



**NORGE**  
**[NO]**

**STYRET**  
**FOR DET INDUSTRIELLE**  
**RETTSVERN**

**[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 136400**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> B 41 M 5/12

(21) Patentsøknad nr. 760599

(22) Inngitt 23.02.76

(23) Løpedag 02.09.69

(62) Avdelt fra søknad nr. 3496/69

(41) Alment tilgjengelig fra 04.03.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.05.77

(30) Prioritet begjært 03.09.68, USA, nr. 757067

(54) Oppfinnelsens benevnelse Trekomponentsystem for trykte kopieringsark med en skjult avbildning og for utvikling av den skjulte avbildning på kopieringsarkene.

(71)(73) Søker/Patenthaver A. B. DICK COMPANY,  
5700 West Touhy Avenue,  
Niles, IL,  
USA.

(72) Oppfinner RICHARD E. THOMAS, Chicago, IL,  
ROBERT T. FLORENCE, Park Ridge, IL,  
RUSTOM H. DALAL, Chicago, IL,  
RAYMOND I. SCHEUER, Lindenhurst, IL,  
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Erling Quande,  
Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår et trekomponentsystem for trykte kopieringsark med en skjult avbildning og for utvikling av den skjulte avbildning på kopieringsarkene.

Et system av den beskrevne type anvendes innen det område som betegnes som utvikling av skjult avbildning hvor det anvendes for selvopplæringsmateriale eller selvprøvings- eller flervalgsteknikker for opplæring eller prøving etc. For selvopplæringsmaterialer inneholder bare avbildningen som tilsvarer det riktige svar, én eller flere bestanddeler for synlig utvikling ved riktig avmerking med et skrivestoff omfattende en ytterligere bestanddel eller bestanddeler som er nødvendige for utvikling av farge, for å indikere når det riktige svar er blitt avmerket.

Selvprøvings- og flervalgsystemer omfatter de samme prinsipper. For en ytterligere utnyttelse av disse prinsipper ved utvikling av en skjult avbildning kan det vises til US patent nr. 3451143.

I britisk patentskrift nr. 415535 er beskrevet et firekomponentsystem for bl.a. underholdningsformål eller utdanningsformål, omfattende to separate blandinger hvorav den ene omfatter stivelse og en syre og den annen et vannopløselig nitritt og et vannopløselig jodid, idet en av blandingene påføres på en egnet overflate og den annen derefter bringes i kontakt med den belagte overflate for kjemisk omsetning og utvikling av en farge på overflaten. Ifølge det britiske patentskrift kan f.eks. sitronsyre anvendes i avbildningen for omsetning med nitrittet i fremkaller materialet for fremstilling av salpetersyring som derefter reagerer med jodidet for frigjøring av jod. Det vil ikke oppnås noen virkning ved bruk av sitronsyre alene i avbildningsmaterialet uten at et nitritt er tilstede i fremkalleropløsningen.

136400

2

Fra US patentskrift nr. 3349408 er det kjent et tokomponent-system omfattende et overgangsmetallsalt, som et kobbersalt, som bringes til å reagere med en organisk forbindelse som danner svakt fargede alkoholiske oppløsninger, dvs. i det vesentlige farveløse alkoholiske oppløsninger, for dannelse av et metallkompleks, som et chelat, som er farget. Som den organiske forbindelse er blant en lang rekke andre organiske forbindelser nevnt kaliumjodid + stivelse.

