

# 漿紙技術雜誌

第七卷 第二期

2003 / 6

## 目 錄

---

### **總論**

- 蘇裕昌 感壓複寫紙-非碳複寫紙.....1
- 彭元興 蔡守昌 防油紙（一）：氟素防油劑應用理論及檢測.....19  
江哲明 王益真

### **技術論文**

- Shashank Bharati 著 新的溴化學技術在揮發性脂肪酸(VFA)、過氧化氫酶(Catalase)控制及微  
孫紹坤 譯 生物菌泥(Biofilm) 的去除 .....35

### **技術新知**

- Thomas Granfeldt and Vesa Suhonen 著、王益真 編譯  
漂白闊葉樹化學熱磨漿 .....43

# Journal of Pulp and Paper Technology

Volume 7, No.2

2003 / 6

## Table of Contents

---

### **Review Articles**

- Yu-Chang Su            Pressure-sensitive Copying Paper---The Non-carbon Copying paper ..... 1
- Yuan-Shing Perng, Louise Tsai, TM Chiang, and Eugene I. Wang  
Greaseproof Paper I. Theory and Analyses of Fluorinated Greaseproof Agents in  
Application..... 19

### **Technical Articles**

- Shashank Bharati, Translator : Max Sun  
New Bromine Chemistry For Effective VFA Control, Catalase Control and Biofilm  
Elimination ..... 35

### **New Developments**

- Thomas Granfeldt and Vesa Suhonen, Translator : Eugene I. Wang  
The basics of hardwood BCTMP by Granfeldt T. .... 43

# 感壓複寫紙-非碳複寫紙

蘇裕昌\*

## Pressure-sensitive Copying Paper--- The Non-carbon Copying paper

Yu-Chang Su\*

### Summary

Pressure-sensitive copying paper is a kind of copying paper containing no carbon. The paper contains microcapsules of leuco-dye and lipophilic solvent in the upper and/or middle layers. The dye is released when written or tried on and seeps down to react with the acidic color rendering chemicals in the middle or bottom layers, thus provides duplicates of the original. In single-ply copying paper, both the dye and the color rendering chemical are microencapsulated and will mix to show color when both burst under pressure. The mechanism and techniques of encapsulation, as well as the chemicals in use are described in detail.

### 一、緒言

感壓複寫紙是不含碳素等有色色素的複寫紙，其構成如圖 1，是由含有發色劑隱性(染料)及溶解油的微膠囊塗佈在上紙及中紙的裡面(背面)構成。微膠囊中的染料在以鉛筆或打字機加壓壓力壓破後，轉移到下層與塗佈在中紙或下紙上的酸性顯色劑反應而發色而得到複寫的目的。另外尚有在單張紙就可達到發色的自感型感壓複寫紙，即在紙張表面上順次塗佈以微膠囊及顯色劑(佐野,1987) (長

谷川, 1991)。感壓複寫紙在 1954 年由美國 NCR 公司開發成功，對事務的合理化有很大助力。目前除了做為複寫用途外尚應用在多聯帳票，估價單等用途，近幾年由於電腦普及，需求有稍減，目前各生產商或研究單位對新的用途，如光學讀取用，NIP 用(non impact printing)用，高堅牢度等特殊商品已極力開發中。本論文介紹感壓複寫紙的各主要素材，微膠囊、發色劑及顯色劑等。

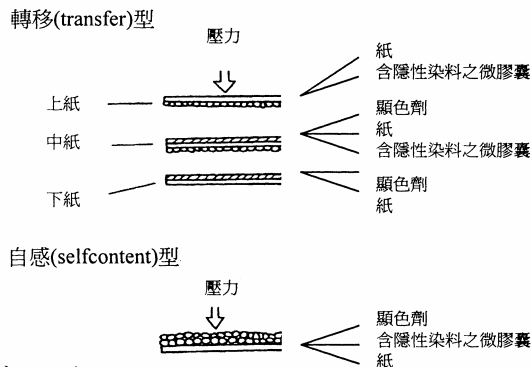


圖 1. 感壓複寫紙的構造 (外山, 1995)

## 二、感壓複寫紙的構造及發色反應

感壓複寫紙的構造及發色反應如圖 2，所顯示的構造即由上層紙及中層紙的裏(底)面塗佈以微膠囊，微膠囊內部包有溶於非揮發油的隱性染料 (Leucodye)。在應用時由筆或打字機施壓將微膠囊破壞後由微膠囊所流出的溶於非揮發性油的染料與中層紙及或下層紙的紙上所塗佈的顯色劑反應而呈發色的現象。(佐野,1993) (White ,1998)。促成無碳複寫紙商品化的主要關鍵可說是微膠囊的生產技術的發明，NCR 公司開發以明膠(Gelatin)為壁材的微膠囊(US Patent,1954)，隨後以三聚氰胺(Melamine)樹脂，聚脲 (polyurethane)樹脂等合成樹脂為殼材的微膠囊陸續被開發成功，性能則有更進一步的改善，目前世界上約有 50%採用三聚氰胺樹脂，30%為明

膠，約有 20%為其他樹脂。做為微膠囊殼材的材料。

最早與微膠囊中的隱性染料反應發色的酸性顯色劑為白土(Attpulgite clay)及酸性白土，漸漸因發色品質之因素而開發採用有機系的線狀酚醛 (Novolak) 樹脂或水楊酸衍生物等。目前世界採用的顯色劑活性白土有 30%，酸樹脂約 45%，水楊酸衍生物約 20%的比例。最典型的無碳複寫紙的發色機制為結晶紫內酯 CVL : (Crystal Violet Lactone) 與酸性顯色劑的發色反應顯示如圖 3。CVL 與顯色劑進行接觸反應則導致分子內電子的移動，逐而內酯(Lactone)環開裂形成離子的共振 ( $\pi$  電子共軛的增加) 的構造，可在視區內產生光吸收而產生發色的現象。(清源,1988)

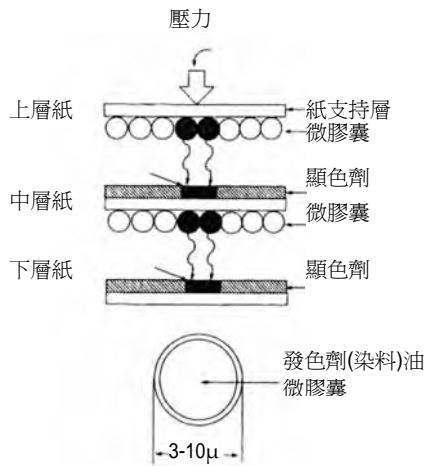


圖 2. 感壓複寫紙的構成(佐野, 1993)

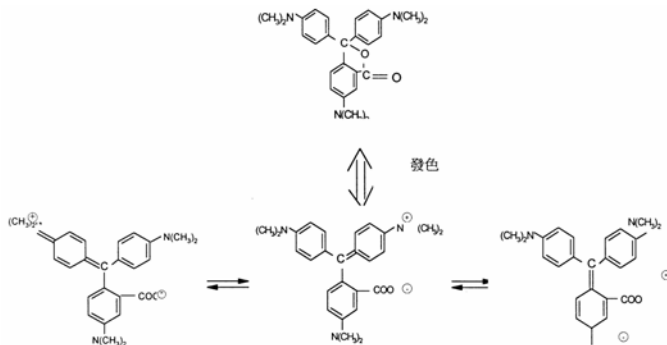


圖 3 感壓複寫紙(CVL)的發色機制(清源,1988) (佐野與高島,1992)

