



(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 123323 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

28.02.2013

(51) Kv.lk. - Int.kl.

D21H 27/02 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20115586

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

14.06.2011

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

14.06.2011

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

15.12.2012

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 • Teknologian tutkimuskeskus VTT, Vuorimiehentie 3, 02150 ESPOO, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • ERHO, Tomi, VTT, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • KOLOLUOMA, Terho, OULU, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud

Seppo Laine Oy, Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Piilokuvioiden muodostaminen huokoisille substraateille

Bildande av dolda mönster i porösa substrat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

Olkkonen & al. Flexographically printed fluidic structures in paper, Anal Chem. 2010 Dec 15,82 (24):10246-50

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää kuvioitujen huokoisten substraattien valmistamiseksi muodostamalla hydrofobisia kuvioita hydrofiiliselle pinnalle, jolloin huokoiseen substraattiin muodostetaan kuviona rakennekanavia käyttämällä hydrofobista painoliuosta, josta puuttuu väriaine, ja jolloin huokoisen substraatin takapinnalle levitetään värjätty alue. Edelleen esillä oleva keksintö koskee mainittua kuvioitua huokoista substraattia ja menetelmää mainitun kuvion saattamiseksi näkyvään muotoon.

Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för framställning av mönstrade porösa substrat genom att bilda hydrofobiska mönster på en hydrofil yta, varvid i det porösa substratet bildas strukturkanaler i form av ett mönster under användning av en hydrofobisk trycklösning, som saknar färgämne, och varvid ett färgat område appliceras på det porösa substratets bakre yta. Vidare avser föreliggande uppfinning det nämnda mönstrade porösa substratet och ett förfarande för att bringa det nämnda mönstret i en synlig form.

PIILOKUVIOIDEN MUODOSTAMINEN HUOKOISILLE SUBSTRAATEILLE

Keksinnön tausta

5 Keksinnön ala

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää piilovärikuvien, kuten tekstin tai kuvien, muodostamiseksi huokoisille substraateille. Erityisesti keksintö koskee menetelmää kuvioitujen huokoisten substraattien valmistamiseksi muodostamalla hydrofobisia kuvioita hydrofiilille pinnalle, muodostuneita kuvioituja huokoisia substraatteja ja menetelmää mainitun kuvion saattamiseksi näkyvään muotoon.

Tekniikan tason kuvaus

15 Monissa huokoisissa substraateissa, kuten nitroselluloosa-ärkeilla, selluloosapohjaisilla papereilla ja huokoisilla polymeeriärkeilla, nesteet liikkuvat sivusuunnassa substraattiarkkia pitkin. Virtaus on yleensä kapillaarista. Tällaisia arkkeja ja niiden nestevirtausta käytetään hyväksi monissa sovelluksissa diagnostiikan alalla, kuten biosensoreissa ja immuunimäärittelylateraalivirtauksissa. Näissä sovelluksissa on käytetty substraattiarkista leikattuja liusko-
20 ja, joissa neste liikkuu sivusuunnassa liuskan koko leveyttä pitkin. Monianalyysikokeissa, joissa näytenesteen täytyy liikkua useille reaktio/toteamisalueille, on edullista, että on mahdollista muodostaa substraattiarkki sillä tavalla, että näyteneste liikkuu ainoastaan arkin tiettyihin osiin, so. arkille muodostetaan nestevirtausta ohjaavia rakennekerroksia.

25 Tällaiset rakennekerrokset, jotka ohjaavat nestevirtausta, voidaan valmistaa huokoisille substraattiarkeille käyttämällä monia erilaisia menetelmiä (katso esim. US 2009/0298191 A1), kuten seuraavia menetelmiä, joissa:

- Substraattiarkki kyllästetään fotoresistillä, altistetaan UV-valolle nestekanavat rajaavan fotomaskin läpi ja lopuksi kehitetään, kun fotoresisti on liuennut pois nestekanava-alueilta. Tällä tavalla syntyy fotoresistillä kyllästettyjä alueita, jotka rajaavat nestekanavien reunat.
- Kovetuspolymeeri, esim. polydimetyylisiloksaani (PDMS), levitetään leimasimeen, jonka kohokuvio rajaa nestekanavien raja-alueet. Tämän jälkeen leimasin

painetaan substraattiarkkiin esimerkiksi 20 sekunniksi. Lopuksi leimasin poistetaan ja polymeeri kovettuu.

- Nesteet, jotka joko ovat itse hydrofobisia tai voivat saada substraattiarkin muuttamaan hydrofobiseksi, voidaan levittää substraattiarkille halutun kuvion mukaisesti, esimerkiksi käyttämällä seuraavia menetelmiä: nesteen sumuttaminen kaavaimen läpi, silkkipainatus, mustesuihkupainatus tai piirturin käyttö.
- Substraatin halutut alueet kyllästyvät ja muuttuvat hydrofobisiksi absorboimalla vahaa lämmön avulla.

10 D. A. Bruzewiczin, M. Rechesin ja G. M. Whitesidesin julkaisussa ("Low-cost printing of poly(dimethylsiloxane) barriers to define microchannels in paper", *Anal. Chem.*, 2008, 80 (9), 3 387 – 3 392) valmistetaan nestevirtausta ohjaavia sulkulinjoja käyttämällä PDMS-liuosta musteena piirturin kynässä.

15 Fioresistiin perustuvaa menetelmää lukuun ottamatta nestevirtauskanavien reunojen tarkkuus on ongelma edellä mainituissa tekniikan tason mukaisissa menetelmissä. Koska neste, joka muuttaa substraattiarkkia niin, että se ohjaa nestevirtausta, täytyy absorboida koko substraattiarkin läpi, se leviää samaan aikaan myös sivusuunnassa ja siten nestevirtauskanavan reunoista ei tule tarkkoja.

20

Julkaisussa K. Abe, K. Suzuki ja D. Citterio, "Inkjet-printed microfluidic multianalyte chemical sensing paper", *Anal. Chem.*, 80 (18), 6 928 – 6 934, 2008, esitetään menetelmä, jossa paperi kyllästetään ensin 1,0-paino-%:isella polystyreeni-tolueeniliuoksella, kuivataan ja lopuksi nestekanavat etsataan auki mustesuihkupainatuksella tolueenilla. Mustesuihkupainatus täytyy yleensä toistaa 10 – 30 kertaa, jotta saavutetaan riittävä etsaussyvyys, minkä vuoksi menetelmää on vaikeaa käyttää telasta telaan -valmistusmenetelmissä.

25

Kaikki edellä mainitut tekniikan tason mukaiset valmistusmenetelmät ovat melko hitaita ja siten vaikeita käyttää teollisissa massatuotantomenetelmissä. Julkaisussa

30 US 2009/0298191 A1 arvioidaan, että yhden 10 x 10 cm:n substraattiarkin kuviointi fioresistiin perustuvaa menetelmää käyttäen kestää noin 8 – 10 minuuttia ja menetelmällä, jossa käytetään leimasinta, noin 2 minuuttia.