I US patentskrift nr. 3363338 er beskrevet en fremgangsmåte for fremkalling av en usynlig avbildning på et ark og hvori bl.a. stivelse og kaliumjodid anvendes som komponenter i den skjulte avbildning som fremkalles ved avmerking med en sterk, ikke-flyktig syre, som fosforsyre. Den sterke syre er ikke et oxydasjonsmiddel som vil oxydere kaliumjodidet under frigjøring av jod. Fosforsyre eller andre sterke syrer kan anvendes for å katalysere en reaksjon som muliggjør bruk av oxygen i luften for frigjøring av jod fra kaliumjodidet, men dette er en meget langsom reaksjon som krever betraktelig tid for at det skal fremkalles en synlig avbildning. Jodidet er ustabilt og fører hurtig til farveutvikling, slik at den skjulte avbildning snart vil bli synlig med det resultat at det i US patentskriftet beskrevne arrangement ikke vil kunne anvendes i en på forhånd trykket bok eller brosjyre som f.eks. anvendes for opplæringsformål.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe et trekomponentsystem for trykte kopieringsark med en skjult avbildning og for utvikling av den skjulte avbildning på kopieringsarkene og som gir større valgmuligheter for fordeling av komponentene og utnyttelse derav i opplærings- eller instruksjonssystemer, som gir en hurtigere utvikling av en synlig avbildning og en øket fargeintensitet i den utviklede avbildning, som kan utnyttes i elementer med større lagringstid og stabilitet under sterkt varierende betingelser hva gjelder varme og fuktighet og som kan anvendes ved vanlige trykningsprosesser for fremstilling av flere kopier inneholdende den skjulte avbildning alene eller sammen med synlige avbildninger.

Oppfinnelsen angår således et trekomponentsystem for trykte kopieringsark med en skjult avbildning og for utvikling av den skjulte avbildning på kopieringsarkene, og trekomponentsystemet er

særpreget ved at de tre komponenter er a) et mottagermateriale som inneholder stivelse og/eller polyvinylalkohol og som er ømfintlig overfor jod under dannelse av en sterkt intens farge, b) et trykningsmateriale omfattende et oxydasjonsmiddel bestående av et fargeløst, oppløselig kobbersalt og/eller et positivt, organisk halogen-oxydasjonsmateriale, idet trykningsmaterialet anvendes for stedvis å danne den skjulte avbildning på kopieringsarkene og utgjøres av en stensileringsvæske, en olefil væske for anvendelse ved litografisk trykking eller trykksverte, og c) et avmerkingsmateriale som omfatter et jodid som oxyderes på i og for seg kjent måte under frigjørelse av jod når det kommer i kontakt med trykningsmaterialet, idet jodet reagerer med mottagermaterialet under dannelse av en sterkt intens farge og for utvikling av den stedvise skjulte avbildning på kopieringsarkene, idet mottagermaterialet er tilstede på kopieringsarkene eller i blanding med trykningsmaterialet for overføring til kopieringsarkene, og jodidet fortrinnsvis er tilstede som den eneste av de tre komponenter i avmerkingsmaterialet eller foreligger i blanding med mottagermaterialet i avmerkingsmaterialet.

Det foretrekkes som jodid å anvende ammonium- eller alkali-metalljodid, som kaliumjodid og natriumjodid. Da jodidet omfattes i avmerkingsmaterialet, kan fargede jodidsalter anvendes som er istand til å oxyderes under frigjøring av jod.

Som den komponent som det frigjorte jod omsettes med for fremstilling av en synlig avbildning, anvendes et mottagermateriale som er usynlig i kopieringsarket, og det anvendes derfor et mottagermateriale som inneholder stivelse eller polyvinylalkohol eller blandinger derav som er usynlig når det foreligger i de ønskede mengder i kopieringsarket.

Som oxydasjonsmiddel anvendes et materiale som er usynlig i kopieringsarket for derved å gjøre det mulig å anvende det for avgrensning av den usynlige avbildning. Det foretrekkes som oxydasjonsmiddel å anvende et fargeløst, oppløselig kobbersalt, som kobberklorid, -nitrat, -sulfat, -acetat, -lactat, -benzoat eller -stearat. Det kan også anvendes et dobbeltsalt  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl}$  og toverdig kobberammoniumklorid. Dessuten kan det anvendes slike andre oxydasjonsmidler som kobber-m-benzendisulfonat etc.