### 三、感壓複寫紙用之微膠囊

#### (一)、感壓複寫紙用之微膠囊的功能

微膠囊的主要功能是(1)將溶解於非揮發性油的染料包在膠囊內。(2)長時間將染料保存膠囊中之成分防止變質。(3)將發色劑(染料)與顯色劑隔離，俟加壓時才使其引起發色反應。

#### (二)、感壓複寫紙用之微膠囊的種類

最早感壓複寫紙用之微膠囊是由 NCR 公司所開發，利用明膠(gelatin)及阿拉伯膠(arabic gum)，採用共堆積(coacervation)的方法進行微膠囊化(NCR, 1954)，這種微膠囊，膠囊壁殼的耐水性低，對芯物質性的保持性略差，因此近年來以分成高分子來做為微膠囊的殼材。合成高分子的微膠囊有 膠囊

殼壁的緻密性高對芯物質的保持能力較高，微膠囊化工程較為簡單，能製備高濃度的微膠囊液，微膠囊的大小及壁厚較容易控制等優點，因而廣泛的被應用。

合成高分子微膠囊可以利用界面聚合法所製成之尿素樹脂微膠囊(polyurea capsule)及由原位(in-situ)聚合法所製成的聚脲樹脂(polyurethane)微膠囊及三聚氰胺(melamine)樹脂微膠囊等。表 1 為世界各國製發感壓紙所採用之微膠囊之殼材。日本四家生產感壓複寫紙的公司均由使用明膠(gelatin)為殼材轉到應用合成高分子微膠囊之壁材，而歐洲仍有數公司維持採用明膠做為微膠囊的殼壁材。(佐野, 1987)

表 1. 世界各國主要製造商所用感壓複寫紙的素材

國名	製造商	上紙		下紙顯色劑
		微膠囊殼材	媒介油	
日本	A	Melamine/HCHO 樹脂	Alkylnaphtalene	Sailcyl acid derivatives Zinc salt
		Gelatin		Sailcyl acid derivatives Zinc salt
	B	polyurea	Alkylnaphtalene	Phenol resin
	C	Melamine/HCHO 樹脂	Diarylalkane	Phenol resin
美國	D	Melamine/HCHO 樹脂	Diarylalkane	Phenol resin
	E	Gelatin	Diarylalkane	Phenol resin
	F	Gelatin	Chlorinated paraffin	Phenol resin
英國	G	Melamine/HCHO 樹脂	Diarylalkane	Phenol resin
	H	Gelatin	Hydrogenated polyphenyl	活性白土
	I	Gelatin	Alkylnaphtalene chlorinated paraffin	活性白土
法國	J	Gelatin	Chlorinated paraffin	活性白土
	K	polyurea	Chlorinated paraffin	活性白土
		Melamine/HCHO 樹脂	Chlorinated paraffin	活性白土
	L		alkylbenzene	
	M	Gelatin	Chlorinated paraffin	Sailcyl acid derivatives Zinc salt
義大利	N	Melamine/HCHO 樹脂	Alkylnaphtalene	Sailcyl acid derivatives Zinc salt
	O	Gelatin	Alkylnaphtalene	活性白土
	P	Gelatin	Alkylnaphtalene chlorinated paraffin	活性白土
		Q	Gelatin	Chlorinated paraffin

(三)、微膠囊化

a.共堆疊法(coacervation)微膠囊化

圖 4 為共堆疊法(coacervation)製備微膠囊的製造流程表。將溶解在非揮發油（媒介油）中之發色劑(染料)，在明膠水溶液乳化分散，調整明膠及阿拉伯膠使其析出在媒介油的周圍沉著。所沉著之固

相冷卻凝化後，再利用甲醛將其殼膜硬化即製備成微膠囊，這類微膠囊在進行共堆積或堆疊（coacervation）之條件或殼膜硬化的條件可調整製備成單核或多核微膠囊（如照片 1 及照片 2）。（佐野,1987）

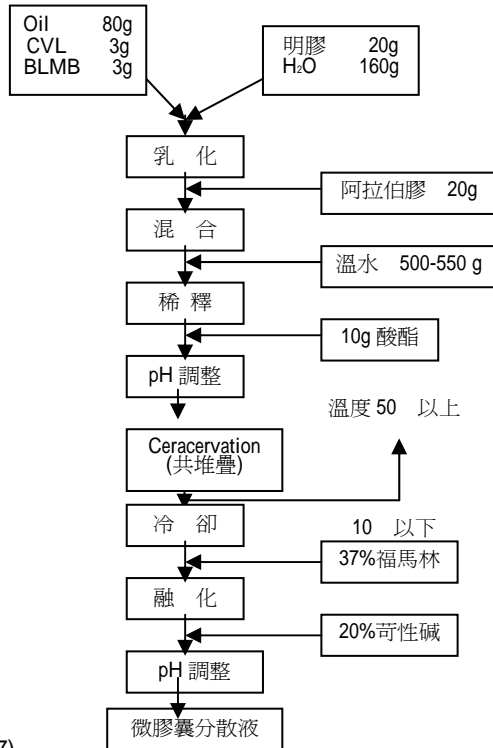
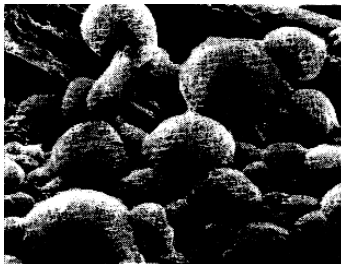
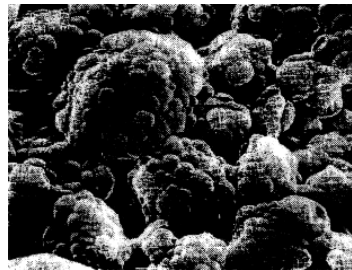


圖 4. 共堆疊法製備微膠囊之製程 (佐野, 1987)



照片 1 共堆疊法--  
明膠單核微膠囊塗佈感壓複寫紙 SEM 照片  
(佐野, 1987)



照片 2 共堆疊法  
明膠複核微膠囊塗佈感壓複寫紙 SEM 照片  
(佐野, 1987)

b. 界面聚合微膠囊

以界面聚合法研製微膠囊，主要是利用油相與水相分散乳化時，水相與油相兩方分別吸收不同之單體（即在分散媒質及分散芯質中加入不同之單體），在兩者之界面即芯物質的表面進行縮合反應而形成微膠囊的殼膜。不同高分子單體所形成之微膠囊壁膜可顯示如照片 3。感壓複寫紙常用的以異氰酸鹽（isocyanate）所研製之聚脲（polyurethane）樹脂，尿素（polyurea）樹脂。

（amine）形成聚脲酯（polyurethane）微膠囊的流程中。製法為將含發色劑的油媒中在保護膠羽溶液中加入以乳化分散後於其中添加多價胺，使油相與水相之界面引起重合反應，生成水油不溶的聚脲（polyurea）殼膜，而形成含發色劑（染料）及媒介油的微膠囊。利用界面重合法在製備上微膠囊之製造流程短，而且能得高濃度的膠囊之優點，但採用的是反應性單體，在單體反應時可能會發色之現象，而阻礙界面聚合反應而無法製備微膠囊。（佐野,1987）

