



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 64244
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patenttiyhtiönä 10 10 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ G 03 G 1/72, B 41 M 5/18

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	763499
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	03.12.76
(23) Alkupaivä — Giltighetsdag	03.12.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	06.06.77
(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.12.75
25.11.76, 25.11.76 Ranska-Frankrike(FR)	
7537228, 7635470, 7635471	

(71) La Cellophane, 110, bd Haussmann, 75008 Paris, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Claude Ceintrey, Neuville les Dieppe, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä rekisteröintiä tai kopiointia varten valo- tai lämpö-
herkällä kerroksella varustetulle materiaalille - Förfarande
för registrering eller kopiering på ett med ett ljus- eller
värmekänsligt skikt försett material

Tämä keksintö koskee termisissä rekisteröintilaitteissa ja valoko-
pioinnissa käytettävää materiaalia, joka käsittää alustan, joka on
päällystetty valo- tai lämpöherkällä kerroksella, joka sisältää
kromogeenistä yhdistettä, joka voi reagoida fenolin kanssa muodos-
taen värin.

Jo ennestään tunnetaan useita tämän tyyppisiä materiaaleja. Amerik-
kalaisessa patentissa n:o 3 451 338 on selostettu materiaalia, joka
sisältää spiropyraaneja, jotka muodostaessaan fenolin kanssa komp-
leksi-yhdisteen synnyttävät värillisen jäljen, joka on merosyaniinia.

Amerikkalaisessa patentissa n:o 3 674 535 ja ranskalaisessa paten-
tissa n:o 2 172 386 on selostettu materiaaleja, jotka ovat trife-
nyylimetaanin johdannaisia ja jotka reagoivat fenolien kanssa syn-
nyttäen värillisen jäljen kuumuuden vaikutuksesta. Samankaltaisia
materiaaleja tunnetaan amerikkalaisesta patentista n:o 2 663 654;
niiden sisältämät kromogeeniset yhdisteet ovat ferrisuoloja.

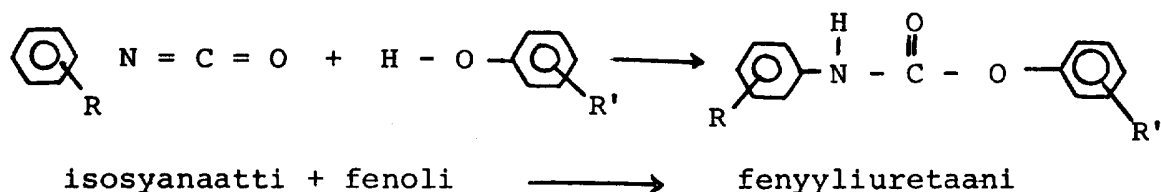
Lopuksi tunnetaan vielä ranskalaisesta patentista n:o 1 336 307
materiaaleja, jotka sisältävät diatsoyhydisteitä, jotka reagoivat

vapaiden fenoleiden kanssa synnyttäen värillisiä jälkiä. Kaikissa näissä termisissä rekisteröintilaitteissa ja valokopioinnissa käytettävissä materiaaleissa ja niiden käyttömenetelmissä on kuitenkin huomattavia epäkohtia, jotka ovat esteenä niiden käytön leviämislle: ensiksi fenolit hapettuvat nopeasti ja jäljennökset vanhentuvat nopeasti, toiseksi on välttämätöntä estää niiden liian nopea reaktio ja värillisten reaktioiden syntyminen ennen aikaisesta. Sen vuoksi on yritettävä stabiloida ne ennen aikojaan tapahtuvan reaktion estämiseksi, mutta tämä välttämätön stabilointi on kuitenkin sellaisenaan epäedullinen, koska se hidastaa yhdisteen reaktionopeutta eikä salpaa kemiallisesti fenolin reaktiokykyisiä ryhmiä.

Tämän keksinnön ansiosta voidaan välttää nämä haitat. Keksintö on tunnettu siitä, että herkkä kerros sisältää myös fenyyliuretaania, joka in situ kykenee muodostamaan fenolin, ja että väri saadaan aikaan lisäämällä lämpöenergiaa, joka hajottaa fenyyliuretaanin muodostamaan fenolin, joka reagoi kromogeenisen yhdisteen kanssa, tai saattamalla materiaali kosketukseen väliaineen kanssa, joka kykenee hajottamaan fenyyliuretaanin muodostamaan fenolin.

