit, kuparipäälysteiset johtolevyt). Alustan johtavat osat on yhdistetty sähköisesti toisiinsa ja tukivalssiin.

Erotukseksi kuvissa 1 ja 2 korvataan tässä kärkielektrodi 1 lankaelektrodilla 15, joka on kiinnitetty yhdensuuntaiseksi rummun vaippaviivan kanssa. Koronapurkauksen aikaansaamiseksi suihkulanka saa jännitelähteestä 7 muutaman kV:n esim. 10 kV:n jännitteen. Polaarisuus on periaatteessa epäolennainen, mutta tässä tapauksessa pidetään positiivista jännitettä kuitenkin parempana, koska sillä saavutetaan yli koko lankapituuden tasaisesti jakautunut purkausvyöhyke.

Erottuneen kapseliaineksen kiinnittämiseksi kulkee nauha polttoaseman 17 läpi, jossa aine kuumennetaan ja sulatetaan lämpösäteillä.

Kuvan 4 mukaisesti voidaan metallialustan asemasta käyttää myös valojohtokerrosta rummun vaippapinnalla ohjaamaan saostumista. Valojohtokerros on pimeässä eristin ja valossa johdin. Säteilyttämällä vyöhykkeittäin valotuslaitteella 20 paperin läpi saadaan aikaan rajoitettuja erotusvyöhykkeitä.

Tällä suoritusmuodolla on se etu, että päällystysjakautuma voidaan hyvin yksinkertaisesti ja nopeasti muuttaa.

10 Sopivia valojohtimia ovat esim. sinkkioksidi, kadmiumsulfidi ja seleeni.

Kuva 5 esittää muunnosta, jossa valojohtimen 21 valottaminen tapahtuu rummun sisältä. Valojohdin on levitetty johtavalle, läpinäkyvälle, maadotetulle alustalle 22. Tätä alustaa, joka voi koostua höyrypäällistetyistä kalvosta, kannattaa läpinäkyvä ontto sylinteri 23, jota sisältäpäin valotetaan lampulla 24. Osittain läpinäkyvä malli 25 takaa valojohtimen, joka valotetuilla vyöhykkeillä toimii johtimena ja valottamattomilla 20 vyöhykkeillä eristimenä, osapintaisen valottumisen.

Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen käytettävät mikrokapselit ja menetelmät niiden valmistamiseksi ovat suuressa määrin tunnettuja. Siten voidaan käyttää jo kauan tunnettuja mikrokapseleita, joita voidaan valmistaa koaservoimalla tai kompleksikoaservoimalla 25 gelatiinista ja arabikumista, sekä gelatiinista ja muista epäorgaanisista ja orgaanisista polyanioneista. Eri-laisia tällaisia menetelmiä tunnetaan mm. M. Gutcho'n julkaisusta Capsule Technology and Microencapsulation, 30 Noyes Data Corporation 1972.

Erityisesti käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä mikrokapseleita, joiden seinät koostuvat polymeereistä, polykondensaatio- ja polyadditio-tuotteista.

Seuraava katsaus on lainattu G. Baxter'in julkaisusta 35 Microencapsulation, Processes and Applications,

julkaissut J.E. Vandegaer, ja esittää kokoelmaa tekniikan tason mukaisesti tunnetuksi tulleista kapseliseinäpolymeereistä.

5 Silloitetut kapseliseinäpolymeerit		Reaktiokomponentit kapseliseinäpolymeerien valmistamiseksi	
10	Polyamidit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ + \text{Cl}-\text{C}- \end{array}$
		-N-H	dikarbonyyli-
		diamiini	kloridi
	Polyuretaanit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ + \text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$
		-O-H	di-isosyanaatti
		bisfenoli	
15	Polysulfonamidit	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ O} \\ \parallel \parallel \\ -\text{N}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ + \text{Cl}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
		-N-H	disulfonyyli-
		diamiini	kloridi
20	Polyesterit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ + \text{Cl}-\text{C}- \end{array}$
		-O-H	dikarbonyyli-
		bisfenoli	kloridi
25	Polykarbonaatit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ + \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
		-O-H	fosgeeni
		bisfenoli	
	Polysulfonaatit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ + \text{disulfonyyli}- \\ \parallel \\ \text{kloridi} \end{array}$
		-O-H	
30			

Keksinnön mukaista menetelmää varten voidaan käyttää myös mikrokapseleita, joiden seinät on tehty erikoispolyakrylaateista, kuten esim. DE-hakemusjulkaisuissa 2 237 545 ja 2 119 933 on selostettu.