圖 5 為利用多價的異氰酸鹽與多價的胺

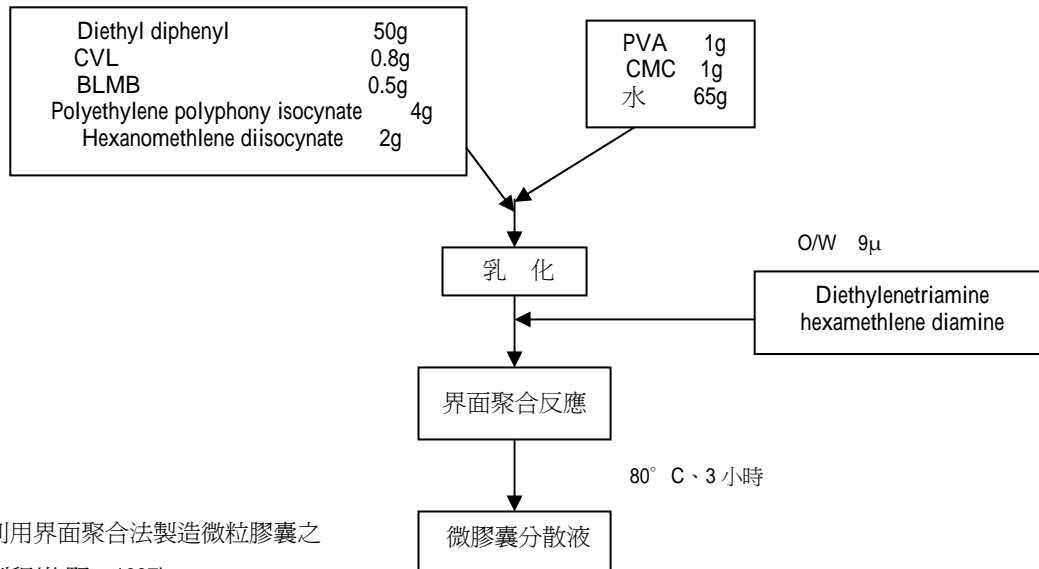
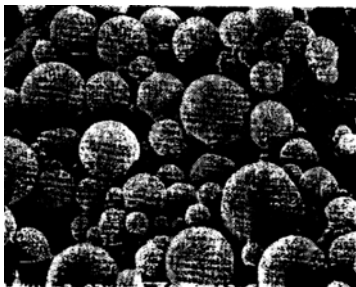


圖 5. 利用界面聚合法製造微粒膠囊之製程(佐野, 1987)



照片 3 界面聚合法  
聚脲樹脂微核微膠囊塗佈感壓複寫紙 SEM 照片  
(佐野, 1987)

c. 原位 (in situ) 聚合法

本法是利用多價的異氰酸鹽製造聚脲酯（polyurethane）及三聚氰胺（melamine）樹脂微膠囊的方法。圖 6 及圖 7 為其製備流程。微膠囊是以部分聚合的三聚氰胺 - 甲醛樹脂在水中，與溶解有發色劑的媒介氣化後，調整 pH 及昇溫，此聚合體沉著堆積在乳化後之油滴上，即可形成膠囊壁。聚脲酯微膠囊之製備是以多價的異氰酸鹽與聚脲（polyhydroxy）化合物兩者同時溶解於油相中後加

入膠羽保護劑後，在水中進行乳化分散，並昇溫促使聚合反應進行而形成微膠囊的殼壁膜( 照片 4 及 5)。

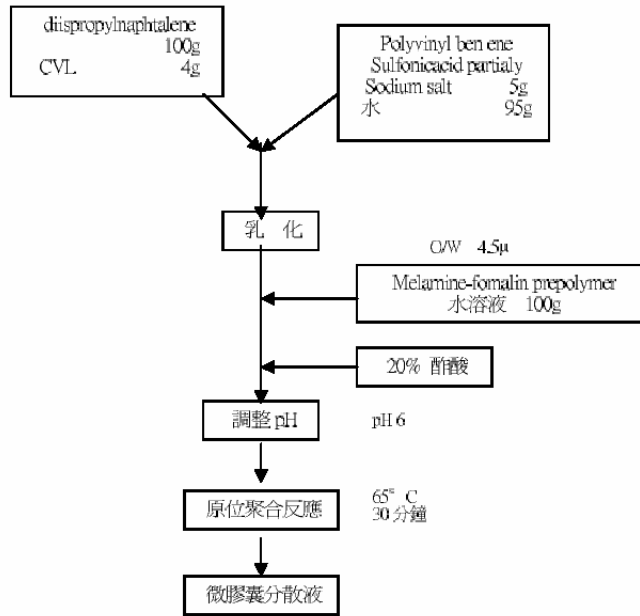


圖 6. 利用原位聚合法製造三聚氰胺-甲醛(melamine-formalin)樹脂之微膠囊化工程 (佐野, 1987)

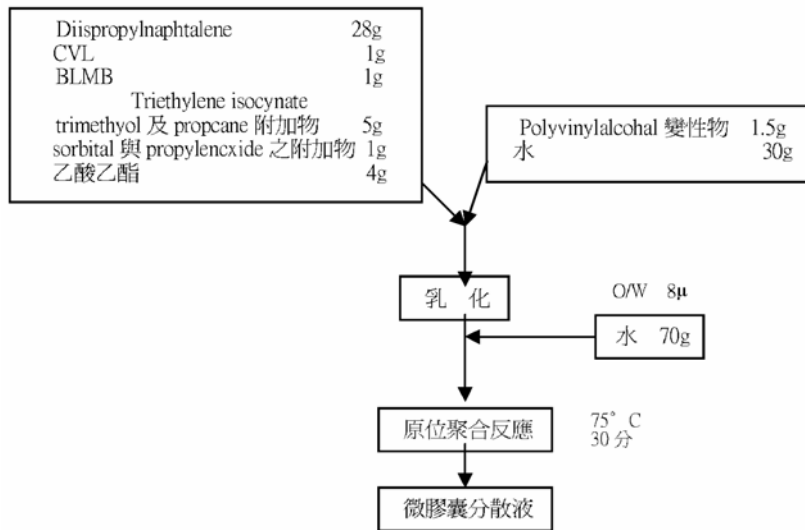
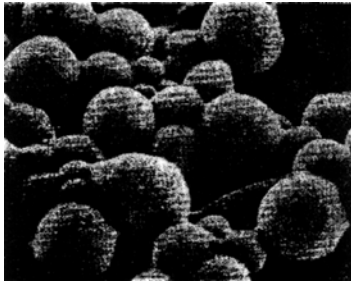


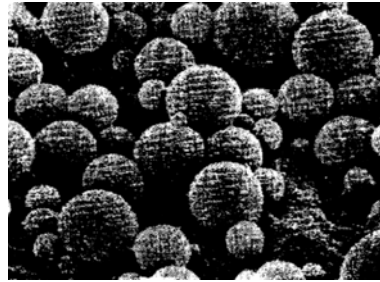
圖 7. 利用原位聚合法製造聚脲素脂(polyurethane)微膠囊之製程(佐野, 1987)



感壓複寫紙-非碳複寫紙



照片 4 同位聚合  
聚脲樹脂微核微膠囊塗佈感壓複寫紙 SEM 照片  
(佐野, 1987)



照片 5 同位聚合  
三聚氰胺-甲醛樹脂微膠囊塗佈感壓複寫紙 SEM 照片  
(佐野, 1987)