Ilman ulkopuolisen energian tuomista tai nesteen kanssa kontaktiin joutumista on fenyyliuretaani hyvin stabiili yhdiste. Tämän keksinnön mukainen rekisteröinti- ja valokopiomateriaali kestää sen vuoksi erittäin hyvin säilytyksen varastossa ja samoin se kestää vanhenemiseen liittyviä ilmiöitä huomattavasti paremmin. Tämän keksinnön puitteissa käytettäväksi soveltuvat fenolit ovat mono-, di- tai trifenoleita, joissa oleva bentseenirengas voi olla substituoitu tai substituimaton, tai naftaleenin johdannaisia. Tavallisimmin käytetyistä fenoleista voidaan mainita seuraavat, mutta luettelo ei ole rajoittava: fenoli, resorsiini, pyrogalloli, floroglusiini, 2,3-dihydroksinaftaleeni, 4,4'-isopropylideeni-difenoli jne.

Kuten tiedetään, fenyyliuretaaneja saadaan antamalla isosyanaatin reagoida fenolin kanssa. Reaktio kirjoitetaan seuraavalla tavalla:



Kaikki isosyanaatit soveltuvat keksinnön puitteissa salpaamaan fenolit. Ilmeisesti on edullisempaa käyttää kaikkein yksinkertaisimpia ja tavallisimpia, joista voidaan mainita, ilman rajoittamista, fenyyliisosyanaatti, toluyleeni-di-isosyanaatti, naftyleeni-1,5-di-isosyanaatti, difenyyli-metaani-4,4'-di-isosyanaatti ja vielä heksametyyleeni-1,6-di-isosyanaatti jne.

Kun valmistetaan haluttua fenyyliuretaania, annetaan stökiometrisesti kvantitatiivisen määrän reaktiokykyistä isosyanaattia reagoida fenolin kanssa vedettömässä inertissä liuottimessa ja liuoksessa on mukana tunnettua katalysaattoria kuten esimerkiksi alifaattista tertiääristä amiinia kuten trietyyliamiinia. Reaktiotuote otetaan sitten talteen, suodatetaan, pestään ja kuivataan. Näin valmistettujen fenyyliuretaanien hajoamisreaktio tapahtuu lämpötilavälillä 80-200°C.

Käytetyt kromogeeniset yhdisteet eivät ole keksinnön suhteen tyypillisiä, vaan kaikkia niitä kromogeenisiä yhdisteitä, jotka voivat reagoida fenolin kanssa siten, että syntyy värillinen reaktio. Niistä voidaan mainita indoliini- tai bentsoitiatsoli-spiropyraanit, trifenyyli-metaanin johdannaiset, ferrisuolat samoin kuin jotkut diatsoyhdisteet.

Kromogeenisen yhdisteen ja fenyyliuretaanin painosuhde on yleensä välillä 0,01-10, mutta edullisimmin se on välillä 0,1-1.

Joissakin tapauksissa voi olla edullista lisätä jotakin sitovaa ainetta herkkään kerrokseen. Täksi valitaan edullisimmin jokin polyvinyylialkoholi, polyvinyyliesteri tai jokin akryyliesteri, polyvinyylikloridin homo- tai kopolymeeri, tai mikä tahansa muu asiantuntijoiden mielestä sopiva sitova aine.

Kun fenyyliuretaani hajoaa fenoliksi ja isosyanaatiksi, niin jälkimmäinen voi joissakin tapauksissa vapautua, mikä voi olla häiritsevää. Keksinnön mukainen herkkä kerros sisältää tämän vuoksi aineita, jotka

pystyvät reagoimaan isosyanaatin kanssa, jotta tämä pysyisi kerroksessa. Näistä voidaan mainita, ilman rajoittamistarkoitusta, alifaattiset alkoholit, polyeetterit, hydroksyyliiryhmiä sisältävät polyesterit; näissä aineissa on kaikissa vapaita OH-ryhmiä, jotka reagoivat isosyanaatin kanssa. Sopivia alustoja ovat termisissä rekisteröintilaitteissa ja valokopioinnissa tavallisesti käytettävät alustat, kuten paperi, muovimateriaalit ja metallit, ja kerroksessa mahdollisesti käytettävä sitova aine sovelletaan kulloinkin mainittuun alustaan.

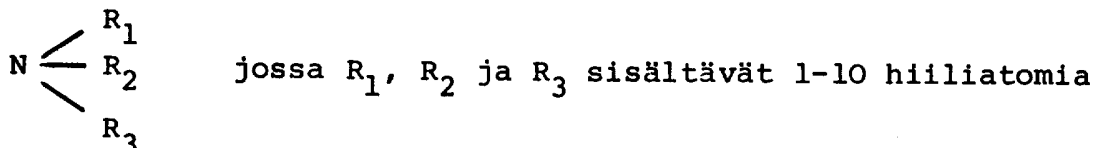
Näitä termisiin rekisteröintilaitteisiin ja valokopiointiin tarkoitettuja materiaaleja voidaan käyttää useilla eri tavoilla.