Crayola valmistaa tuotetta ”Color Wonder”, joka on paperipinnoite, joka reagoi ”näkymättömän” musteen kanssa niin, että muodostuu väriä. Tällä värinmuutoksella on se haittapuoli, että se on pysyvä. Lisäksi järjestelmä perustuu erityisesti kehitettyyn paperipinnoitteen ja on kallis valmistaa.

5

Bruynzeel-sakura valmistaa tuotetta ”COLOUR WITH WATER” (esim.

<http://webshop.bruynzeel-sakura.com>), joka koostuu rajatulla alueella olevasta valkoisesta paperipinnoitteesta, joka muuttuu läpinäkyväksi, kun lisätään nesteitä, kuten vettä. Kuvan muoto systeemissä näkyy ennen veden lisäystä, koska pinnoitteen muoto rajaa alueen, joka

10

muuttuu läpinäkyväksi.

Keksinnön yhteenveto

Esillä olevan keksinnön tavoitteena on tarjota uusi kustannustehokas ja nopea menetelmä

15

kuvioiden muodostamiseksi huokoisille substraateille, joka menetelmä sallii muutosten hyödyntämisen substraatin opasiteetissa mainittujen kuvioiden tekemiseksi näkyviksi tai näkymättömiksi.

Erityisesti esillä olevan keksinnön tavoitteena on tarjota uusi menetelmä piilokuvien muodostamiseksi huokoisille substraateille, kuten paperille tai kankaille, muodostamalla kuvioituja kanavia, jotka ohjaavat nesteabsorptiota ja virtausta mainituilla huokoisilla substraateilla.

20

Nämä ja muut tavoitteet sekä niiden edut tunnettuihin menetelmiin nähden saavutetaan tämän keksinnön avulla, kuten tässä jäljempänä on kuvattu ja patenttivaatimuksissa esitetty.

25

Siten esillä oleva keksintö koskee menetelmää piilokuvien (tai –kuvioiden) muodostamiseksi huokoisille substraateille, kuten paperille, jotka piilokuvat ovat ainakin oleellisesti näkymättömiä niiden muodostuksen jälkeen, mutta jotka voidaan tehdä näkyviksi kuvion opasiteetin indusoidun muutoksen avulla.

30

Kuvion näkyvyyttä tehostetaan levittämällä värjätty alue, edullisesti painamalla, huokoisen substraatin takapinnalle. Tämä värjätty alue antaa tuotteelle ulkonäön, kun väri valitaan

niin, että se on yhteensopiva näkyvän grafiikan tai painetun tekstin kanssa huokoisen substraatin yläpinnalla.

5 Erityisemmin esillä olevan keksinnön mukaiselle kuvioidun huokoisen substraatin valmistusmenetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkiosassa, ja menetelmälle mainitun kuvion saattamiseksi näkyvään muotoon on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 14 tunnusmerkkiosassa.

10 Edelleen keksinnön mukaiselle kuvioidulle substraatille on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksessa 11, ja tämän substraatin käytölle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksessa 17.

15 Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Siten esillä oleva keksintö tarjoaa keinot tuotteiden merkintää varten piilokuvilla, jotka voidaan tehdä näkyviksi ja piilottaa jälleen yhdä uudelleen. Kuvat voidaan tehdä näkyviksi käyttämällä puhdasta vettä merkintänesteenä, mikä tarjoaa turvallisen merkintämenetelmän, joka ei aiheuta sotkua eikä värin siirtymistä (esim. pöydän pintaan), koska huokoisilla substraateilla olevien kuvioiden kehittämiseen käytetyt väriaineet ovat läsnä substraatin kerroksissa sen sijaan, että niitä lisättäisiin merkinnän aikana.

20 Keksinnön toisena etuna on, että painotekniikan suhteen se on yhteensopiva olemassa olevien painokoneiden kanssa ja siten erittäin sopiva massatuotantoon. Keksinnöllä on myös se etu, että yksinkertaiset liuokset, jotka käsittävät polymeerin ja liuottimen, tai oleellisesti niistä koostuvat liuokset ovat huomattavasti taloudellisempia kuin esimerkiksi kaupalliset
25 fotoresistit, joita käytetään tekniikan tason mukaisissa menetelmissä.

Keksintöä kuvataan seuraavaksi tarkemmin viitaten oheisiin piirustuksiin ja yksityiskohtaiseen selitykseen.

30 **Piirustusten lyhyt kuvaus**

Seuraavaksi keksinnön suoritusmuotoja ja muita etuja tarkastellaan yksityiskohtaisemmin viitaten oheisiin piirustuksiin.

Kuviossa 1 on esitetty keksinnön yhden suoritusmuodon mukainen rakenne.

Kuviossa 2 on esitetty esimerkki valmiista rakennekerroksista, jotka ohjaavat nestevirtausta.

5

Kuviossa 3 on esitetty esimerkki mikrotiitterilevystä, joka on valmistettu käyttämällä keksinnön mukaista menetelmää.

10

Kuviossa 4a on esitetty kaaviomainen sivupoikkileikkaus keksinnön yhden suoritusmuodon mukaisesta rakenteesta.

Kuviossa 4b on esitetty kaaviomainen sivupoikkileikkaus keksinnön toisen suoritusmuodon mukaisesta rakenteesta.

15

Kuviossa 5 on valaistu nesteen liikkumista eri tavoin valmistetuissa nestekanavissa.

Kuviossa 6 on valaistu muodostetun rakennevyyöhykkeen leveyden vaikutusta sen kykyyn estää sivuttaista nestevirtausta.

20

Keksinnön edullisten suoritusmuotojen yksityiskohtainen kuvaus

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää piilovärikuvien muodostamiseksi huokoiselle substraatille, kuten paperille, yhdistämällä nestettä ohjaavia kanavia/alueita paperin vastakkaisella puolella olevan painetun värin kanssa. Nestekanavat/alueet muodostetaan graafisena muotona painamalla hydrofobisia kuvioita. Lisättäessä näyteliuosta substraatille substraatin opasiteetti vähenee ainoastaan hydrofobisia kuvioita ympäröivillä alueilla, jolloin substraatille syntyy näkyvä kuva. Jos näyteliuoksena käytetään kirkasta liuotinta, kuva katoaa jälleen, kun substraatin pinta kuivuu.

25

30

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että substraatille painetaan tiettyyn muotoon hydrofobisia alueita, edullisesti julkaisussa FI 20096334 kuvatun menetelmän mukaisesti, so. valmistamalla rakenteellisia nestettä ohjaavia kanavia huokoisen substraatin yläpintaan flekso- tai syväpainolla. Tämä menetelmä on todettu edullisimmaksi teollista tuotantoa varten. Nämä painetut alueet voivat olla esimerkiksi grafiikkaa tai tekstiä ja ne painetaan subs-

traattiin, edullisesti substraatin, kuten paperin, ylä- (etu-) puolelle (puolelle 1). Kanavat sopivat nestemäisen liuoksen ohjaamiseen pinnan halutuille alueille.

5 ”Kanavien” tarkoitetaan merkitsevän substraatin mitä tahansa alueita, jotka sopivat nesteabsorption ohjaamiseen. Siten on hyvin tärkeää, että nämä alueet ovat hyvin rajattuja, so. niillä on selkeät terävät reunat vastakkaisen hydrofobisuuden alueisiin.