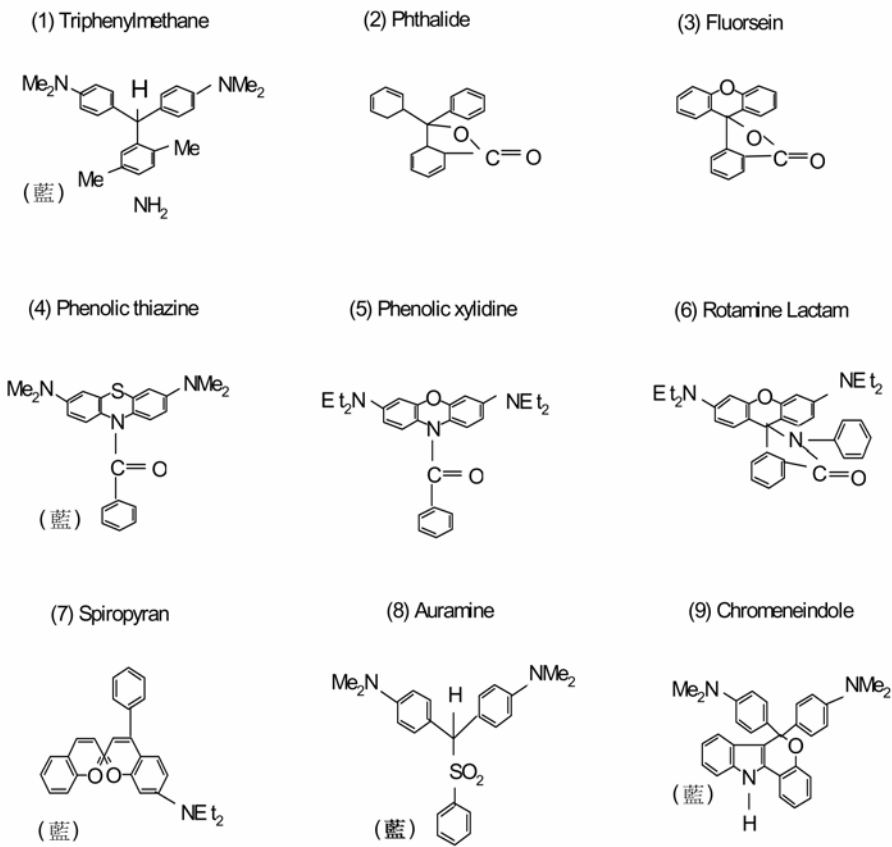


圖 8. 各種隱性染料的種類及構造 (清源, 1988)

#### 四、感壓複寫紙用素材

##### (一)、隱性染料 (Leuco Dye)

隱性染料的種類很多，感壓紙用發色劑的要求特性有(1)無色或白色，(2)能與顯色劑迅速起反應而呈深色，(3)發色後對光空氣等非常安定，(4)低廉且能量產。代表性的隱性染料為三苯基甲烷 (Triphenyl methane) 類化合物，感壓記錄紙最早採用的染料主要的為苯酞 (Phthalide) 類，(此類可再細分為三苯基甲烷類(triphenyl methane)、Aza 類、引哚(Indole)類等)，日本經年的開發而達到實用的有酚性二甲代苯胺 (phenolicxylidine) 及 fluorsein 類，除此之外尚有酚性硫氮雜苯 (phenolthiazine) 類或若丹明 (鹼性苾香紅)、內酰胺 (rotamine)、螺旋皮

面 (spiropyran) 類、鹼性槐黃 (auramine) 類、引哚色烯 (chromene indole) 等，各種類的代表性化合物簡示於圖 8。上述的隱性染料也可以分為具內酯 (lactone) 環化合物類及不具內酯環化合物類，發色的動力源可分為酸、鹼、氧化、光、壓力等。具內酯類染料與顯色劑反應而使內酯環開裂增加電子共軛，在可視區引起光的吸收而呈發色反應。目前感壓紙用的染料多具內酯類的化合物，比較代表性的染料為苯 (phthalide) 類、fluorsein 類及 Phenolic thiazine 類隱性染料，(圖 9)。但是這種由於內酯開裂所引起的發色反應，很容易受環境的影響而再次閉環，此反應為可逆的反應，因此是否能得到充分安定的發色文字或圖像值得再進一步檢討。

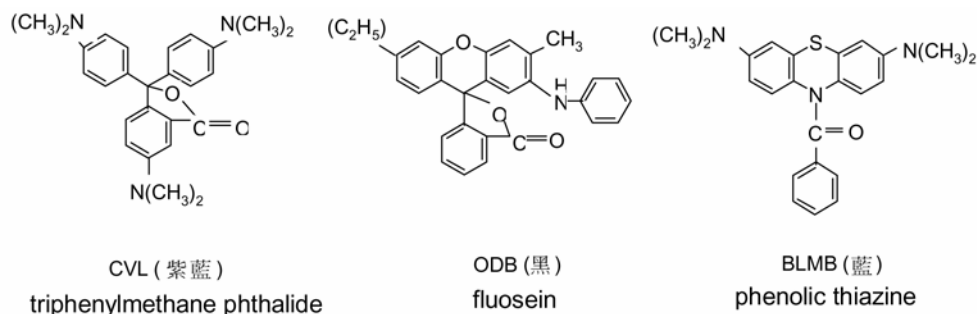


圖 9. 主要的三種隱性染料之構造

##### 1、苯酞(phthalide)類染料

此類染料是由不安定的三苯基甲烷(triphenyl methane)類染料導入分子內的內酯(Lactone)環而提升安定性之染料其代表性隱性染料可顯示如圖 10(清源,1988)。此類染料中結晶紫內酯(Crystal Violet Lactone, CVL)由於置換基的種類、位置及其立體構造之影響可稱之最安定的染料。而且與顯色劑反應發色速度快、色調鮮明、能發成高濃度的藍紫色。另外，又在製備微膠囊時對油媒的溶解性有佳，且有價格上之優勢，因此最常被應用為感壓記錄紙之

染料。

得到涵蓋可視領域的發色，另外尚可以單一化合物而得到黑發色(one dye black)，不僅可得到黑發色而且僅有此類染料可表現出的色相很多，因而不僅被應用在感壓記錄紙而且廣泛地被應用在各種記錄的應用上。此類化合物黑色發色在紫外(UV)吸收光譜中由二個補色位置 450nm 及 590nm 處只有光吸收高峯，二個吸收帶之摩爾光吸收係數約為  $1.5 \times 10^4$ ，如圖 11。

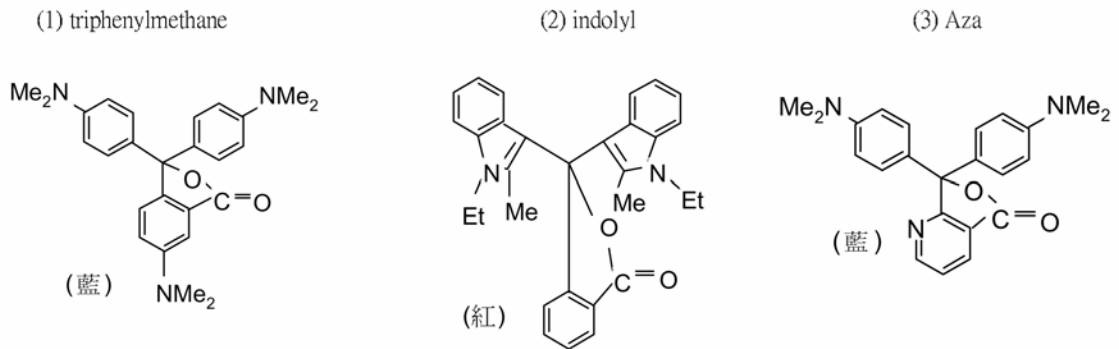


圖 10. 代表性的苯酞(phthalide)類染料(清源,1988)