Ensimmäisessä menetelmässä hajoitetaan kerroksessa oleva fenyyliuretaani tuomalla siihen energiaa, mieluummin lämpöenergiaa, joka hajottaa sen siten, että vapautuu fenolia, joka reagoi kromogeenisen yhdisteen kanssa.

Jotta voitaisiin alentaa edellä kuvatuissa herkissä kerroksissa käytettävää lämpötilaa voi olla edullista lisätä mukaan mainittuun herkkään kerrokseen (tai tämän kerroksen alle tai sen päälle) katalysaattoria, joka edistää fenyyliuretaanin hajoamista ja alentaa hajoamislämpötilaa. Täten voidaan päästä jopa niin alhaisiin hajoamislämpötiloihin kuin suunnilleen 80°C:een.

Haluamatta rajoittaa valintaa, voidaan mainita seuraavia katalysaattoreita:

- ammoniakki
- emäkset kuten sooda, kaliumoksidi, jne.
- alifaattiset amiinit ja mieluummin tertiääriset alifaattiset amiinit, joiden yleinen kaava on



- alifaattiset sykliset tertiääriset polyamiinit kuten esimerkiksi heksametyyleeni-tetra-amiini, trietyyleeni-diamiini jne.
- hydroksyyliamiinit (tai aminoalkoholit) kuten esimerkiksi mono-, di- tai trietanoliamiini, 2-amino-1-butanoli, tri-(hydroksimetyyli)-aminometaani jne.

- orgaaniset tai mineraaliset ammoniumsuolat kuten karbonaatit, hydrokarbonaatit, formiaatit, oksalaatit, bentsoaatit jne.
- morfoliinin johdannaiset kuten morfoliini, N-metyyli-morfoliini, 2,6-dimetyylimorfoliini, N-amino-etyyli-morfoliini jne.
- orgaanisten happojen metallisuolat; sopivia metalleja ovat erityisesti tina, kalsium, lyijy, sinkki, alumiini jne. ja orgaanisessa hapossa on 3-18 hiiliatomia ja mieluummin 5-10. Erityisesti voidaan mainita lyijyoktoatti, sinkkioktoatti, kalsiumnaftenaatti jne.
- orgaaniset stanni-suolat kuten esimerkiksi dilauryyli-dibutyyylitina
- yhdisteet tai yhdisteparit, jotka synnyttävät ammoniakkia kuumassa, nimenomaan:
urea, tiourea samoin kuin niiden johdannaiset
kuumuudessa hajoavat ammoniumsuolat kuten esimerkiksi ammoniumkarbonaatti, ammoniumbentsoaatti jne.
yhdisteparit, jotka reagoidessaan kuumassa synnyttävät ammoniakkia kuten ranskalaisessa patentissa 1 403 004 selostetut yhdisteparit (voimakkaan hapon ammoniumsuola + metalliyhdiste) tai kuten ranskalaisessa patentissa 1 418 156 selostetut yhdisteparit (voimakkaan hapon ja heikon emäksen suola + heikon hapon ja voimakkaan emäksen suola).

Kun kyseessä on terminen rekisteröinti, se voidaan suorittaa kuuma-terän avulla tai millä muulla tahansa keinolla, joka on asiantuntijan tiedossa: värillinen jälki tulee tällöin esiin siinä kohdassa, jossa materiaalia kuumennetaan.

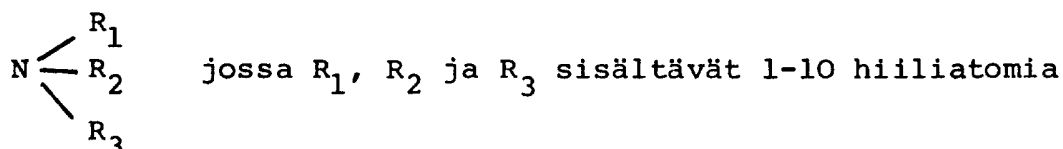
Kun on kyseessä terminen valokopiointi, niin materiaali, joka sisältää fotoherkkää kromogeenistä yhdistettä, valotetaan yhden tai useamman kerran erilaisin tunnetuin menetelmin siten, että mainittu kromogeeni reagoi vain selektiivisesti fenolin kanssa, joka lopuksi vapautuu tuotaessa termistä energiaa. Valokopioita voidaan saada myös infrapunatermokopio-menetelmän mukaisesti, kuten esimerkiksi Thermofax-nimellä tunnetun menetelmän avulla. Kromogeeninen yhdiste voi tällöin olla mikä tahansa. Kaikki nämä menetelmät ovat ennestään tunnettuja eivätkä kuulu tämän keksinnön piiriin.