Kuviossa 1 on valaistu keksinnön mukaisen suoritusmuodon mukaista rakennetta. Hydrofobinen rakennekuvio 2 muodostetaan substraattiarkille 1, jonka vaikutuksen vuoksi hydrofiilinen neste voi absorboitua substraattiarkkiin ainoastaan jäljellä olevien hydrofiilisten pinta-alueiden virtauskanavia 3, reaktioalueita 4 ja leikkauspisteitä 6 pitkin, jolloin muodostuu kuvio. Merkintänestettä 5 levitetään substraatin pintaan, mikä aikaansaa merkintänesteen 5 absorboitumisen substraattipinnan alueille, joilla on vastaava hydrofobisuus. Rakennekuvio 2 ulottuu substraattiarkin koko syvyyden läpi paksuussuunnassa. Substraatin takapintaan painetaan myös yhtenäinen tai paikallinen kerros. Tämä hyvin peittävä kerros ulottuu tyypillisesti rakennekuvion 2 koko leveydelle ja se voisi myös estää merkintänesteen tulemisen substraatin läpi sen paksuussuunnassa. Tämä kerros näkyy ainoastaan osittain huokoisen substraatin läpi ennen merkintänesteen levittämistä, kun painettua rakennekuvioita 2 katsotaan substraattiarkin 1 yläpuolelta, koska monet substraatit, jotka sopivat käytettäväksi tässä keksinnössä, erityisesti alhaisemman neliömassan substraatit (paperisubstraattien tapauksessa erityisesti ne, jotka ovat $<100 \text{ g/m}^2$), ovat hiukan läpikuultavia. Ennen merkintänesteen levittämistä muodostetut kuviot eivät kuitenkaan ole näkyvissä.

25 Esimerkiksi polymeeriä, kuten polystyreeniä, polymetyylimetakrylaattia, selluloosa-asettaattia, alkyyniketeenidimeeriä tai silloitettua polyvinyylialkoholia (PVA:ta), joka on liuotettu liuottimeen, voidaan käyttää painoliuoksena, jonka tehtävänä on muodostaa substraattiarkki niin, että nestevirtaus estyy painettujen kerrosten alueella. Polystyreeni on edullinen, koska se ei vaadi lämpökäsittelyä ja on täysin biokompatiibeli. Alkyyniketeenidimeeri (AKD) kuitenkin sopii myös erityisen hyvin käytettäväksi, erityisesti vesipitoisten liuottimien kanssa, dispersiona. AKD vaatii kuumennuksen ja aikaa toimiakseen hydrofobisena sulkuna painannan jälkeen. Tämä toteutetaan helposti, esimerkiksi niin, että painolaite käsittää lämpöä käyttävän kuivaimen.

On edullisempaa käyttää vesiliuokseen valmistettua painoliuosta. Liuotin voi kuitenkin myös olla orgaaninen hydrofobinen liuotin, esimerkiksi tolueeni, ksyleeni tai näiden seos, joka mahdollisesti sisältää myös lisäaineita, mutta josta puuttuu väriaine. Painoliuos levitetään edullisesti flekso- tai syväpainolla. Se voidaan mahdollisesti levittää sumuttamalla neste kaavaimen läpi, silkkipainatuksella, offsetpainolla tai mustesuihkupainatuksella tai käyttämällä piirturia.

Polymeerin määrä painoliuoksessa voi olla esimerkiksi 1 – 40 paino-%.

Yhden suoritusmuodon mukaisesti käytetään painoliuosta, jossa on suhteellisen pieni polymeeripitoisuus, edullisesti 2 – 10 paino-%, sopivimmin 3,5 – 7 paino-%. Pientä pitoisuutta käyttämällä saavutetaan yleensä suurempi rakennesyvyys, mutta polymeerin lopullinen pitoisuus substraatissa on vastaavasti pienempi. Tätä voidaan kompensoida suurentamalla painokerrosten määrää ja valitsemalla värinsiirtotela, jonka rasterikuppikoko on suurempi, jolloin jälkimmäinen vaihtoehto on erityisen sopiva, kun käytetään fleksopainoa. Yhden suoritusmuodon mukaisesti tällaisella pienellä polymeeripitoisuudella painokerroksia on vähintään kaksi.

Toisen suoritusmuodon mukaisesti käytetään suhteellisen suurta polymeeripitoisuutta, joka on edullisesti 10 – 40 paino-%, sopivimmin 15 – 35 paino-%. Kokeissa on havaittu, että painoliuoksissa, joissa on polymeerejä, joilla on erityisen pieni molekyyli massa, kuten polystyreeniä, viskositeetti tällä pitoisuusalueella on edelleen riittävän pieni painamista varten keksinnön mukaisia painomenetelmiä käyttäen, ja ne tunkeutuvat edelleen hyvin substraatin huokosiin. Lisäksi lyhyiden ketjujen vuoksi painetun rakenteen ominaisuudet voivat monissa tapauksissa olla parempia kuin käytettäessä pidempiketjuisia polymeerimateriaaleja. Erityisesti tällainen aine muodostaa todennäköisesti tiheämmän sulkukerroksen. Siten jopa yksi painanta saattaa riittää.

Käytetyn polymeerin molekyyli massa voi olla esimerkiksi 2 500 – 500 000. Jos polymeerin pitoisuus on yli 10 paino-% painoliuoksesta, on edullista käyttää polymeeriä, jonka molekyyli massa on enintään 250 000, erityisesti enintään 100 000. Esimerkiksi kokeissa, joissa on käytetty 20-paino-%:n pitoisuutta, on havaittu, että bimodaalinen polystyreeni, jonka keskimääräinen molekyyli massa on noin 35 000, antaa erittäin hyvän painatuloksen muodostuneiden kanavien nesteohjauskyvyn suhteen. Pitäisi kuitenkin huomata, että opti-

maalinen molekyylimassa riippuu paitsi pitoisuudesta, myös muista tekijöistä, kuten substraattimateriaalista, aineesta, jota on tarkoitus panna kanavaan, ja lopullisesta käyttötarkoituksesta.

- 5 Kuviossa 4a on esitetty kaaviomaisesti keksinnön yhden suoritusmuodon mukainen rakenne. Ensimmäinen hydrofobinen painovyöhyke 42a ja toinen hydrofobinen painovyöhyke 42b painetaan substraattiin 40, ja niiden väliin jää painamaton hydrofiilinen vyöhyke, jota voidaan käyttää nestevyöhykkeenä 44. Nestevyöhykkeelle 44 tuotu hydrofiilinen neste pysyy kyseisellä vyöhykkeellä painovyöhykkeiden 42a ja 42b vuoksi.

10

Päällekkäin voi olla yksi tai useampia painokerroksia. Tyypillisesti käytetään 1 – 3 painokerrosta. Käyttämällä useita kerroksia toistensa päällä polymeeri voidaan viedä syvemmälle substraattiin vahvistamaan painorakenteiden nesteitä ohjaavaa vaikutusta. Samanlainen vaikutus voidaan myös aikaansaada suurentamalla painetta painosubstraatin ja painosylinterin välillä.