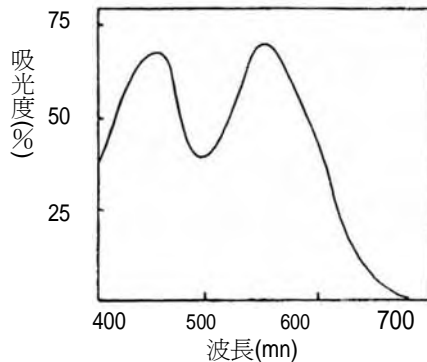


圖 11. Flurorene 類染料的可視光區域之吸收光譜(清源,1988)

### 3、其他的隱性染料

三苯基甲烷類染料一般昇華性高、耐光性、安定性差。phenolic thiazine 或 phenalic xylydine 類染料的發色一般為藍色系，雖耐光性佳但有發色速度慢之問題，但可添加一部份在 CVL 中應用以補救耐光性差的 CVL。auramine 類染料則多為藍色系，不僅昇華性高，安定性差但非常價廉。spiropyran 類染料不僅對酸會發色，對光、熱、壓力也會發色是一種對能源很敏感之染料。chromene indole 類為較新開發的染料，不帶內酯發色速度快發色濃度及耐光性均高。

### 4、目前使用隱性染料之現況

目前市場上所使用之無碳複寫紙約有 80%-85%是發藍色，其餘 15%-20%發黑色，其他顏色則很少應用。發藍色系之隱性染料絕大多數採用結晶紫內酯( crystal violet lactone )，主要原因是 CVL 發色速度快、色調鮮豔，而且可以用合成之方法大量製造為價廉之隱性染料，但本染料耐光性及保存性差，因此針對此點有許多新開發出之藍色系染料如圖 12，可以改善上述之缺點。發黑色用之隱性染料一般具 flurosein 構造，與顯色劑組合也無法發出純黑之色調，必須採用 2-3 種染料配合調配。圖 13 為常用之黑色隱性染料(長谷川,1999)。

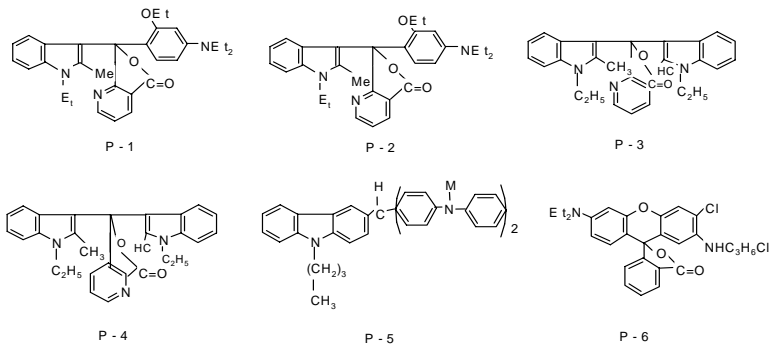


圖 12.常用新開發藍色之隱性染料(長谷川,1991)

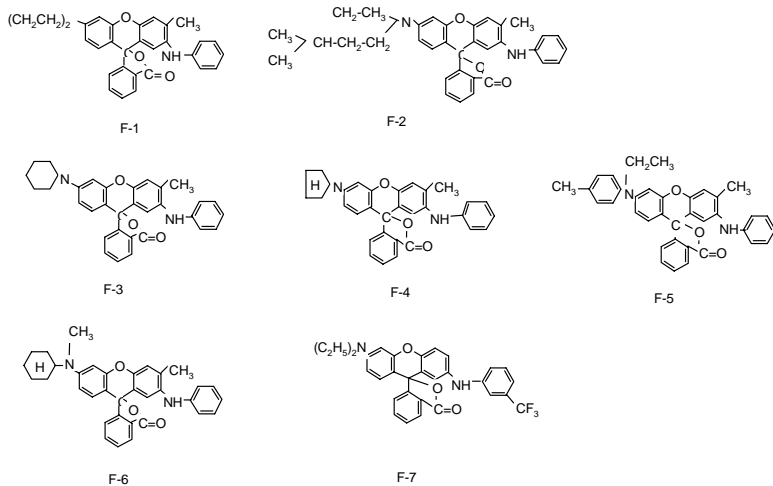


圖 13. 黑色隱性染料 (長谷川, 1991)

5、具紅外線吸收性的隱性染料

一般的隱性染料的發色體不會吸收波長 700nm 以上的光，因此無法符合目前半導體雷射光之需求，現今感壓紙也廣泛地應用在讀碼標籤(bar code label)的印刷上，因此發色體必須能符合半導體雷射光讀碼的需求。圖 14 之 fluorene 類染料雖有光安定性等問題但目前實際被應用在紅外線吸收性染料，這類應用領域之染料開發有待進一步的探討(清源,1988)。

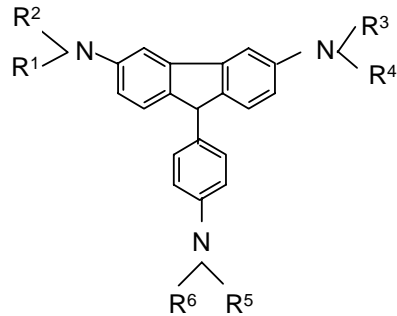


圖 14. 具紅外線吸收性隱性染料

6、新型隱性染料之開發及色濃度保持性之提升

圖 2 中曾對無碳複寫紙的發色機制提出討論，當無色的隱性染料與酸性顯色劑反應時由於染料內酯開環，而形成發色圖像。但是此反應並非不可逆反應，因此在媒介油附著之染料內酯環可能會由於光、熱再產生閉環反應，因而引起圖像的褪色反應。無碳複寫紙使用時之色濃度較含碳素複寫紙常有不足之現象，最近各種的使用上，如託運、銀行、保險、証券等傳票之應用，除了維持無碳複寫紙之優點，並要求其色濃度及色度保存性。圖 15 為因此目的開發而成高安定性之藍色染料，雖然較一般染料

為佳，但是仍無法抵擋長時間的暴露在光下或與溶劑接觸。圖 16 為新開發而成之 trimethine 類隱性染料之發色反應機制。染料與酸性顯色劑反應接觸，釋放出的游離基與染料結合形成陽離子性染料，此發色反應為不可逆性反應，因此所形成的發色畫像較為安定。圖 17 為 trimethine 染料與 CVL 染料的發光性比較。這種染料發色之圖像不僅對光安定而且長時間與 PVAC 塑膠膜接觸也可以維持相當之耐性，也對螢光筆、漿糊、印泥、機械油，顯示相當優良之耐性 ( Takashimaetal ,1993 ) ( 佐野及高島,1992 )。