Eräs toinen keksinnön mukaisten materiaalien käyttömenetelmä, jonka avulla voidaan vapauttaa fenoli ja panna se reagoimaan kromogeenisen yhdisteen kanssa, käsittää sen, että keksinnön mukainen herkkä

kerros joutuu kontaktiin neste- tai kaasuvirran kanssa, joka pystyy vapauttamaan fenolin, eli hajottamaan fenyyliuretaanin, ja tekee mahdolliseksi fenolin ja kromogeenisen yhdisteen reaktion.

Neste- ja kaasuvirroista, jotka voivat hajottaa fenyyliuretaanin ja vapauttaa fenolin, voidaan mainita erityisesti, ilman että tehtäisiin rajoituksia:

- ammoniakki (kaasu tai neste)
- emäket kuten sooda tai kaliumoksidi jne.
- alifaattiset amiinit ja mieluummin alifaattiset tertiääriset amiinit, joiden yleinen kaava on



- alifaattiset sykliset tertiääriset polyamiinit, kuten esimerkiksi heksametyleenitetra-amiini, trietyleenidi-amiini jne.
- hydroksyyliamiinit (tai aminoalkoholit) kuten esimerkiksi mono-, di- tai trietanoli-amiini, 2-amino-1-butanoli, tri(hydroksimetyyli)-aminometaani jne.
- orgaaniset tai mineraaliset ammoniumsuolat kuten karbonaatit, hydrokarbonaatit, formiaatit, oksalaatit, bentsoaatit jne.
- morfoliinin johdannaiset kuten morfoliini, N-metyylimorfoliini, 2,6-dimetyyli-morfoliini, N-amino-etyyli-morfoliini jne.

On selvää, että kaasun muodossa olevia aineita ei voida käyttää muuta kuin valokopioinnissa, edeltäkösin valoitettun materiaalin kehittämiseen, jotka valoitusmenetelmät eivät kuulu tämän keksinnön piiriin. Kun aine on nestemäinen, voidaan terminen rekisteröinti suorittaa keksinnön mukaisen materiaalin päälle käyttäen kärkeä tai "muste"-kirjoitinta, joka on tunnettua tyyppiä, ja jossa muste korvataan nesteellä, joka vapauttaa fenolin.

Valokopiointi voidaan myös suorittaa kaasuvirran ollessa kyseessä, siten että materiaalin kehittäminen tapahtuu kastamalla mainittuun nesteeseen. Kaikissa näissä tapauksissa voi olla hyödyllistä reaktion nopeuttamiseksi ja materiaalin kuivaamiseksi kuumentaa sitä kevyesti lämpötilaan, joka on yli 40°C, mutta alempi kuin lämpötila, jossa fenoli vapautuu (fenyyliuretaanin terminen hajoaminen).

Keksinnön erikoisen tärkeä sovellutus on diatsotypia kaikissa muodoissaan, tapahtukoon kehittäminen termisesti, puolikostealla menetelmällä tai kaasumenetelmällä ammoniakkin avulla. Keksintö tuo erittäin huomattavan parannuksen diatsotypiassa käytettäviin materiaaleihin, jotka asiantuntijat tuntevat hyvin: kun fenoli on suojattuna isosyanaatin avulla fenyyliuretaanin muodossa, ei ole minkäänlaista yhdisteiden ennakolta reagoimisen riskiä ja materiaalia voidaan varastoida miten kauan tahansa ilman, että fenolia ilmestyisi pienintäkään määrää kerroksen päälle. Täten voidaan vähentää huomattavasti stabiloimiseen tavallisesti käytettävien lisäaineiden määrää kerroksissa. Kun kyseessä on diatsotypia, ei ole tarpeen käyttää sitovaa ainetta yhdistämään diatsoyhdiste ja fenyyliuretaani. Diatsoyhdisteen ja kopuloivan aineen (eli fenyyliuretaanin) painosuhteet voivat vaihdella välillä 0,3-3. Kaikissa tapauksissa voivat käytetyt kehitykseen tarvittavat nesteet olla puhtaita tai liuoksissa.

Keksintö käy helpommin ymmärrettäväksi seuraavien toteutusesimerkkien avulla, joita ei ole annettu rajoittavassa mielessä:

Esimerkki 1

Sekoittajalla, pystyjäähdyttäjällä ja tiputussuppilolla varustettuun kolmikaulakolviin pannaan 8 g 2,3-dihydroksi-naftaleenia, 100 g kuivaa metyylietyyliketonia (MEK) ja joitakin pisaroita trietyyliaminiä.