15

Polymeeripitoisuus, puristusaine, painotelan rasterikuppikoko ja painatusten määrä valitaan edullisesti niin, että aikaansaadaan rakennevyöhyke, joka ulottuu substraatin koko syvyyteen.

20

Yhtenäinen tai paikallinen pohjakerros 46 painetaan myös substraatin takapintaan (substraatin puolelle 2), kuten on esitetty kuviossa 4b. Tämä hyvin peittävä kerros ulottuu tyypillisesti nestevyöhykkeen 44 koko leveydelle ja se saattaa mahdollisesti toimia sulkukerrosena, jolloin se estää nesteen tulemisen substraatin läpi sen paksuussuunnassa. Tämä pohjakerros 46 voi käsittää esimerkiksi tasaisen värin tai liukuvia värisävyjä eikä se näy huokoisen substraatin läpi ennen merkintänesteen levittämistä, kun katsotaan puolen 1 painettua kuviota.

25

- 30 Siten rakenteessa voi olla syvyysuunnan sulkukerros sivuttaisten sulkukerrostensa 42a ja 42b lisäksi. Samalla sivuttainen nestettä ohjaava vaikutus paranee ja painokerrostensa tai substraatin etupinnan paineen tarve pienenee. Etuna on myös se, että koska kapillaarilavuus pienenee, suurien nestetilavuuksien tarve pienenee oleellisesti. Vieraiden aineiden liikkuminen näytevyöhykkeelle substraatin pohjasta (esim. pöydän päältä) estyy myös tehokkaasti.

Substraatin takapinnalla oleva pohjakerros 46 edullisesti värjätään, jotta aikaansaadaan vä-
rillinen kuva merkintänesteen lisäämisen jälkeen. Pohjakerroksella 46 voi mahdollisesti ol-
la ainoastaan suurempi opasiteetti verrattuna muihin samanlaisiin substraatteihin, joista
5 puuttuu tällainen kerros. Tämä mahdollinen liuos voidaan aikaansaada käyttämällä pohja-
kerrosta 46, joka on valkoinen.

Keksinnön erään vaihtoehdon mukaisesti pohjakerros 46 levitetään käyttämällä värillistä
sideainetta tai liimaa, jolloin huokoinen substraatti voidaan helposti liimata toiseen pintaan,
10 kuten juomalasinlusiin, pakkaukseen tai etikettiin.

Erään toisen vaihtoehdon mukaisesti pohjakerros 46 levitetään käyttämällä mustetta, joka
sisältää yhtä tai useampia väriaineita, jotka voivat liueta merkintänesteeseen, erityisesti ve-
sipitoiseen merkintänesteeseen, ja jotka erityisesti pystyvät siirtymään merkintänesteen
15 kanssa kastellun huokoisen substraatin alueille, joilla on vastaava hydrofobisuus. Näitä vä-
riaineita on kuitenkin mukana ainoastaan pohjakerroksessa 46, ei rakennekuvioissa (ennen
mahdollista siirtymistä) eikä merkintänesteessä. Siten kuvio on näkymätön ennen merkin-
tänesteen levittämistä. Sen vuoksi myös tämän vaihtoehdon mukaisesti merkintänesteenä
voidaan käyttää puhdasta vettä, mikä tarjoaa turvallisen merkintämenetelmän, joka ei ai-
20 heuta sotkua.

Sopivia väriaineita ovat mitkä tahansa vesiliukoiset väriaineet, värimolekyylit, ionit ja pig-
mentit, jotka pystyvät liikkumaan paperimatriisissa.

25 Siirtyvän musteen vaihtoehdon mukaisesti huokoisen substraatin kastuminen aikaansaa
musteen väriaineiden ja/tai muiden lisäaineiden siirtymisen huokoisen substraatin halutuil-
le alueille, mikä aikaansaa värjäytymisen substraatin koko paksuuden läpi. Paperin kuivu-
misen aikana väriaineet ja/tai muut lisäaineet eivät siirry takaisin musteeseen, mikä siten
aikaansaa substraatin irreversiibelin värjäytymisen mainituilla alueilla.

30

Erään suoritusmuodon mukaisesti substraatin takapinnalle painetussa pohjakerroksessa 46
on aukkoja merkintänesteen syöttöä varten nestevyöhykkeelle 44 ja/tai sen poistamiseksi
sieltä, esimerkiksi toiseen substraattiin, joka on laitettu ensimmäisen substraatin päälle.

Substraattina voidaan käyttää aivan mitä tahansa huokoista substraattia, jossa vesipohjainen neste etenee sivusuunnassa. Edullisesti substraatti valitaan kuituisista substraateista. Esimerkkejä sopivista substraateista ovat nitroselluloosa-arkit, selluloosapohjaiset paperit ja huokoiset polymeeriarkit. Erityisesti voidaan käyttää tähän tarkoitukseen suunniteltuja kromatografiapapereita.

Kuviossa 2 on esitetty esimerkki eukalyptuskuiduista tehdylle paperille (50 g/m^2) valmistetuista nestevirtausta ohjaavista rakennekerroksista. Hydrofobisten rakennekerrosten 6 vaikutuksen vuoksi hydrofiilinen neste voi edetä ainoastaan nestekanavia 7 – 11 pitkin. Kanava 7 on 4 mm leveä ja kanava 11 on 0,25 mm leveä. Kuviossa nestekanaaviin on laitettu vesitipat 12, jotka ovat levinneet kapillaarivaikutuksen avulla kanaviin ja jotka on värjätty elintarvikeväreillä valaisutarkoituksia varten. Nestevirtausta ohjaavat rakennekerrokset 6 muodostetaan paperiin 5-paino-%:isen polystyreeni-ksyleeniliuoksen kolmen painokerroksen fleksopainannalla toistensa päälle. Painolaitteena käytettiin RK Flexiproof 100 –yksikköä. Painonopeus oli 60 m/min. Sylinterin puristusaine optimoitiin parhaan tuloksen saavuttamiseksi. Jos paperin taustapuolelle painettaisiin yksi yhtenäinen painoliuoskerros, yksi kuvioitu kerros etupuolella riittäisi nestekanaavien muodostamiseen.

Tämän esimerkin mukaisesti virtauskanavan 3 tyypillinen leveys on $30 \mu\text{m} - 5 \text{ mm}$, erityisesti $0,25 \text{ mm} - 4 \text{ mm}$.

Kuviossa 3 on esitetty esimerkki eukalyptuksesta tehdylle paperille (50 g/m^2) valmistetusta mikrotiitterilevystä. Paperi sisältää halkaisijaltaan 7 mm:n ”nestekuoppia” 14, joista kuhunkin pannaan $20 \mu\text{l}$ vettä. Nestekuoppien ympärille muodostetaan rakennekerros 13, joka ohjaa nestevirtausta, samalla tavalla kuin kuvion 2 esimerkissä.

Kuviossa 5 on esitetty vesiliuoksen leviäminen eri tavoin valmistetuissa nestekanaavissa. Kun käytettiin sekä polystyreeni-ksyleeni- (PS-XYL-) liuosta että polystyreeni-tolueeni- (PS-TOL-) liuosta, saavutettiin paras ohjausvaikutus vesiliuoksella (deionisoitu vesi) käyttämällä 5 paino-%:n polymeeripitoisuutta ja käyttämällä ainakin kahta painokerrosta. Kaikissa tapauksissa nestevyöhykkeen leveys kuviossa on 1 mm.