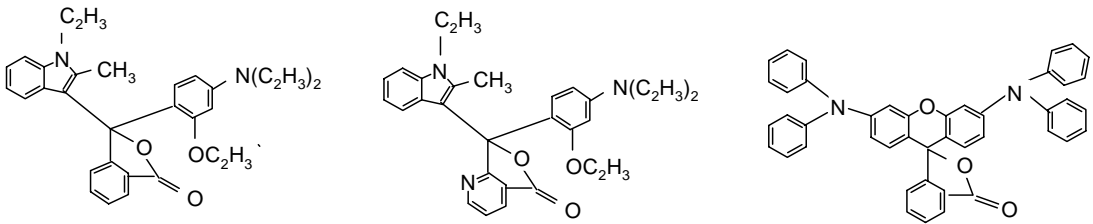


圖 15. 堅牢性高的染料

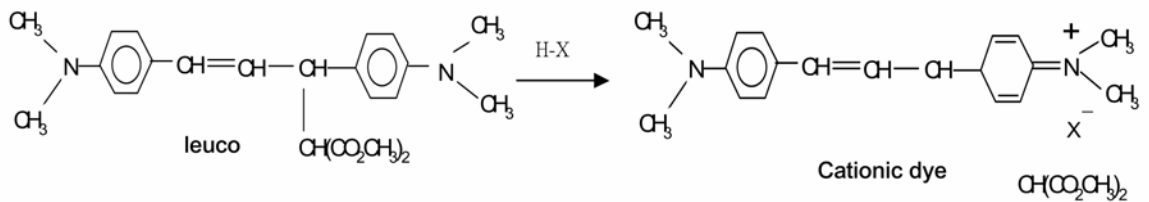
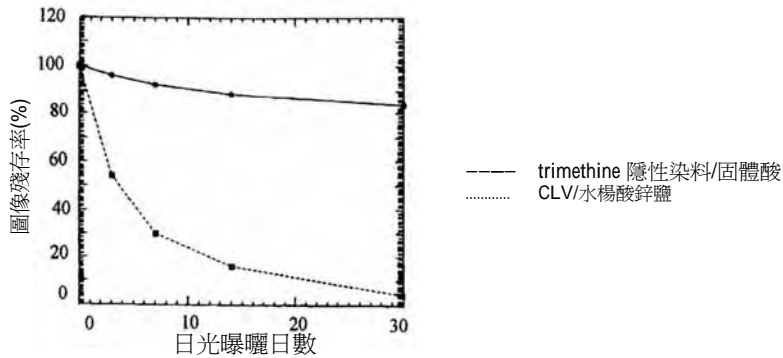


圖 16. Trimethine 類染料的發色結構 (Takashima et al., 1993) (佐野及高島,1992)



$$\text{圖像殘存率} = \frac{\text{曝光後圖像的吸光度}}{\text{試驗前圖像的吸光度}} \times 100(\%)$$

圖 17. Trimethine 類及 CVL 隱性染料的發色圖像的耐光性比較

7、OCR 或條碼讀取用隱性染料

OCR 或條碼讀取時主要是將全波長為 650~900nm 之光將文字或圖像，由反射率的高低檢測而達到判識之目的。由感壓複寫所得之圖像利用

OCR 或條碼讀取時此類圖像會具有在此波長區域之吸收是必須的。圖 18 為具此類波長吸收之發色劑之例，此類染料能在發色像之波長區域有充分之吸收，今後值得進一步開發。(佐野,1993)

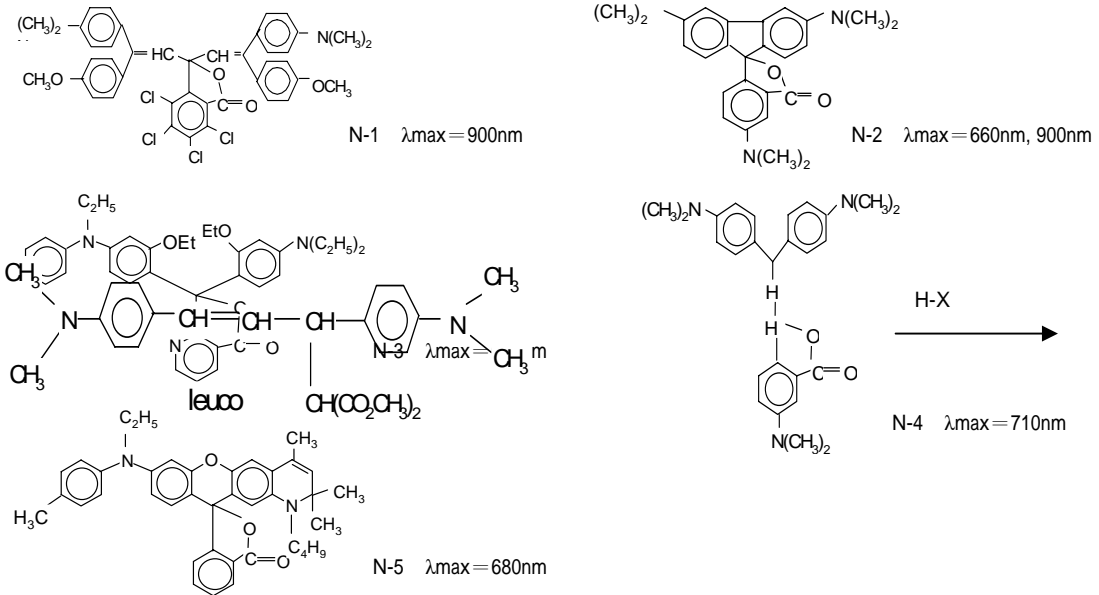


圖 18. 發色後圖像具有波長 650~900nm 波長之吸收隱性染料 (佐野, 1993)  
( $\lambda_{max}$  為以水楊酸鋅鹽發色劑發色像之值)

## 感壓複寫紙-非碳複寫紙

### (二)非揮發性油（媒介油）(Oil)

感壓複寫紙是在加壓的瞬間形成發色反應而得到充分的發色濃度。即染料溶解於非揮發性的油中與顯色劑反應形成發色。在使用前染料溶於非揮發性油中爲了隔離顯色劑而以微膠囊方式添加在紙層中。微膠囊所用之非揮發性油的必要條件是除低環境污染性及不帶臭氣外尚有對隱性染料之溶解性佳，且不影響發色。低粘度，在低溫下其流動性佳且對溫度的依存性低。不揮發性對水不溶。無色或淡色，安定性高。流動性佳。目前微膠囊

常使用的不揮發性油媒爲 Alkylnaphtalene, Diaryl alkane, Alkyl biphenyl, 氯化-paraffin, Alkylbenzene 等如圖 19。此等化合物的沸點一般在 270°C 以上，流動點或凝固點在-20°C 以下，日本因常用有樹脂類的顯色劑，所以所用的媒介油爲 Alkylnaphtalene 類（主成分爲 Diisopropylnaphtalene）與 Diarylalkane（Phenylxylyl ethane）較多(清源，1988)。其中除對上述五種要求條件外尚需對染料溶解速度快之要求因子。圖 20 爲常用發色速度快之媒介油。

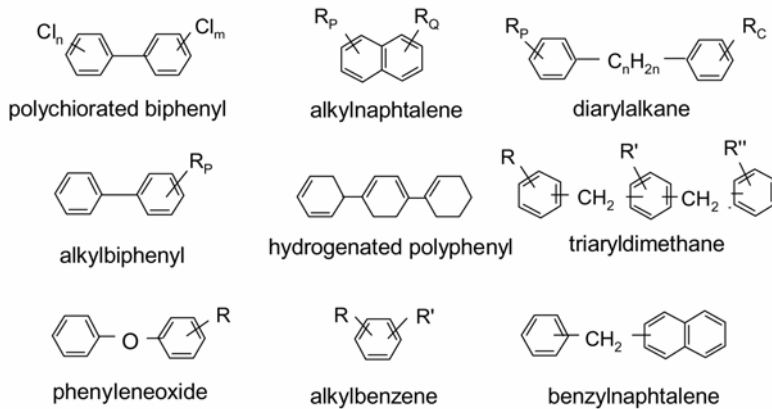


圖 19. 微膠囊用之媒介油 (清源,1988)