Edelleen voidaan seinäaineksena käyttää fenoli- tai ureaformaldehydikondensaatteja, mahdollisesti myös yhdessä edellä mainittujen kapseliseinä-polymeerien kanssa.

- 5 Edullisesti käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä mikrokapseleita, joiden kuoret koostuvat polyisosyanaattien ja polyamiinien polyadditio-tuotteista.

Tällaisten mikrokapselien valmistukseen käytettäviä isosyanaatteja ovat di-isosyanaatit, kuten ksyleeni-
10 1,4-di-isosyanaatti, ksyleeni-1,3-di-isosyanaatti, trimetyyleeni-di-isosyanaatti, heksametyyleeni-di-isosyanaatti, propyleeni-1,2-di-isosyanaatti, butyleeni-1,2-di-isosyanaatti, etylideeni-di-isosyanaatti, sykloheksyyli-1,2-di-isosyanaatti, sykloheksyyli-1,4-di-isosyanaatti,
15 polyisosyanaatti-esipolymeraatit, esim. heksametyleenidi-isosyanaatin ja heksaanitriolin liittymistuote, 2,4-toluyleeni-di-isosyanaatin liittymistuote pyrokatekiinin kanssa, toluyleenidi-isosyanaatin liittymistuote heksaanitriolin kanssa, toluyleenidi-isosyanaatin liittymistuo-
20 te trimetylolipropaanin kanssa tai sopivat polyisosyanaatit, jotka ovat yhdenmukaisia edellä esitettyjen yhdisteiden kanssa.

Muita modifioituja alifaattisia isosyanaatteja ovat sellaiset, jotka pohjautuvat heksametyyleeni-1,6-di-
25 isosyanaattiin, m-ksyleenidi-isosyanaattiin, 4,4'-di-isosyanaatti-disykloheksyyli-metaaniin tai isoforonidi-isosyanaattiin, ja jotka sisältävät molekyyliä kohti vähintään kaksi funktionaalista isosyanaatti-ryhmää.

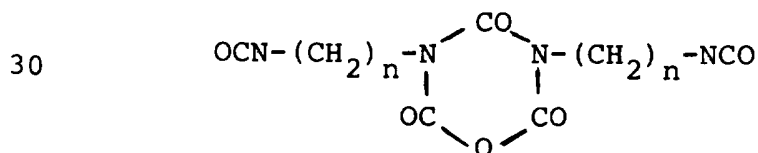
Muita sopivia yhdisteitä ovat polyisosyanaatit,
30 jotka perustuvat heksametyyleeni-1,6-di-isosyanaattien johdannaisiin, joilla on biureetti-rakenne, ja joiden valmistus käy ilmi DE-kuulutusjulkaisuista 1 101 394 ja 1 543 178, sekä DE-hakemusjulkaisuista 1 568 017 ja 1 931 055.

Käyttökelpoiset polyisosyanaatit voidaan ennen käyttöä mikrokapselointiin vielä modifioida saattamalla reagoimaan di- ja trifunktionaalisten alkoholien, kuten etaanidiolien, glyseriinin tai trimetylolipropaanin tai
 5 karbonihappojen, kuten meripihkahapon, adipiinihapon, sebaasiinihapon kanssa määrissä 0,01 - 0,5 moolia isosyanaatti-ekvivalenttia kohti.

Isosyanaatti-ryhmien asemesta voi reaktiivisina ryhminä olla läsnä myös karbodi-imidi-, uretdioni-, ure-
 10 toni-imiini-, uretidiinidionidi-imiini-, 4-imino-oksatsolidinon-(2)-, β -alkyleeni-propiolaktoni- tai syklobutaanidioni-(1,3)-ryhmiä.