Lisätään pisara pisaralta tiputussuppilon kautta sekoittaen 12 g fenyyli-isosyanaattia. Kuumennetaan hieman; muodostuu valkeaa sakkaa, joka suodatetaan, pestään MEK:n avulla ja kuivataan. Tämä sakka on naftyyli-difenyyliuretaania.

Alustapaperille, joka on päällystetty erottavalla liuotinkerroksella pannaan seuraava seos:

- 1 g naftyyli-difenyyliuretaania,
- 10 g AXRH-hartsin (Rhone Poulenc firman vinyylikopolymeeriä) 10-prosenttista liuosta tetrahydrofuraanissa.

Tämä seos kuivataan lämpötilassa 50°C.

Valmistetaan lisäksi jauhatinlaitteessa seuraava seos:

- 0,4 g 1-isopropyyli-3,3'-dimetyyli-6-nitro-8-metoksi-spiro (2H-1-bentsopyraani-2,2'-indoliinia)
- 10 g Rhodoviol 4/125 P:n 10-prosenttista vesiliuosta (Rhone Poulenc firman polyvinyylialkoholia).

Meyer'in lastan avulla pannaan seosta edellä mainitun kerroksen päälle ja kuivataan se 70°C:ssa.

150°C:een kuumennetulla terällä saadaan sinisenmusta jälki vaalealle pohjalle.

Esimerkki 2

Tehdään kuten esimerkissä 1, mutta korvataan 2,3-dihydroksinaftaleeni samalla määrällä 4,4'-isopropylideeni-difenolia (bisfenoli A) ja fenyyli-isosyanaatti stökiometrisellä ekvivalentilla toluyleenin-2,4-di-isosyanaattia (TDI).

Dispergoidaan jauhatinlaitteessa:

- 20 g bisfenolia, joka on salvattu TDI:n avulla
- 100 g Rhodoviol 4/20 (Rhone Poulenc firman polyvinyylialkoholia) 10-prosenttisena vesiliuoksena
- 2 g kristallivioletti laktonia
- 3 g sinkkioksidia
- 10 g etyleeniglykolia.

Tätä seosta pannaan alustalle 5 g/m² käyttäen Meyer'in lastaa ja kuivataan se. 150°C:een lämmitetty kärki saa aikaan sinisen jäljen vaalealle pohjalle.

Esimerkki 3

Työskennellään kuten edellä olevissa esimerkeissä ja lisätään yhtä molekyyliä kohti pyrogallolia 3 molekyyliä fenyyli-isosyanaattia. Suojattu pyrogalloli saostuu, otetaan talteen ja kuivataan.

Kuulilla varustetussa jauhatinlaitteessa dispergoidaan voimakkaasti:

- 5 g ferristearaattia
- 3 g pyrogallolia, joka on salvattu
- 20 g Rhovinal B 10 (Rhone Poulenc firman polyvinyylibutyyraalia) 10-prosenttisena isopropanoliliuoksena
- 10 g 1,4-butaanidolia.

Kun sitä on sivelty paperille niin 120°C :een kuumennettu terminen kärki muodostaa ruskeita jälkiä valkealle alustalle.

Esimerkki 4

Valmistetaan seuraava seos:

- naftyyli-difenyylimiuretaania	2,5 g
- 4-diatso-2,5-dibutoksifenyyli-morfoliini-kloorisinkaattia	3 g
- sitruunahappoa	1,5 g
- vettä	175 cm^3
- metyylietyyliketonia	175 cm^3

Tätä liuosta pannaan paperin päälle 2 g/m^2 ja kuivataan.

Valotetaan ultraviolettisäteillä läpinäkyvän positiivisen alkuperäistekstin alla ja kuumennetaan sitten 140°C :ssa 20 sek ajan ja saadaan positiivinen sininen kuva alkuperäistekstistä.

Esimerkki 5

Valmistetaan seuraava seos:

- naftyylidifenyylimiuretaania	10 g
- 4-diatso-2,5-dibutoksifenyyli-morfoliinia	20 g
- sitruunahappoa	10 g
- etyleeniglykolia	10 ml
- metyylietyyliketonia	1 litra

Tätä seosta sivellään sitten paperiselle alustalle $20 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$, ja kuivataan.