Det er blitt oppnådd meget gode resultater ved å anvende et

usynlig oxydasjonsmiddel som betegnes som "positivt halogenoxydasjonsmateriale" hvor halogenet er bundet til nitrogen, og som fortrinnsvis er triklormelamin, N-klorsuccinimid, N-bromsuccinimid, N-klorfthalimid, monobromantin, diiodantin, dibrommethylethylhydantoin, diklormethylethylhydantoin, N-bromglutarimid, N-klorglutarimid eller N-haloaminotriaziner. "Dichloramine B" og "Halane" (1,3-diklor-5,5-dimethylhydantoin) kan også anvendes.

Kobberklorid og beslektede salter er sterkt hygroskopiske eller henflytende slik at det av og til oppstår vanskeligheter ved anvendelse av disse under sterkt fuktige betingelser som forekommer i de sydlige områder av de Forenede Stater, og på varme og fuktige sommerdager. Anvendelsen av slike kobbersalter kan forbedres sterkt hva gjelder deres stabilitet ved å anvendes sammen med de ovenfor angitte typer av kobbersalter. Det er også blitt oppnådd meget gode resultater ved anvendelse av en kombinasjon av kobbersaltene og et amin, som piperidin, piperazin, fenylendiamin, talgamin, triklormelamin, triisopropanolamin eller melamin.

Ved fremstillingen av en kopi i overensstemmelse med den foretrukne praksis ifølge oppfinnelsen anvendes stivelsen eller polyvinylalkoholen i kopieringsarket. Da jodidet er utsatt for langsom oxydasjon i luft med en tilsvarende frigjøring av jod og farge, er det uønsket å anvende jodidet i kopieringsarket eller i det trykningsmateriale som danner den usynlige avbildning som er påført på kopieringsarket. Jodidet anvendes således som en bestanddel i den avmerkingsvæske som anvendes for avmerking på avbildningskopieringsarket for å utvikle den synlige avbildning når væsken påføres slik at den kommer i kontakt med den usynlige avbildning. Ved en annen utførelsesform kan mottagermaterialet anvendes sammen med jodidet i avmerkingsmaterialet.

Ved fremstilling av et egnet kopieringspapir er det tilstrekkelig i det fremstilte kopieringspapir å anvende minst 0,1 vekt% stivelse og/eller polyvinylalkohol, selv om det foretrekkes å anvende disse i en mengde av 0,5-5 vekt% av kopieringspapiret. Stivelsen eller polyvinylalkoholen kan innarbeides slik at de er jevnt fordelt i kopieringspapiret ved fremstilling som en bestanddel som er oppløst eller dispergert i oppslømningen eller den blanding som papiret fremstilles fra ved vanlig papirfremstilling. Ved den foretrukne praksis innarbeides stivelsen og/eller polyvinylalkoholen i allerede fremstilt papir ved impregnering

og fortrinnsvis belegning av papiret med en oppløsning inneholdende 3-10 vekt% stivelse eller polyvinylalkohol i et vandig medium, hvorved stivelsen eller polyvinylalkoholen konsentreres på papirets overflate hvor det er lettere tilgjengelig for omsetning med det frigjorte jod.

En typisk blanding for et flytende avmerkingsmateriale er 1-10 vektdeler jodid og 99-90 vektdeler vann.

Denne flytende blanding kan forandres til å inneholde en avmerkingsfarge, som 0,0005-1 vekt% av et fargestoff som f.eks. det gule fargestoff "Calcofast Spirit Yellow G". Som jodid kan kaliumjodid, natriumjodid, ammoniumjodid eller lithiumjodid anvendes. Jodidmengden er ikke av kritisk betydning da det kan anvendes større eller mindre mengder i avmerkingsmaterialet.

En egnet avmerkingsvæske har sammensetningen

2 vekt% kaliumjodid  
97 vekt% vann  
1 vekt% fargestoff

Istedenfor å anvende avmerkingsjodidet i et flytende system, kan det anvendes i et vokskritt, en blyant eller en lignende gjenstand som kan anvendes for avmerking.