Kuviossa 6 on esitetty sulkuvyöhykkeen lateraalisen leveyden vaikutus nesteen kapillaariin siirtymiseen. 5-paino-%:ista polystyreeni-ksyleeniliuosta painettiin kromatografiapa-

perille 100 – 800 µm:n renkaiksi (sisärengas). Renkaan sisään pantiin 5 µl deionisoitua vettä. Havaittiin, että sivuttainen virtaus sulkuvyöhykkeeseen estyi täysin, kun käytettiin noin 400 µm:n rakenneleveyttä.

- 5 Optimoimalla painomenetelmä ja materiaalit on mahdollista aikaansaada kuvioita, jotka on muodostettu käyttämällä kanavia, joiden leveys on jopa noin 100 µm ja jotka ovat kuitenkin riittävän tiiviitä.

10 Yhden suoritusmuodon mukaisesti samassa painomenetelmässä, jossa valmistetaan nestevirtausta ohjaavia rakenteita, substraatille painetaan myös biomolekyylejä tai muita reagensseja diagnostisia kokeita varten. Siten kaikki analyysivälineet voidaan valmistaa helposti esimerkiksi käyttämällä telasta telaan –menetelmää.

Edellä mainittu merkintäliuos on tarkoitettu muodostetun kuvion tekemiseen näkyväksi.
15 Merkintäliuoksena voidaan käyttää mitä tahansa oleellisesti kirkasta nestettä, kuten vettä tai orgaanista liuotinta. On kuitenkin edullista käyttää hydrofiilistä liuotinta, joka on sopivimmin vettä, kuten deionisoitua tai tislattua vettä, erityisesti deionisoitua vettä. Hydrofiilinen liuos aiheuttaa substraatin pinnan hydrofiilisten alueiden kastumisen, kun taas hydrofobinen liuos aiheuttaisi pinnan hydrofobisten alueiden kastumisen.

20 Edullisesti merkintäliuos levitetään huokoisen substraatin yläpintaan käyttämällä kaatamista, harjaamista tai sumutusta, tai lauhdeveden, vuotoveden, sadeveden tai minkä tahansa siirtyneen veden annetaan kastella substraatin pinta.

25 Lauhdevesi voi olla esimerkiksi vettä, joka siirtyy juomalasinaluseen tai etikettiin, jonka pinta sisältää mainittua kuvioitua huokoista substraattia, kylmästä juomapullosta tai –tölkistä.

30 Vuotovesi voi olla esimerkiksi vettä, joka vuotaa pesukoneesta tai astianpesukoneesta, jolloin kuvioitu huokoinen substraatti on lisätty pintaan, joka on hyvin lähellä mitä tahansa mahdollisia vuotokohtia.

Sadevesi voi olla esimerkiksi vettä, joka siirtyy sateenvarjoon tai sadetakkiin, jonka pinta sisältää mainittua kuvioitua huokoista substraattia.

Edelleen vettä (tässä merkintäliuosta) voi siirtyä uimapukuihin tai pyyhkeisiin, joiden pinta tai kankaan sisus sisältää mainittua kuvioitua huokoista substraattia, esimerkiksi aitouden todistamiseksi tai pelkästään visuaalisena ominaisuutena tai merkinä siitä, että ne eivät
5 ole vielä kuivuneet.

Keksintöä käyttämällä muodostettu kuvio on näkymätön substraattilla painamisen jälkeen (katso kuvio 1). Substraatin kastelu mainitulla merkintäliuoksella aiheuttaa kuitenkin liuoksen absorboitumisen vastaavan hydrofobisuuden omaaville substraatin alueille, so. kun
10 käytetään hydrofiilistä merkintäliuosta, se absorboituu hydrofiilisille alueille, jotka ympäröivät painettuja rakenteita, jotka muodostavat kuvion, jolloin näiden alueiden opasiteetissa tapahtuu muutos, joka puolestaan tekee kuvion näkyväksi. Tämän aiheuttavat vesi tai muut kirkaat tai hiukan värjäytyt nesteet, jotka johdetaan substraatin etupintaan (puolelle 1). Kun merkintäliuos haihtuu, mikä johtaa substraatin kuivumiseen, kuvio katoaa jälleen, so. tulee
15 näkymättömäksi.

Kun neste absorboituu vastaavan hydrofobisuuden omaaville huokoisen substraattirakenteen alueille, se vähentää valoremision (optisten pintojen) määrää substraattimatriisin, kuten kuituisen substraatin kuitu+täyteainematriisin, näillä alueilla, ja taustapuolen (puolen 2)
20 painojälki voidaan nähdä substraatin läpi näillä alueilla. Tämä saa paperirakenteessa olevat aikaisemmin näkymättömät kuviot muuttumaan näkyviksi kuvioiksi.