Valotetaan positiivin alla ja erilaiset näytteet kehitetään käyttäen jotakin seuraavista liuoksista ja rullakehitintä, joka on "puolikostea" konetyyppejä:

- 10-painoprosenttista soodan vesiliuosta
- 20-prosenttista etanoliamiinin vesiliuosta
- 80-prosenttista trietanoliamiinin vesiliuosta
- 5-prosenttista trietyleenidiamiinin vesiliuosta.

Jokaisessa neljässä tapauksessa saadaan laadultaan erinomainen sininen kuva.

Esimerkki 6

Käytetään samaa materiaalia, jota on saatu esimerkissä 5. Valotetaan positiivin alla ja kehitetään ammoniakkihöyryjen kontaktin avulla diatsokoneella ja saadaan tälläkin tavoin laadultaan erinomainen kopio.

Esimerkki 7

Valmistetaan seuraavaa seosta:

- p-dietyyliaminobentseeni-diatsonium-boorifluoridia	10 g
- pyrogallolia, joka on suojattu tolueeni-di-isosyanaatin avulla	10 g
- sitruunahappoa	5 g
- etanolia	500 ml
- tioureaa	5 g

Sivellään paperialustalle, valotetaan positiivin läpi ja kehitetään kopio jonkin seuraavan nesteen avulla:

- 1 N ammoniakkiiliuosta
- puhdasta piperidiiniä
- N-metyyli-morfoliinia, puhdasta

Saadaan erinomainen, väriltään ruskea kuva ympäristön lämpötilassa. Materiaalin kuivaamista varten sitä voidaan lämmittää ilman että kopion laatu paranisi.

Esimerkki 8

Käytetään esimerkin 7 materiaalia ja sivellään sillä paperialusta samalla tavoin ja valotetaan positiivin lävitse. Kehitetään 20-prosenttisella ammoniumbikarbonaatin vesiliuoksella, kuivataan alusta lämpötilassa, joka on 50°C tai sen yli ja saadaan laadullisesti erinomainen kopio.

Esimerkki 9

Esimerkin 1 seokseen lisätään 0,05 g dilauryyli-dibutyylimetallia. Sivellään sitä paperiselle alustalle ja saadaan samanlainen värillinen jälki, mutta lämpötilassa 120°C.

Esimerkki 10

Esimerkin 2 seokseen lisätään 1 g lyijyoktoaattia. Saadaan yhtä voimakas värillinen jälki kuin esimerkissä 2 lämpötilassa 140°C.

Esimerkki 11

Esimerkissä 3 selostetun materiaalin päälle sivellään päällyskerros, joka sisältää:

- Rhodoviol 4-125 (Rhone Poulenc firman polyvinyylialkoholissa) 5 g
- 10 % vedessä
- trietyleni-diamiinia 0,5 g

Saadaan tummanruskea jälki, joka on yhtä intensiivinen väriltään kuin esimerkissä 3, käyttämällä termistä kärkeä, jonka lämpötila on 100°C.

Esimerkki 12

Esimerkin 4 materiaalin päälle pannaan päällyskerrokseksi 5-prosentista ammoniumkarbonaattiliuosta polyvinyylialkoholissa.

Kun on valotettu alkuperäisen läpinäkyvän tekstin alla, materiaali kehitetään lämpötilassa 120°C ja saadaan sinisen värinen jälki.

Esimerkki 13

Otetaan esimerkissä 4 selostettua materiaalia. Sen selkäpuolelle pannaan seuraavaa dispersiota 10 g/m²:

- jauhettua booraksia 5 g
- jauhettua ammonium-fluorisilikaattia 15 g
- Rhodopas H (Rhone Poulenc firman polyvinyyliasetaattia) 5 g
- tolueenia 30 ml

Valotus tapahtuu ultraviolettisäteillä läpinäkyvän alkuperäistekstin läpi, sen jälkeen kuumennetaan 110°C:ssa noin 10 sek. Originaalista saadaan positiivinen sininen kuva.

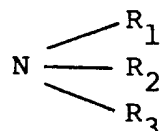
Edellä olevia esimerkkejä ei ole annettu rajoittavassa mielessä, vaan ainoastaan keksinnön havainnollistamiseksi ja asiantuntijat voivat laajentaa sen sovellutuksia: keksintö nimittäin soveltuu kaikkeen termiseen rekisteröintiin ja valokopiointiin, joissa käytetään fenoleja, kun halutaan synnyttää niitä in situ vapauttamalla ne fenyyliuretaanista, jota on keksinnön mukaisessa herkässä kerroksessa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä rekisteröintiä tai kopiointia varten alkuperän valotuksen jälkeen materiaalille, joka käsittää alustan, joka on päällystetty valo- tai lämpöherkällä kerroksella, joka sisältää kromogeenistä yhdistettä, joka kykenee reagoimaan fenolin kanssa muodostaen värin, t u n n e t t u siitä, että herkkä kerros sisältää myös fenyyliuretaania, joka in situ kykenee muodostamaan fenolin, ja että väri saadaan aikaan lisäämällä lämpöenergiaa, joka hajottaa fenyyliuretaanin muodostamaan fenolin, joka reagoi kromogeenisen yhdisteen kanssa, tai saattamalla materiaali kosketukseen väliaineen kanssa, joka kykenee hajottamaan fenyyliuretaanin muodostamaan fenolin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että väliaineena käytetään jotakin seuraavista materiaaleista:

- ammoniakkia kaasumaisena tai nestemäisenä,
- emäksiä, kuten natriumhydroksidia, kaliumhydroksidia,
- alifaattisia amiineja, sopivimmin tertiäärisiä alifaattisia amiineja, joilla on yleinen kaava



jossa R_1 , R_2 ja R_3 sisältävät 1-10 hiiliatomia,

- sykloalifaattisia tertiäärisiä polyamiineja, kuten heksametyleenitetra-amiinia, trietyleenidiamiinia,
- hydroksyloituja amiineja tai aminoalkoholeja, kuten mono-, di- tai tri-etanoliamiinia, 2-amino-1-butanolia, tri(hydroksimetyyli)aminometaania jne.
- orgaanisia tai epäorgaanisia ammoniumsuoloja, kuten karbonaatteja, vetykarbonaatteja, formiaatteja, oksalaatteja, bentsoaatteja,
- morfoliini johdannaisia, kuten morfoliinia, N-metyyli-morfoliinia, 2,6-dimetyyli-morfoliinia, N-amino-etyyli-morfoliinia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, jossa väri saadaan aikaan saattamalla materiaali kosketukseen väliaineen kanssa, joka kykenee hajottamaan fenyyliuretaanin muodostaen fenolin, t u n n e t t u siitä, että käsittelyn jälkeen materiaali lämmitetään lämpötilaan, joka on yli 40°C ja alle fenyyliuretaanin termisen hajoamislämpötilan.

4. Valo- tai lämpöherkkä koostumus käytettäväksi jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukaisessa menetelmässä ja joka sisältää vähintään yhtä kromogeenistä yhdistettä, joka kykenee reagoimaan fenolin kanssa muodostaen värin, sekä fenyyliuretaania, joka kykenee muodostamaan fenolin, t u n n e t t u siitä, että fenyyliuretaani on johdettu isosyanaatista, joka sisältää vähintään 6 hiiliatomia.

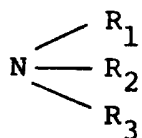
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että isosyanaatti on aromaattinen isosyanaatti.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen koostumus, joka on lämpöherkkä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää alifaattista alkoholia ja/tai hydroksyloitua polyeetteriä ja/tai hydroksyloitua polyesteriä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää katalysaattoria fenyyliuretaaniyhdisteen hajoamislämpötilan alentamiseksi.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että hajottamiskatalysaattorina on jokin seuraavista aineista:

- ammoniakki,
- emäkset, kuten natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi,
- alifaattiset amiinit, sopivimmin tertiääriset alifaattiset amiinit, joilla on yleinen kaava



jossa R_1 , R_2 ja R_3 sisältävät 1-10 hiiliatomia,

- tertiääriset sykloalifaattiset polyamiinit, kuten heksametyleenitetra-amiini, trietyleenidiamiini,
- hydroksyloidut amiinit tai amiinialkoholit, kuten mono-, di- tai trietanoliamiini, 2-amino-1-butanoli, tri(hydroksimetyyli)aminometaani,
- orgaaniset tai epäorgaaniset ammoniumsuolat, kuten karbonaatit, vetykarbonaatit, formiaatit, oksalaatit, bentsoaatit,
- morfoliini johdannaiset, kuten morfoliini, N-metyyli-morfoliini, 2,6-dimetyyli-morfoliini, N-amino-etyyli-morfoliini,

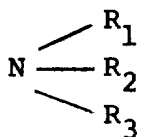
- orgaanisten happojen metallisuolat, joissa käyttökelpoisena metallina on etenkin tina, kalsium, lyijy, sinkki, alumiini ja orgaaninen happo sisältää 3-18 hiiliatomia, sopivimmin 5-10 hiiliatomia,
- tinaorgaaniset suolat,
- tuotteet tai tuoteyhdistelmät, jotka lämmössä muodostavat ammoniakkia, etenkin karbamidi, tiokarbamidi ja niiden johdannaiset, lämmössä hajotettavat ammoniumsuolat, kuten ammoniumkarbonaatti, ammoniumbentsoaatti, ja
- tuotteiden yhdistelmät, jotka reagoimalla lämmössä muodostavat ammoniakkia.