Siten ovat käyttökelpoisia esimerkiksi polyisosyanaatti-polyuretoni-imiinit, jollaisia syntyy karbodi-
 15 imidoimalla biureetti-ryhmiä sisältävää heksametyleenin 1,6-di-isosyanaattia fosfori-orgaanisten katalyyttien kanssa ja saattamalla edelleen ensin muodostuneet karbodi-imidi-ryhmät reagoimaan isosyanaatti-ryhmien kanssa uretoni-imiini-ryhmiksi. Lisäksi voidaan näitä iso-
 20 syanaatteja käyttää seoksina toistensa kanssa ja muiden alifaattisten ja aromaattisten isosyanaattien kanssa.

Kulloistenkin reaktio-olosuhteiden mukaan voi syntyvä modifioitu polyisosyanaatti sisältää huomattavia mää-
 riä oksadiatsiinitrionia, tri-isosyanaaniuraattia tai
 25 sym. triatsiinidioni-imiiniä rakenne-elementtinä. Myös tällaiset tuotteet sopivat kuorenmuodostajiksi. Erityisen sopivia ovat di-isosyanaatit, joilla on kaava I:



jossa $n = 3-6$.

Reaktiota varten mainittujen isosyanaattien kanssa sopivia diamiineja ovat alifaattiset primääriset tai sekundääriset di- ja polyamiinit, kuten esim.:

etyleenidiamiini-(1,2), bis(3-aminopropyyli)-amiini,
 5 hydratsiini, hydratsiini-etanoli-(2), bis(2-metyyliami-
 noetyyli)-metyyliamiini, 1,4-diaminosykloheksaani, 3,
 amino-1-metyyli-aminopropaani, N-hydroksi-etyylietylee-
 nidiamiini, N-metyyli-bis-(3-aminopropyyli)-amiini, 1,4-
 diamino-n-butaani, 1,6-diamino-n-heksaani, etyleeni-(1,2)-
 10 diamiini-N-etyyli-sulfonihappo (alkalisuolana), N-amino-
 etyylietyleenidiamiini-(1,2) (dietyleenitriamiini), bis-
 (N,N'-aminoetyyli)-etyleenidiamiini-(1,2) (trietyleenit-
 tetramiini), hydratsiinia ja sen suoloja pidetään tässä
 yhteydessä samoin diamiineina.

15 Esimerkkejä värinmuodostajista ovat trifenyylimeta-
 taani-yhdisteet, difenyylimetaani-yhdisteet, ksanteeni-
 yhdisteet, tiatsiini-yhdisteet, spiropyraani-yhdisteet
 tai niiden kaltaiset.

Esimerkkejä edellä esitetyistä ryhmistä ovat seu-
 20 raavat:

Esimerkkejä trifenyylimetaaniyhdisteeksi ovat
 3,3-bis-(p-dimetyyliaminofenyyli)-6-dimetyyliaminoftali-
 di-kristalliviolettilaktoni, (jota tämän jälkeen nimitet-
 tään C.V.L.:ksi) ja 3,3-bis-(p-dimetyyliaminofenyyli)-
 25 ftalidi (malakiittivihreä-laktoni).

Esimerkkejä difenyylimetaaniyhdisteeksi ovat 4,4'-
 bis-dimetyyliaminobentshydryyllibentsyylietteri, N-halo-
 geenifenyyllileukoliamiini, N- β -naftyyllileukoliamiini,
 N-2,4,5-trikloorifenyyllileukoliamiini, N-2,4-dikloori-
 30 fenyyllileukoliamiini tai niiden kaltaiset.

Esimerkkejä ksanteeni-yhdisteelle ovat rodamiini-
 β -aniliinilaktaami, rodamiini- β -(p-nitroaniliini)-lak-
 taami, rodamiini- β -(p-kloorianiliini)-laktaami, 7-dime-
 tyyliamiini-2-metoksifluoraani, 7-dietyyliamiini-3-met-
 35 oksifluoraani, 7-dietyyliamiini-3-metyyli-fluoraani, 7-

dietyyliamiini-3-kloorifluoraani, 7-dietyyliamiini-3-kloori-2-metyylifluoraani, 7-dietyyliamiini-2,4-dimetyylifluoraani, 7-dietyyliamiini-2,3-dimetyylifluoraani, 7-dietyyliamiini-(3-asetyyli-metyyliamiini)-fluoraani, 5 7-dietyyli-amiini-3-(dibentsyyliamiini)-fluoraani, 7-dietyyliamiini-3-(metyylibentsyyliamiini)-fluoraani, 7-dietyyliamiini-3-(kloorietyylimetyyliamino)-fluoraani, 7-dietyyliamiini-3-(dikloorietyyli-amiini)-fluoraani, 7-dietyyliamiini-3-(dietyyliamiini)-fluoraani tai niiden 10 kaltaiset.