Keksintö on tarkoitettu käytettäväksi erityisesti kosteudelle herkkien pakkausten tai etikettien valmistukseen. Keksintöä voitaisiin helposti käyttää monenlaisissa massamarkkinasovelluksissa, kuten lasten värityskirjoissa ja juomalasinalusissa. Keksintö voisi myös mahdollisesti tarjota arvokkaita markkinointi-ideoita tai jopa väärentämistä estäviä ominaisuuksia pakattujen kulutustavaroiden pakkaukseen tai pakkausmerkintöihin, esimerkiksi neuvomalla käyttäjää lisäämään vettä/nesteitä paperiarkille piilokuvien paljastamiseksi.
25 Sen vuoksi keksinnön markkinapotentiaali on suuruusluokaltaan satoja miljoonia yksiköitä
30 päivässä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä piilovärikuviot sisältävien kuvioitujen huokoisten substraattien valmistamiseksi muodostamalla hydrofobisia kuvioita hydrofiiliselle pinnalle, t u n n e t t u siitä, että
5 huokoiselle substraatille valmistetaan kuvion muodossa olevia rakennekanavia flekso- tai syväpainolla käyttämällä väriaineetonta hydrofobista painoliuosta ja levittämällä värillinen alue huokoisen substraatin takapinnalle.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että huokoinen sub-
10 traatti valitaan nitroselluloosa-arkeista, selluloosapohjaisista papereista, huokoisista polymeeri-
arkeista ja kankaista, erityisesti kromatografiapapereista.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että painoliuoksen
15 tunkeutuminen substraattiarkkiin optimoidaan sylinteripuristuspuheen, painatuslukumäärän,
painotelan rasterikuppikoon, painoliuoksen liuottimen ja/tai painoliuoksen viskositeetin avulla.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
20 käytetään painoliuosta, joka sisältää polymeeriä, kuten polystyreeniä, polymetyylimetakrylaattia,
polyvinyylialkoholia, alkyyniketeenidimeeriä tai selluloosa-asetaattia.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
25 käytetään painoliuosta, joka sisältää yhtä tai useampia hydrofobisia orgaanisia liuottimia,
kuten tolueenia tai ksyleeniä tai näiden seosta.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
30 käytetään painoliuosta, joka käsittää polystyreenin tai alkyyniketeenidimeerin, erityisesti vesipitoisten liuottimien kanssa, dispersiona, sekä liuottimen, joka käsittää tolueenin, ksyleenin tai näiden seoksen, erityisesti kun käytetään polystyreeniä, jolloin polystyreenin osuus painoliuoksessa on 2,5 – 40 paino-%, tai vesipitoisen liuottimen, erityisesti kun käytetään alkyyniketeenidimeerin dispersiota.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että substraatin taustapuolelle levitetään värjätty alue tasaisen värin tai liukuvien värisävyjen alueena.
- 5 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että värjätty alue levitetään käyttämällä flekso-, syvä-, offset-, elektrofotografia- tai mustesuihkupainoa ja tavanomaista painoväriä.
9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
10 huokoisen substraatin taustapuolelle levitetään värjätty alue käyttämällä painoliuosta, joka sisältää yhtä tai useampia väriaineita, jotka mahdollisesti aikaansaavat substraatin taustapuolen eri alueille eri värejä.
10. Huokoinen substraatti piilovärikuviolla, jonka substraatin hydrofiilisellä pinnalla on
15 hydrofobinen kuvio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää hydrofobisia väriaineettomia rakennekanavia, jotka ovat kuvion muodossa huokoisessa substraatissa, ja värjätyn alueen huokoisen substraatin takapinnalla.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kuvioitu huokoinen substraatti, t u n n e t t u siitä,
20 että sen kuvio on oleellisesti näkymätön, kun substraatin kaikki alueet ovat kuivassa tilassa.
12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen kuvioitu huokoinen substraatti, t u n n e t t u
25 siitä, että se on valmistettu käyttämällä jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukaista menetelmää.
13. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 10 – 12 mukaisen huokoisen substraatin kuvion
saattamiseksi näkyvään muotoon, t u n n e t t u siitä, että huokoisen substraatin yläpinta
kastellaan kirkkaalla, väriaineettomalla, hydrofiilisellä merkintäliuoksella määränä, joka
30 riittää absorboitumaan substraatin pinnan alueille, jotka ympäröivät kuviota.
14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yläpinta kastellaan hydrofiilisellä merkintäliuoksella käyttämällä kaatamista, harjaamista tai sumutusta tai

antamalla lauhdeveden, vuotoveden, sadeveden tai minkä tahansa siirtyneen veden kastella se.

5 15. Patenttivaatimuksen 13 tai 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että merkintäliuoksena käytetään vettä tai kirkasta, hydrofiilistä, orgaanista liuotinta, erityisesti vettä.

10 16. Jonkin patenttivaatimuksen 10 – 12 mukaisen kuvioidun huokoisen substraatin käyttö piilomerkkejä tai –kuvioita sisältävinä pintoina värityskirjoissa, juomalasinälyissä, onnitelukorteissa, postikorteissa, pelikorteissa, pahvipakkauksissa tai pakatuissa kulutustavaroissa.

15 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen käyttö, jolloin värityskirjat, juomalasinälyset, onnitelukortit, postikortit, pelikortit tai pakatut kulutustavarat toimitetaan yhdessä käyttöohjeen kanssa, jossa neuvotaan käyttäjää lisäämään vettä tai muuta kirkasta nestettä kuvioidulle huokoiselle substraatille piilomerkinnän tai –kuvion paljastamiseksi ja antamaan sen kuivua merkinnän tai kuvion piilottamiseksi jälleen.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av mönstrade porösa substrat innehållande dolda färgbilder genom att bilda hydrofobiska mönster på en hydrofil yta, k ä n n e t e c k n a t av att i det porösa substratet framställs strukturkanaler i form av ett mönster medelst flexo- eller djuptryckstryck under användning av en färglös hydrofobisk trycklösning och genom att applicera ett färgat område på det porösa substratets bakre yta.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att det porösa substratet väljs bland nitrocellulosa-ark, cellulosabaserade papper, porösa polymerark och tyg, i synnerhet kromatografipapper.
- 10 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att trycklösningens penetration in i substratarket optimeras med hjälp av cylinderpresstrycket, tryckningsantalet, tryckvalsens rastorfördjupningsstorlek, trycklösningens lösningsmedel och/eller trycklösningens viskositet.
- 15 4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att en trycklösning, som innehåller en polymer, såsom polystyren, polymetylmetakrylat, polyvinylalkohol, alkynketendimer eller cellulosaacetat, används.
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att en trycklösning, som innehåller en eller ett flertal hydrofobiska organiska lösningsmedel, såsom toluen eller xylen eller en blandning därav, används.
- 20 6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av användandet av en trycklösning, som omfattar polystyren eller alkynketendimer, i synnerhet med vattenhaltiga lösningsmedel, som en dispersion, samt ett lösningsmedel, som omfattar toluen, xylen eller en blandning därav, i synnerhet då polystyren används, varvid andelen polystyren i trycklösningen uppgår till 2,5 – 40 vikt-%, eller ett vattenhaltigt
25 lösningsmedel, i synnerhet då en dispersion alkynketendimer används.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att på substratets baksida appliceras det färgade området som ett jämnt färgat område eller ett område av glidande färgtoner.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1 – 7, k ä n n e t e c k n a t av att det färgade område appliceras genom att använda flexo-, djuptrycks-, offset-, elektrofotografi- eller bläckstråletryck och vanlig tryckfärg.
9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att på det porösa substratets baksida appliceras det färgade området genom att en trycklösning används som innehåller en eller ett flertal färgämnen, vilka valbart ger de olika områdena på substratets baksida olika färger.
10. Poröst substrat med dolda färgbilder, vars hydrofila yta uppvisar ett hydrofobiskt mönster, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller hydrofobiska färgämneslösa strukturkanaler i form av ett mönster i det porösa substratet, och ett färgat område på bakre ytan av det porösa substratet.
11. Mönstrat poröst substrat enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t av att dess mönster är väsentligen osynligt, då substratets samtliga områden befinner sig i ett torrt tillstånd.
12. Mönstrat poröst substrat enligt patentkrav 10 eller 11, k ä n n e t e c k n a t av att det är framställt medelst ett förfarande enligt något av patentkraven 1 – 9.
13. Förfarande för att bringa ett poröst substrat enligt något av patentkraven 10 – 12 i en synlig form, k ä n n e t e c k n a t av att det porösa substratets övre yta fuktas med en klar, färgämnesfri hydrofil märkningslösning i en mängd, som är tillräcklig för att absorberas in i substratytans områden, som omger mönstret.
14. Förfarande enligt patentkrav 13, k ä n n e t e c k n a t av att den övre ytan fuktas med den hydrofila märkningslösningen medelst hållning, borstning eller sprayning eller genom att låta den fuktas med kondensvatten, spillvatten, regnvatten eller vilket som helst transfererat vatten.