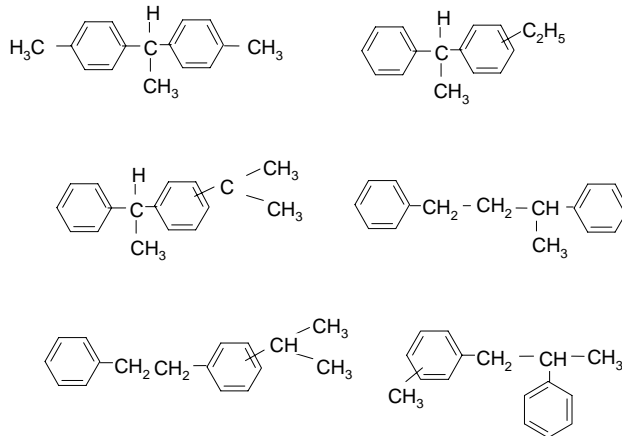


圖 20. 有機顯色劑上發色速度快的媒介油

(三)顯色劑

感壓複寫紙所要求之必要條件有以下各點(1)發色速度快，(2)發色濃度高，(3)發色能力在保存中不會變差，(4)發色後之文字或圖形在保存中不會變色或褪色，(5)保存中不會變黃，(6)保存中不會自然發色等，而顯色劑爲了配合上述需求也有其必要條件如(1)爲白色或淡色，(2)具高顯色能力，(3)容易與隱性染料反應生成安定構造之發色物，(4)爲了提升發色速度必須具與媒油之間有高溶解性。(5)爲對熱光、氧化性氣體、濕度等安定之化合物且不揮發且不昇華性。(6)安全性高(佐野，1987)(德永，1990)。最早使用之顯色劑爲具吸著性能的白土，歐美則常用 Attapulgit 白土，日本則以蒙脫石(Montmorillonite)類粘經酸處理後的

活性白土(圖 21)。這些類顯色劑雖發色速度快，但發色後文字或圖像之安定性差(耐光性，耐藥品性差)，而且在保存中會吸著氣體爲其缺點，因此日本、美國均將顯色劑改用爲有機類顯色劑。有機系顯色劑有酚類衍生物類、酸樹脂類、芳香族羧酸衍生物等實際應用。目前主要有酚樹脂(Phenolic resin)(圖 22)及水楊酸(Salicylic acid)金屬鹽(圖 23)二種，各種顯色劑的性能與酸性白土的性能比較如表 2。目前世界上採用之顯色劑約 50%(美國)採用酚樹脂類，歐洲則常採用活性白土，10%(日本)則採用水楊酸類顯色劑。採用有機類的顯色劑時主要是由於顯色劑溶解於微膠囊的油中與隱性染料反應而達到顯色的目的，較無機類所需之塗佈量低且能在高濃度下作業因此可提高生產性。

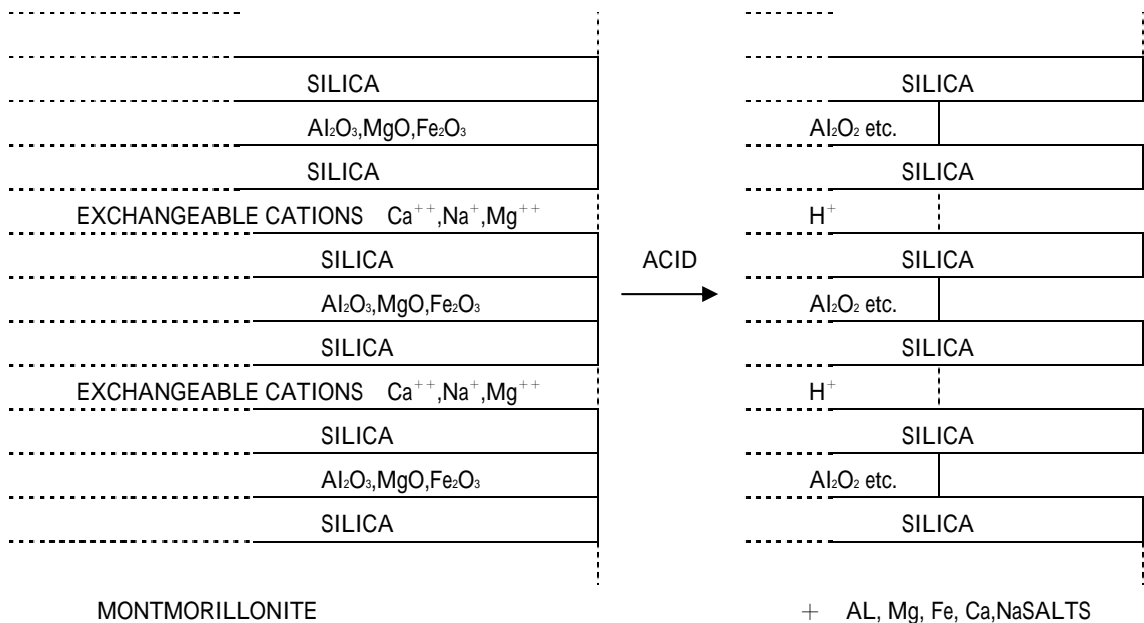


圖 21. 活性白土之酸處理

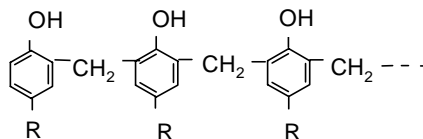


圖 22. 酚-甲醛樹脂顯色劑的構造

R = alkyl, aryl, alkylaryl, halogen 等



## 感壓複寫紙-非碳複寫紙

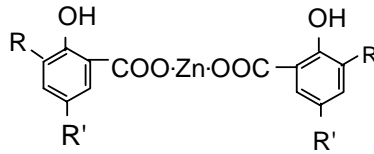


圖 23. 水楊酸衍生物鋅鹽顯色劑的構造

表 2. 顯色劑的性能比較

顯色劑	顯色能	耐光性	耐水性	黃變性
水楊酸類	○	○	○	○
酚樹脂類	○	○	○	×
活性白土	△	△	△	○

### (1) 無機固體酸類

較早期感壓記錄紙時之染料為 CVL (Crystal Violet Lactone)，當時所使用之顯色劑為(Attapulgate)白土，而日本則主要採用酸性白土及活性白土(酸性白土經酸處理)。此類白土全部屬矽酸鹽蒙脫土(Montmorillonite 屬粘土)廣泛的分布在天然中，不僅對油類、染料有高的吸著能，而且發色速度快，顯色能佳，但以此類顯色劑發色劑發色之圖樣之耐光性、耐水性、耐藥品性均不佳，而且可能在保存中會吸附氣體而導致顯色能變差的缺點。

### (2) 酚類樹脂類

此類顯色劑主要為對位烷基苯酚 (Para alkyl phenol)，對位苯基苯酚 (Paraphenyl phenol) 等，酚類化合物與福馬林反應所生成的線型酚膠(novolak)型縮合產物，其構造式如圖 22，此類顯色劑能生成具耐光性、耐水性之發色文字或畫像，但在保存中對光或NO<sub>x</sub>氣體等會有黃變的現象。圖 24 為對苯基酸樹脂因光或氧化所引起之黃變機構，其改良法是利用與其他酚類的共縮合，或配合UV紫外線吸收劑，氧化防止劑的添加但效果並不十分理想。