Esimerkkejä tiatsiiniyhdisteistä ovat N-bentsoyyllileukometyleenisini, o-klooribentsoyyllileukometyleenisini, p-nitroli-bentsoyyllileukometyleenisini tai niiden kaltaiset.

15 Esimerkkejä spiro-yhdisteistä ovat 3-metyyli-2,2'-spirobis-(bentso(f)-kromit) tai niiden kaltaiset.

Liuottimia, jotka liuottavat näitä värinmuodostajia, ovat esim. kloorattu difenyyli, kloorattu parafiini, puuvillansiemenöljy, maapähkinäöljy, silikoniöljy, fta- 20 laattiesteri, fosfaattiesteri, sulfonaattiesteri, monoklooribentseeni, edelleen osittain hydratut tetrafenyyliet, alkyloidut naftaliinit, alkyloidut difenyyliet, aryylietterit, aryylialkyylietterit, korkeammin alkyloitu bentseeni sekä muut, joita voidaan käyttää sekä yksinään 25 että yhdistettyinä.

Usein liuottimiin lisätään jatkoaineita, kuten esim. paloöljyä, n-parafiineja, isoparafiineja.

Mikrokapseleiden valmistamiseksi polyadditiomenetelmällä liuotetaan ensin värinantaja ja isosyanaatti 30 mainittuihin liuottimiin ja tämä orgaaninen faasi emulgoidaan jatkuvaan vesipitoiseen faasiin, joka voi sisältää suojakolloidia ja mahdollisesti emulgaattoreita. Emulsioon lisätään vesipitoista polyamiini-liuosta stökiometrisessä määrässä polyisosyanaattiin nähden orgaanisessa faasissa. 35

Muodostuneen emulsion emulgoimista ja stabilointia varten lisätään vesipitoiseen faasiin suojakolloideja ja emulgoimisapuaaineita. Esimerkkejä tällaisista suojakolloideina toimivista tuotteista ovat karboksime-
5 tyyliselluloosa, gelatiini ja polyvinyylialkoholi.

Esimerkkejä emulgaattoreista ovat oksietyloitu 3-bentsyylihydroksibifenyyli, nonyylifenolin reaktiotuotteet eri määrien kanssa etyleenioksidia ja sorbitaani-rasvahappoesteriä.

10 Mikrokapseleita voidaan valmistaa yhtäjaksoisesti tai epäjatkuvasti. Yleensä käytetään dispergoimislaitteita, joilla saadaan aikaan leikkausgradientti. Esimerkkejä näistä ovat siipi-, kori-, pikasekoittimet, kolloidimyllyt, homogenisoijat, ultraääni-dispergoimis-
15 laitteet, suuttimet, terässuuttimet, suprasavikoneet. Pyörteen voimakkuus sekoitettaessa on ensisijassa määräävä saatujen mikrokapseleiden läpimitalle. Voidaan valmistaa kapseleita suuruudeltaan 1-2000 μm . Edullisia ovat kapselit, joiden läpimitat ovat väliltä 2-20
20 μm . Kapselit eivät paakkuunnu ja niillä on kapea osakokojakauma. Ydinaineksen painosuhte kuoriainekseen on 50-90:50-10.