Patentkrav

1. Förfarande för registrering eller reproduktion efter exponering för ett original på ett material, innefattande ett underlag som är belagt med ett för ljus eller värme känsligt skikt, vilket innehåller en kromogen förening som kan reagera med en fenol under bildning av en färgning, k ä n n e t e c k n a t därav, att det känsliga skiktet även innehåller en fenyluretan som in situ kan bilda en fenol och att färgningen åstadkommes genom tillförsel av värmeenergi som sönderdelar fenyluretanen under bildning av en fenol som reagerar med den kromogena föreningen, eller genom att materialet bringas i kontakt med ett fluidum som kan sönderdela fenyluretanen under bildning av en fenol.

2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fluidet utgöres av något av följande material:

- ammoniak i gasform eller vätskeform,
- baser, såsom natriumhydroxid, kaliumhydroxid,
- alifatiska aminer, företrädesvis tertiära alifatiska aminer med den allmänna formeln



vari R_1 , R_2 och R_3 innehåller 1-10 kolatomer,

- cykloalifatiska tertiära polyaminer, såsom hexametylen-tetramin, trietylendiamin,
- hydroxylerade aminer eller aminoalkoholer, såsom mono-, di- eller trietanolin, 2-amino-1-butanol, tri(hydroximetyl)-aminometan, etc.

- organiska eller oorganiska ammoniumsalter, såsom karbonater, vätekarbonater, formiater, oxalater, bensoater,
- morfolinderivat, såsom morfolin, N-metyl-morfolin, 2,6-dimetylmorfolin, N-amino-etylmorfolin.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, varvid färgen åstadkommes genom att bringa materialet i kontakt med ett medium, som förmår sönderdela fenyluretanen under bildande av en fenol, k ä n n e t e c k n a t av att efter behandlingen värmes materialet till en temperatur över 40°C och under fenyluretanens termiska sönderdelningstemperatur.

4. För ljus eller värme känslig komposition för användning i förfarandet enligt något av krav 1-3, och innehållande minst en kromogen förening som kan reagera med en fenol under bildning av en färgning, samt en fenyluretan som kan bilda en fenol, k ä n n e t e c k n a d därav, att fenyluretanen är avledd från ett isocyanat som innehåller minst 6 kolatomer.

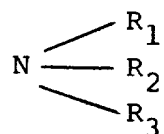
5. Komposition enligt krav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att isocyanatet utgöres av ett aromatiskt isocyanat.

6. Komposition enligt krav 4 eller 5, utgörande en värmekänslig komposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en alifatisk alkohol och/eller en hydroxylerad polyeter och/eller en hydroxylerad polyester.

7. Komposition enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller en katalysator för sänkning av sönderdelningstemperaturen hos fenyluretanföreningen.

8. Komposition enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att sönderdelningskatalysatorn utgöres av något av följande material:

- ammoniak,
 - baser, såsom natriumhydroxid, kaliumhydroxid,
 - alifatiska aminer, företrädesvis tertiära alifatiska aminer
- med den allmänna formeln



- vari R_1 , R_2 och R_3 innehåller 1-10 kolatomer,
- tertiära cykloalifatiska polyaminer, såsom hexametylen-tetramin, trietylendiamin,
 - hydroxylerade aminer eller aminoalkoholer, såsom mono-, di- eller trietanolamin, 2-amino-1-butanol, tri(hydroximetyl)-aminometan,
 - organiska eller oorganiska ammoniumsalter, såsom karbonater-, vätekarbonater, formiater, oxalater, bensoater,
 - morfolinderivat, såsom morfolin, N-metyl-morfolin, 2,6-dimetylmorfolin, N-amino-etylmorfolin,
 - metallsalter av organiska syror, vari de användbara metallerna speciellt utgöres av tenn, kalcium, bly, zink, aluminium och den organiska syran innehåller 3-18 kolatomer, företrädesvis då 5-10 kolatomer,
 - tennorganiska salter,
 - produkter eller produktkombinationer som i värme bildar ammoniak, speciellt då karbamid, tiokarbamid och deras derivat i värme sönderdelningsbara ammoniumsalter, såsom ammoniumkarbonat, ammoniumbensoat,
 - och kombinationer av produkter, vilka genom reaktion i värme bildar ammoniak.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 397 010 (G 03 C 1/54).
USA(US) 3 542 775 (C 07 d 27/28).