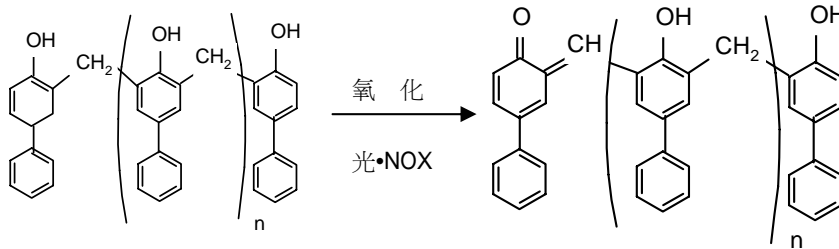


圖 24. 對苯基酚樹脂的黃變機制

### (3) 水楊酸鋅鹽衍生物

本顯色劑是有機類顯色劑最常被應用的代表性化合物。圖 23 為其分子構造，此顯色劑在保存中

不會變色且發色後之文字或圖像具耐光性、耐水性、耐藥品性強。唯發色速度稍慢。水楊酸類顯色劑中之 3,5-di- $\alpha$ -methyl benzyl salicylic 酸鋅鹽(圖 25)

具有保存中不黃變的特性，但缺點為價高且發色文字易因水而消失。其改良方法為以含水楊酸鋅鹽的芳香族碳氫類樹脂替之如 水楊酸 Dialkoxy-p-xylene，或 Trialkylbenzene 共縮合樹脂的鋅鹽，等另外也有應用含有水楊酸樹脂的製種方法如以對 Para 位置換酚化合物與水楊酸及甲醛的反應生成物即 Novolak 金屬鹽的反應法等。表 3 為鋅變性 Paraalkyl phenol 樹脂、含有水楊酸之酚樹脂及對苯基酚樹脂顯色劑的性能比較。

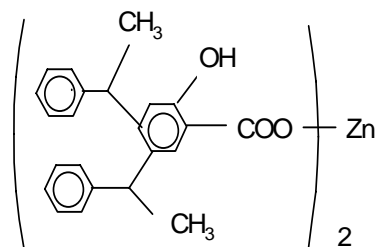


圖 25 3, 5, -di- $\alpha$ -methlbenzyl 水楊酸鋅鹽的構造

表 3. 酚樹脂類顯色劑感壓紙之特性(德永，1990)

		含有水楊酸鋅之酚樹脂	鋅變性 Paraalkyl phenol 樹脂	對苯基酚樹脂
藍色	發色速度	0.63	0.58	0.62
	發色濃度	0.79	0.70	0.70
	日光暴露後濃度	0.77	0.60	0.33
黑色	發色速度	0.59	0.53	0.59
	發色濃度	0.68	0.58	0.64
	日光暴露後濃度	0.68	0.42	0.60
	日光暴露後紅變	無	顯著	無
	日光暴露後黃變	無	無	顯著

### 一、感壓式記錄(複寫)紙的塗佈加工

#### (一) 微膠囊層的塗佈

為了防止外壓破壞微膠囊分散液中的微膠囊，因而在其中添加粒徑較微膠囊大的澱粉粒子做為保護材料(照片 6)，再與粘著劑如乳膠，聚乙烯醇(PVA)等配合在原紙的底面進行水性的塗佈加工。塗佈的方式可以採用氣刀式塗佈，棒式塗佈，簾式塗佈及閘式塗佈等。

#### (二) 顯色層的塗佈

為了改善印刷適性，在顯色劑分散劑中添加如碳酸鈣等無機顏料做為減感劑，之後再配合乳膠、澱粉等粘著劑進行水性的塗佈加工，所用之塗佈設

備以一般之塗佈設備即可，如氣刀式塗佈機，滾輾小粒徑、微膠囊、大粒徑、澱粉粒保護劑式塗佈機，及棒式塗佈機。照片 7 為感壓複寫紙的剖面照片，塗料之厚度約為  $4-6\text{g/m}^2$ ，其塗佈配方通常為企業機密但仍推定如表 4。在以無機顏料即碳酸鈣或高嶺土的添加量為 100 時，加入 15~20 份顯色劑及粘著劑(內田等,1988)。

(三) 自感型之感壓紙則在塗佈微膠囊之塗佈層上，再以氣刀式塗佈塗佈以氣刀式塗佈為常用，但也有混合微膠囊及顯色劑之塗佈液混合進行一次塗佈即可。

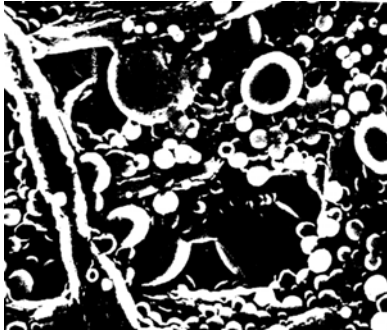


圖 6. 感壓記錄紙上紙之 SEM 照片-

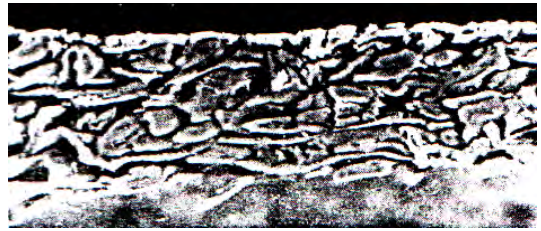


圖 7. 感壓複寫紙下紙之剖面圖

表 4. 各工廠下紙塗料之配方

	無機顏料	顯色劑	粘著劑
A	碳酸鈣	酚膠樹脂	{ SB 乳膠 澱粉 等 PVA
B	碳酸鈣	水楊酸類	
C	高嶺土/碳酸鈣	水楊酸類	
D	高嶺土/碳酸鈣	酚膠樹脂	

## 六、參考文獻

1. 內田明, 石川哲雄, 山崎健一 1988 感壓複寫紙ラテックスバインダー—紙パ技協誌 42 (9) : 810~817。
2. 外山孝治 1995 ノーカーボン紙, 情報産業用紙<sup>7</sup>95 紙業タイムス社編輯及出版。PP.99~117。
3. 矢作政吉 1982 ロハロ染料の傾向とその應用 紙パルプ技術タイムス (9) : 99~107。
4. 佐野正次郎 高島正伸 1992 ノーカーボン紙の畫像堅牢性向 紙パルプ技術タイムス(11) : 8~9。
5. 佐野正次郎 1993 感壓複寫紙に對する新たな付加機能 紙パルプ技術タイムス (11) : 10~14。
6. 佐野正次郎 1987 感壓複寫用素材の技術動向 紙パルプ技術タイムス (12) : 1~7。
7. 長谷川煌 1991 感壓記錄用紙 紙パルプ技術タイムス, 臨時増刊, 107~110。
8. 清源紀 1988 4.特殊加工藥品 4.1 感壓感熱用紙顯

色劑。最新紙加工便覽 紙業タイムス社編輯及出版。

9. 德永幸雄 1990 感壓複寫紙用顯色劑的動向 紙パ技協誌 44 (6) : 654~657。
10. White M. A. 1998 The chemistry behind carbonless copy paper. Journal of chemical Education 75 (9) : 1119~1120.
11. Takashima. M, S.Sano and S. I . Ohara 1993 Improved fastness of carbonless paper color image with a new frimethine Leuco dye. J. of Imaging Sci. and Techol 37(2) : 163~166.

\*蘇裕昌 行政院農業委員會林業試驗所木材纖維組 研究員兼組長

\*Dr. Yu-Chang Su, Senior Scientist and Head of Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute, Council of Agriculture.

蘇裕昌

(廣告)

台灣荒川化學工業股份有限公司

換拼現成底片