15. Förfarande enligt patentkrav 13 eller 14, k ä n n e t e c k n a t av att som märkningslösning används vatten eller ett klart hydrofilt organiskt lösningsmedel, i synnerhet vatten.
16. Användningen av ett mönstrat poröst substrat enligt något av patentkraven 10 – 12 som ytor med dolda tecken eller mönster i målarböcker, dricksglasunderlägg, gratulationskort, postkort, spelkort, kartongförpackningar eller förpackade konsumtionsvaror.
5
17. Användningen enligt patentkrav 16, varvid målarböckerna, dricksglasunderläggen, gratulationskorterna, postkorterna, spelkorterna eller de förpackade konsumtionsvarorna levereras tillsammans med en bruksanvisning, vari användaren informeras om att tillföra det mönstrade porösa substratet vatten eller annan klar vätska för att blotta det dolda tecknet
10 eller mönstret och låta det torka för att åter dölja tecknet eller mönstret.

Fig. 1

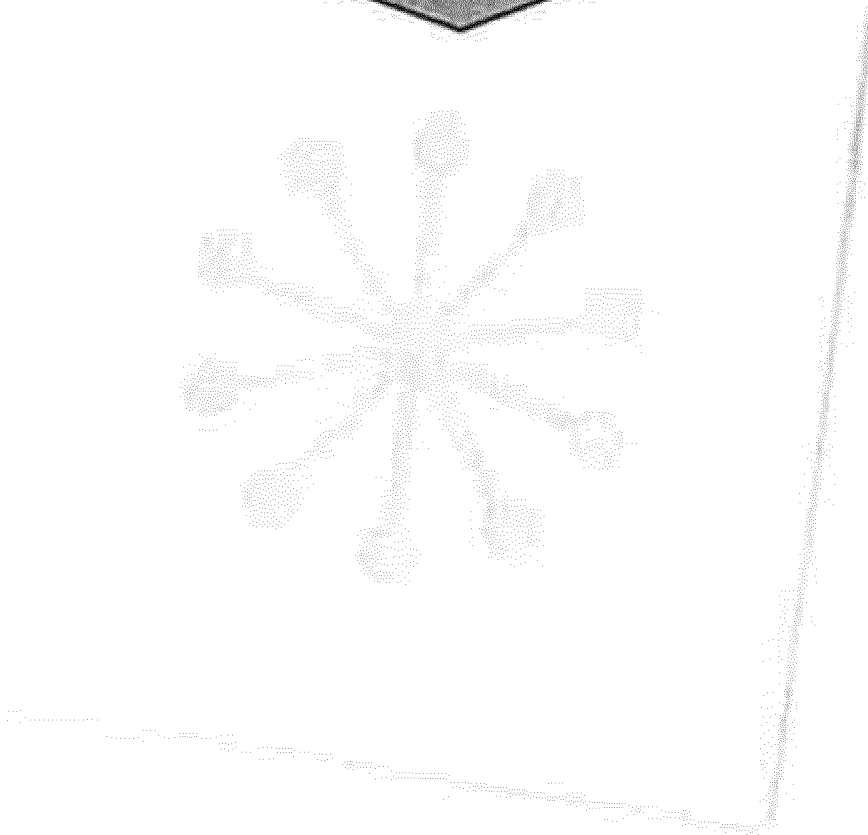
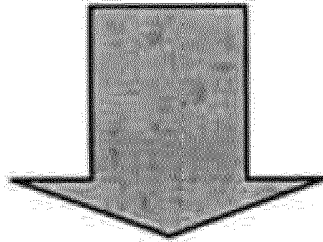
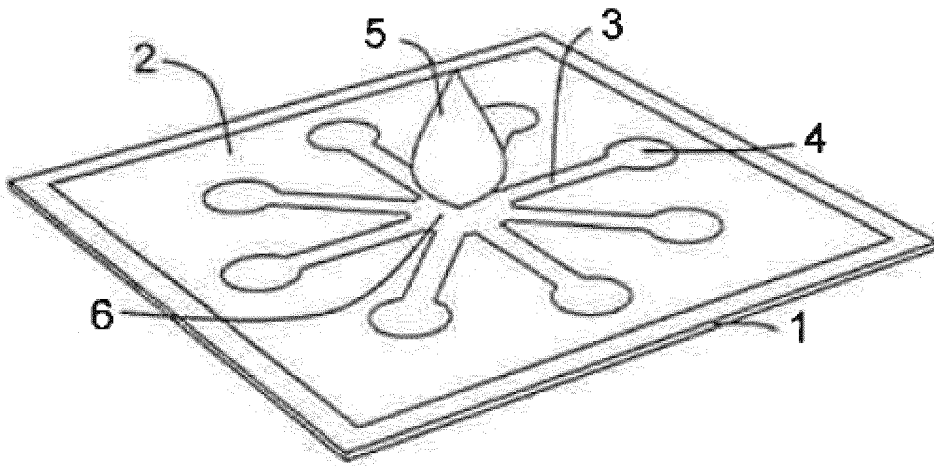
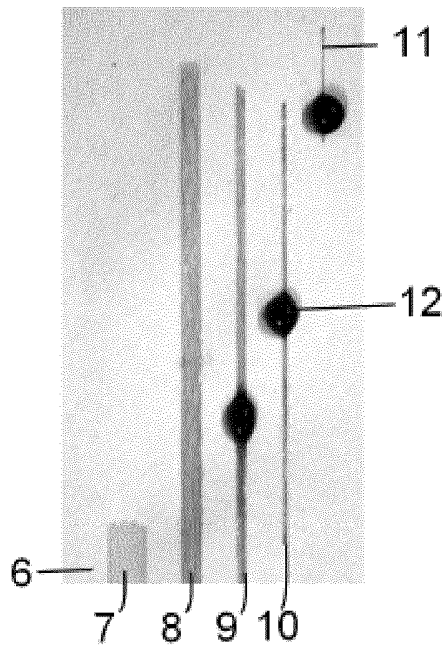