Ved litografiske trykningsprosesser anvendes oxydasjonsmidlet som en bestanddel av den litografiske trykksverte som fortrinnsvis fukter de avbildningspåførte deler av den litografiske overflate, i motsetning til de ikke-avbildningspåførte, hydrofile deler som på forhånd fuktes med vann.

Ved stensilering anvendes oxydasjonsmidlet i stensileringsvæsken som tvinges gjennom stensilåpningene og på kopieringsarkene under dannelse av den usynlige avbildning på disse.

Ved boktrykk anvendes oxydasjonsmidlet i den væske som anvendes for fuktning av bokstavene på platen for trykning av kopieringsarkene.

Ved dyptrykk anvendes oxydasjonsmidlet i den væske som holdes tilbake i de fordypninger som er etset i overflaten til platen, for overføring til kopieringspapir som bringes i kontakt med denne.

Ved stempling eller silketrykk anvendes oxydasjonsmidlet i

den flytende trykksverte.

Ved hver av disse trykningsprosesser er jodidet begrenset til anvendelse i det avmerkingsmateriale som anvendes for avmerking av det trykkede ark, og til anvendelse av polyvinylalkohol eller stivelse i oxydasjonsmidlet i trykksverten eller sammen med jodidet i avmerkingsmaterialet, og fortrinnsvis i det papir som kopien produseres på.

Det nedenstående eksempel angår en typisk trykksverte inneholdende oxydasjonsmidlet for anvendelse ved stempling.

#### Eksempel

4	dråper	konserveringsmiddel "Dioxin"
0,25 g		ammoniumalun
9,00 g		gummi arabicum
3,50 g		"Penford Gum-200" (stivelse)
0,75 g		formalin
1,00 g		natriumstearat
84,00 g		vann
36,5 g		glycerol
10,00 ml		n-butanol
0,725 g		triklormelamin
0,725 g		kobberklorid

"Penford"-gummien (stivelse) oppvarmes og omrøres inntil den er oppløst eller omdannet til en kolloidal dispersjon og bringes derefter sammen med resten av bestanddelene og dispergeres, f.eks. ved anvendelse av en kulemølle eller kolloidmølle etc.

Den fremstilte trykksverteblanding kan påføres på avtryknings- eller kopieringspapiret med et gummistempel, ved silkestrykk, jettrykning eller boktrykk. De tørkede trykksverteavbildninger er usynlige og kan utvikles ved behandling av de riktige områder med en 2% vandig oppløsning av kaliumjodid.

I den ovenfor angitte blanding kan kobber-m-benzendisulfonat anvendes istedenfor triklormelaminet, og triklormelaminet eller kobberkloridet kan anvendes alene som oxydasjonsmiddel i tilsvarende mengder. Polyvinylalkohol kan anvendes istedenfor "Penford"-gummien. Kobberkloridet eller triklormelaminet kan erstattes med andre kobbersalter eller med et positivt halogen-

oxydasjonsmiddel eller en kombinasjon derav i en mengde av 0,5-10 vekt% av trykksverten.

Dersom det i materialene som danner den latente avbildning er tilstede en svak farge, kan denne skjules ved bruk av et farget kopi- eller avtrykningsark, fortrinnsvis med samme farge som avbildningen for bedre å skjule denne.

Kopieringsarkene kan derefter anvendes som opplæringsmateriale eller prøvemateriale som fordeles for anvendelse. Dersom ved avmerking av arket med den ovenfor beskrevne avmerkingsvæske denne påføres en ikke-avbildningspåført del av arket, vil det bare bli synlig en farge som innføres med avmerkingsmaterialet for å indikere det sted som er blitt avmerket. Når avmerkingsmaterialet påføres en usynlig avbildning, oxyderes jodidet i avmerkingsmaterialet straks av oxydasjonsmidlet i den usynlige avbildning under frigjøring av jod, og jodet danner flekker eller reagerer med stivelsen under dannelse av en synlig avbildning med høy fargeintensitet og indikerer at avmerkingsmaterialet er blitt påført en del av kopieringsarket inneholdende den usynlige avbildning.