Keksintöä valaistaan lähemmin seuraavin esimerkein:

Esimerkki a) (Mikrokapseleiden valmistus)

25 Mikrokapseleiden valmistus tapahtui DE-hakemusjulkaisun 2 738 509 esimerkin mukaisesti.

Tämän mukaisesti valmistettiin 35-%:inen vesipitoisen mikrokapselidispersio, jonka kapseliseinät koostuivat heksametyleenidi-isosyanaatin oksadiatsiinitrionin
30 ja diamiinin polyadditiotuotteesta. Kapselin sisältö käsitti liuoksen, jossa oli 2,7 paino-% kristalliviolettilaktonia ja 0,9 paino-% N-bentsoyylileukometyleenisistä di-isopropyyli-difenyylin ja isoheksadekaanin seoksessa (painosuhte 80:20). Keskimääräinen kapseliläpimit-
35 ta oli 6,5 μm .

Esimerkki b) (Päällystetyn mikrokapselijauheen valmistus)

100 paino-osaan edellä saatua vesipitoista mikrokapselidispersiota lisättiin sekoittaen mukaan 32 paino-osa 40-%:ista vesipitoista ei-ionista polyetyleenidispersiota (Hordamer PE 03, firma Hoechst).

Senjälkeen tapahtui tämän seoksen suihkukuivaus (tuloilman lämpötila 180°C, poistoilman lämpötila 80°C). Saatiin paakkuuntumaton jauhe. Keskimääräisen osaskoon läpimitta oli 7,0 µm. Saatu jauheseos levitettiin paperikantimelle.

Esimerkki c) (Päällystetyn mikrokapselijauheen valmistus)

Mikrokapselidispersio a suihkukuivattiin kuten kohdassa b. 100 paino-osa saatua kapselijauhetta sekoitettiin perinpohjaisesti 20 paino-osan kanssa hienon jauheen muodossa olevaa, osittain saippuoitua etyleeni-vinyyliasetatti-kopolymeeriä (Levasint, firma Bayer AG).

Saatu jauheseos käytettiin saostettavaksi paperikantimelle.

Esimerkki d) (Päällystetyn mikrokapselijauheen valmistus)

20 Mikrokapselidispersio a suihkukuivattiin kuten kohdassa b. Senjälkeen liuotettiin 250 osaan trikloorietaania 40 paino-osa karnaubavahaa lämmittäen 40°C:seen ja tähän liuokseen sekoitettiin mukaan 160 paino-osa kuivakapseleita. Senjälkeen trikloorietaani haihdutettiin tyhjössä.

Saatiin karnauba-vahalla päällystetty, vapaasti juokseva kapselijauhe. Saatu jauheseos käytettiin saostettavaksi paperikantimelle.

Suorituseseimerkki

30 Paperinpäällystystä varten käytetään kapseliasinesta, joka on päällystetty karnauba-vahalla (esimerkki d). Kapselin keskikoko on 8 µm. Tämä aines leijutetaan ilmvirrassa ja puhalletaan kuvan 2 mukaisen laitteen purkaustilaan kärkielektrodin ja levymäisen vastaelektrodin väliin. Vastaelektrodin pinta on jaettu eristäviin

5 kenttiin 8 ja johtokykyisiin kenttiin 9, jolloin johtokykyiset kentät on yhdistetty keskenään ja jännitelähteeseen 7. Tämä elektrodi on peitetty paperiarkilla, jonka tulee ottaa vastaan kapselikerros. Paperin ominaisvastus on 10^8 ohmi . m. Kärjen ja levyn välinen etäisyys on 10 cm. Elektrodien välissä, jotka on yhdistetty jännitelähteeseen 7, on 30 kV:n jännite. Kärki on positiivinen. Kun ensin kytketään jännite ja sen jälkeen syötetään kapselit purkaustilaan, niin muodostuu 10 sekunnin murto-osassa ohut, tasainen kapselikerros paperin kohdille, jotka sijaitsevat vastaelektrodin johtokykyisten osien päällä. Tämän työvaiheen jälkeen päällystetty paperi otetaan alustalta pois ja viedään kuumennuslaitteeseen, jossa se 10 sekunnin ajaksi kuumennetaan 150°C:seen. Kapselien vahapäällyste sulaa tällöin 15 paperin pinnalle ja kiinnittää siten kapselikerroksen. Saadaan toimintakykyinen reaktiojäljennöspaperi.

20 Samalla tavalla käytettiin esimerkkien a-c) kapseliaineeksia. Saatiin samoin toimintakykyisiä reaktiojäljennöspapereita.