Fig. 2



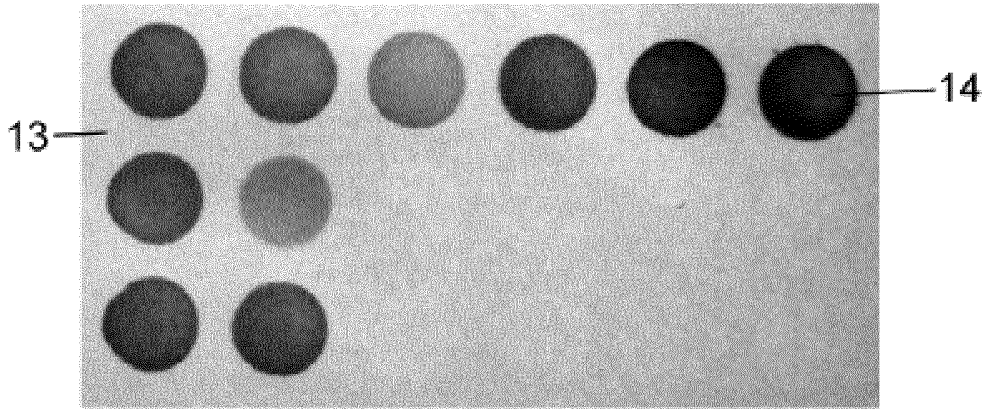


Fig. 3

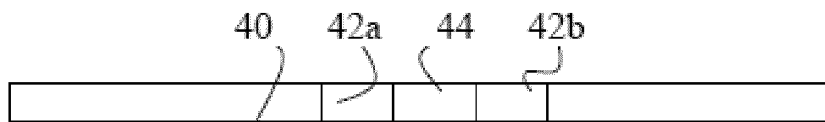


Fig. 4a

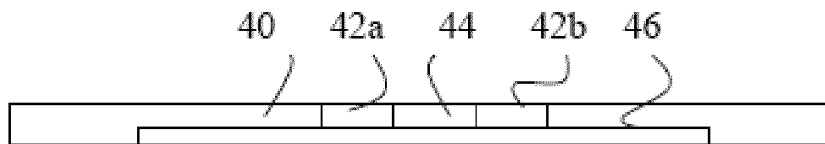


Fig. 4b

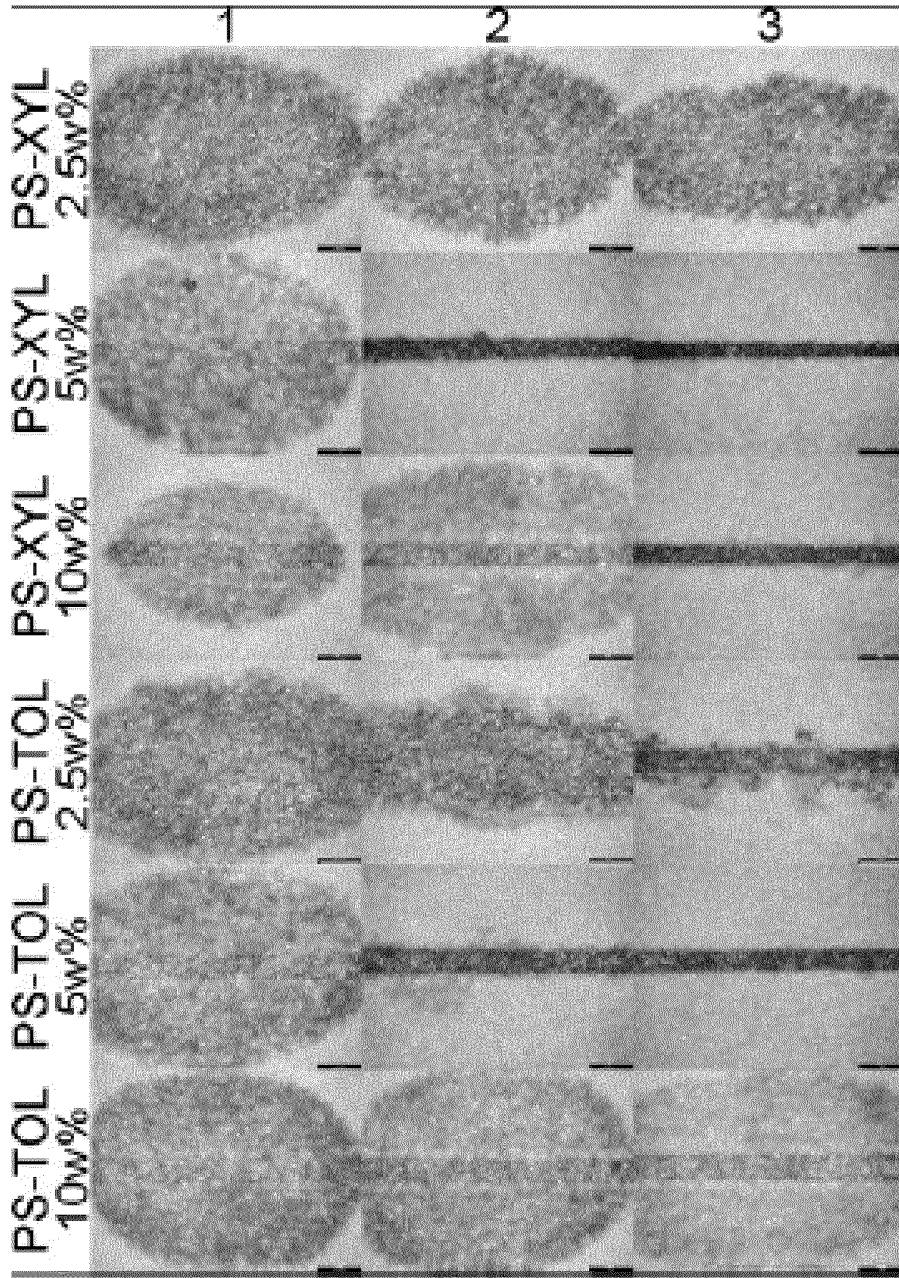


Fig. 5

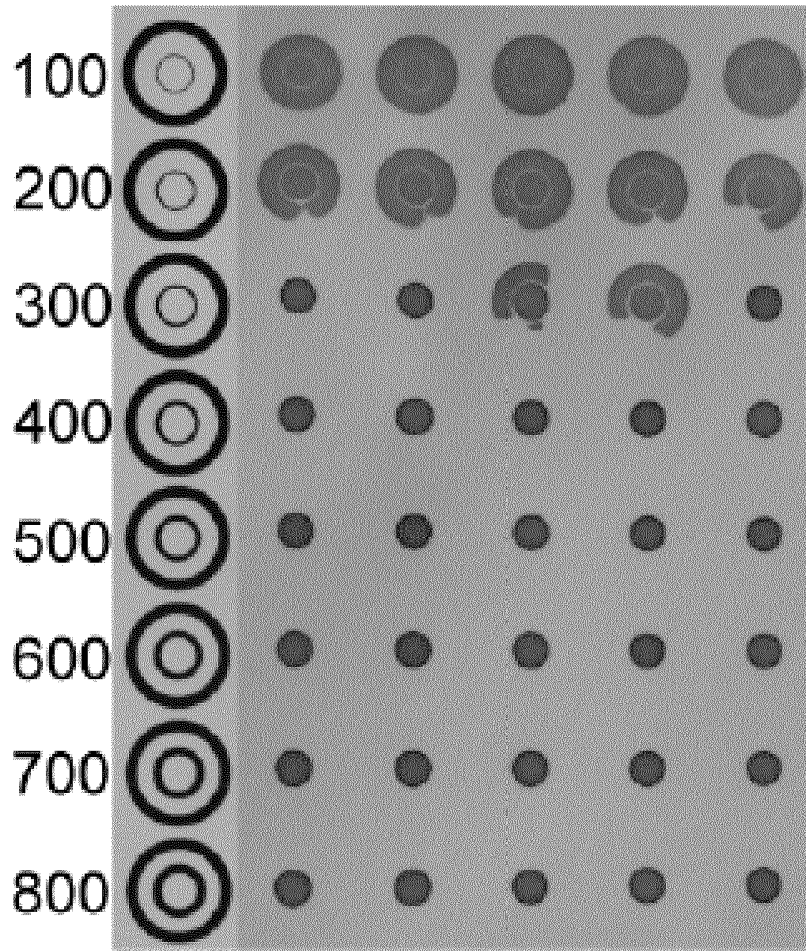


Fig. 6