#### P a t e n t k r a v

1. Trekomponentsystem for trykte kopieringsark med en skjult avbildning og for utvikling av den skjulte avbildning på kopieringsarkene, k a r a k t e r i s e r t v e d at de tre komponenter er
  - a) et mottagermateriale som inneholder stivelse og/eller polyvinylalkohol og som er ømfintlig overfor jod under dannelse av en sterkt intens farge,
  - b) et trykningsmateriale omfattende et oxydasjonsmiddel bestående av et farveløst, oppløselig kobbersalt og/eller et positivt, organisk halogen-oxydasjonsmateriale, idet trykningsmaterialet anvendes for stedvis å danne den skjulte avbildning på kopieringsarkene og utgjøres av en stensileringsvæske, en oleofil væske for anvendelse ved litografisk trykking eller en trykksverte, og
  - c) et avmerkingsmateriale som omfatter et jodid som oxyderes på i og for seg kjent måte under frigjørelse av jod når det kommer i kontakt med trykningsmaterialet, idet jodet reagerer

med mottagermaterialet under dannelse av en sterkt intens farge og for utvikling av den stedvise avbildning på kopieringsarkene,

idet mottagermaterialet er tilstede på kopieringsarkene eller i blanding med trykningsmaterialet for overføring til kopieringsarkene, og jodidet fortrinnsvis er tilstede som den eneste av de tre komponenter i avmerkingsmaterialet eller foreligger i blanding med mottagermaterialet i avmerkingsmaterialet.

2. System ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det positive halogen-oxydasjonsmateriale er triklormelamin, N-klorsuccinimid, N-bromsuccinimid, N-klorfthalimid, monobromantin, dijodantin, dibrommethylethylhydantoin, diklormethylethylhydantoin, N-bromglutarimid, N-klorglutarimid eller N-haloaminotriaziner.

3. System ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at oxydasjonsmidlet er et kobbersalt og et amin bestående av piperidin, piperazin, fenylendiamin, talgamin, triklormelamin, triisopropanolamin eller melamin.

4. System ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at oxydasjonsmidlet foreligger i en stensileringsvæske som tvinges gjennom et stensilarks stensilåpninger og på kopieringsark for fremstilling av en kopi inneholdende den skjulte avbildning.

5. System ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at oxydasjonsmidlet foreligger i en oleofil væske som anvendes for fuktning av en avbildningspåført litografisk plate for overføring av den oleofile væske fra masterens avbildningspåførte områder til kopieringsark.

6. System ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at oxydasjonsmidlet foreligger i trykksverten når trykningsprosessen er en boktrykkprosess, en dyptrykkprosess, en silke-trykkprosess, en jettrykningsprosess eller en stempelprosess.

136400

FIG. 1

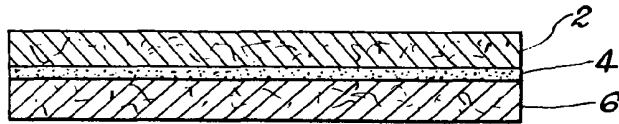


FIG. 2

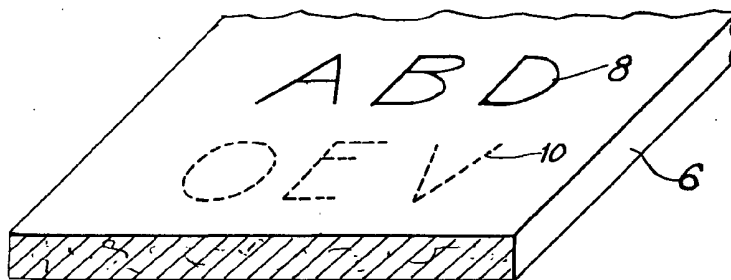


FIG. 3