Patenttivaatimukset

5 1. Menetelmä paineherkän jäljentävän paperin valmistamiseksi, joka jäljennöspaperi sisältää paperikantimen, jonka pinta on osittain päällystetty värinantokeroksella, joka koostuu värinmuodostajan mikrokapseloidusta liuoksesta orgaanisessa liuottimessa, t u n n e t t u siitä, että vedettömät sulavalla päällysteellä varustetut mikrokapselit tai hienojakoisen sulavan jauheen ja mikrokapselijauheen vedettömiä seoksia levitetään sähköstaattisesti paperikantimelle ja kiinnitetään sen jälkeen lämpökäsittelyllä.

15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulavana päällysteenä mikrokapseleille käytetään vahamassoja, kestopuoveja tai kuumasulatusliimoja, joiden pehmenemislämpötilat ovat 60 - 120°C.

20 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällysteenä käytetään kar-naubavahoja ja/tai osittain saippuoitua etyleeni-vinyyli-asetaatii-kopolymeraattia.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paperikantimen neliömassa on 40 - 200 g/m².

25 5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paperikantimen ominaisvastus on 10⁴ - 10¹⁴ ohmi . m.

30 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpökäsittely suoritetaan kuumentamalla 50 - 150°C:ssa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett tryckkänsligt självkopierande papper som innehåller en papperbärare, vars yta är delvis bestryken med ett färggivande skikt av en mikrokapslad lösning av en färgbildare i ett organiskt lösningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att de vattenfria, med ett smältbart överdrag försedda mikrokapslarna eller vattenfria blandningar av ett finfördelat smältbart pulver och mikrokapselpulver elektrostatiszt sprids på en papperbärare och därefter fixeras genom värmebehandling.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som smältbart överdrag för mikrokapslarna används vaxmassor, termoplaster eller varmsmält lim med mjukningstemperaturer av $60 - 120^{\circ}\text{C}$.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att som överdrag används carnaubavaxer och/eller delvis förtvålade etylen-vinylacetat-kopolymerat.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att ytvikten av papperbäraren är $40 - 200 \text{ g/m}^2$.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det specifika motståndet av papperbäraren är $10^4 - 10^{14} \text{ ohm} \cdot \text{m}$.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att värmebehandlingen utförs genom upphettning på $50 - 150^{\circ}\text{C}$.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 928 001 (55 f 15/10). Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 2 021 512 (B 01 J 13/00).

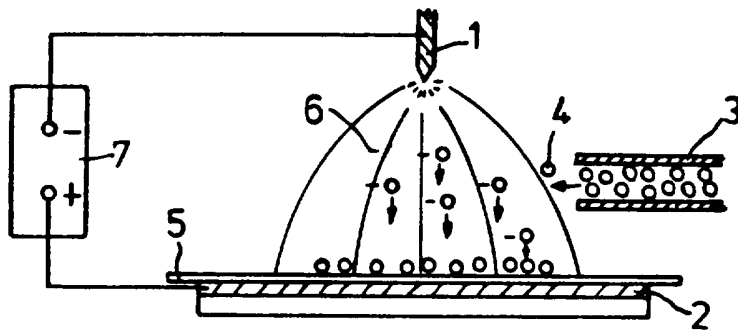


FIG. 1

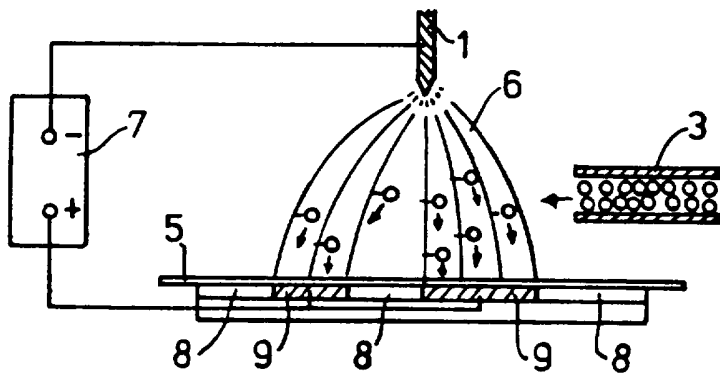


FIG. 2

