



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (II) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 133024**

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

(21) Patentsøknad nr. 2380/71

(22) Inngitt 23.06.71

(23) Løpedag 23.06.71

(41) Alment tilgjengelig fra 27.12.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 17.11.75

(30) Prioritet begjært 24.06.70, 01.12.70, 02.04.71, USA, nr. 49557,  
94170, 130831

(54) Oppfinnelsens benevnelse Trykkfølsomt kopieringsmateriale.

(71)(73) Søker/Patenthaver NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, THE,  
Main and K Streets, Dayton 9,  
Ohio, USA.

(72) Oppfinner BROCKETT, Bruce Wilford,  
MILLER, Robert Erwin,  
Dayton, Ohio, USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 1213142  
Finsk utl. skrift nr. 1569680, 1577293  
US patent nr. 3432327

133024

Foreliggende oppfinnelse angår trykkfølsomt kopieringsmateriale hvor i det vesentlige fargeløse, flytende kromogene stoffer innkapslet i polymert materiale danner farge ved reaksjon med en med-reaktant under påvirkning av skrive-trykk eller mekanisk trykk.

Trykkfølsomme kopieringsmaterialer av denne type er velkjent og når det gjelder de fargedannende systemer har den tekniske utvikling hovedsakelig dreiet seg om reaksjoner som omfattet fargeløse forløpere for trifenylmetanfargestoffer som krystallfiolett-lakton og medreaktanter i form av sure stoffer som sure leirer og oljeoppløselige fenolaldehyd-harpikser.

Selv om mange metallkomplekser, særlig av katekol-derivater lenge har vært kjent som kraftig fargede, tilsynelatende sorte materialer egnet for bruk i blekk på vannbasis, har metallkatekolreaksjonssystemet som in situ fargedanner for trykkfølsomt kopieringsmateriale ikke vunnet alminnelig utbredelse. Blant grunnene til at metallkatekol-reaksjonssystemet i stor utstrekning har vært unngått for dette formål er at, såvidt man vet, man har antatt at reaksjonen til blekkpigmenter utelukkende foregikk med begge reaktanter i oppløsning, enten i hydrofobe eller hydrofile miljøer, men vanligvis i vannoppløsning. Innkapsling av vann og vandige oppløsninger er ikke teknisk økonomisk gjennomførlig i større målestokk på et sterkt konkurransepreget og lavpriset marked som kopieringsmaterialeområdet. Innkapsling av organiske hydrofile væsker er velkjent men unngås likeledes vanligvis i teknisk papirbelegningspraksis på grunn av at hydrofile væsker er vanskelig å holde i mikrokapsler og fordi koacervat-innkapslingen av hydrofilvæske vanligvis krever hydrofobe flytende innkapslingsmedia som er kostbare og vanskelig å behandle. Hydrofobe (oljeaktige) væsker

**133024**

holdes lettere tilbake i mikrokapsler og kan innkapsles på økonomisk måte i vandige fremstillingsblandinger. Oljeoppløselige metallsalter som er egnet for omsetning med oljeoppløselige kompleksdannere er imidlertid uvanlige, kostbare å fremstille og anvende, vanligvis sterkere farget enn vannoppløselige metallsalter og reagerer for langsomt med kompleksdannere i oljeoppløsning til å kunne gi et teknisk brukbart kopieringsmateriale.

Britisk patent nr. 1.213.142 beskriver et system hvori et innkapslet oljeoppløselig gelateringsmiddel kan anvendes i kombinasjon med et vannoppløselig vanadiumsalt. I dette system er imidlertid vanadiumsaltet tilstede i en vandig oppløsning og blir holdt i mikrokapsler. Med dette arrangement unngår man følgelig ikke vanskeligheten med innkapsling av hydrofile væsker.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den erkjennelse at det vannoppløselige vanadiumsalt ikke behøver å være i oppløsning for å bevirke en effektiv fargereaksjon, men kan være tilstede som tørre partikler i et bindemiddelmateriale. Oppfinnelsens system anvender således innkapslede små dråper av oljeoppløselige chelateringsmidler i kombinasjon med tørre, partikkelformede, oljeoppløselige (vannoppløselige) vanadiumsalter. Med denne kombinasjon unngås i stor grad de ovennevnte ulemper.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt et trykkfølsomt kopieringsmateriale omfattende minst en første og en andre fargedannende reaktant anbragt på det samme eller separate bærerark og som reagerer med hverandre for dannelsen av et farget tegn, hvor den første reaktant er et fargedannende organisk chelateringsmiddel oppløst i en hydrofob væske og holdt på bærerarket i form av små dråper inneholdt i trykkbristbart, hydrofilt, polymert filmmateriale, og hvor den andre reaktant er et vannoppløselig vanadiumsalt, kjennetegnet ved at vanadiumsaltet er tilstede i et belegg som et i et bindemiddel findelt, fast materiale og ved at ingen hydrofil væske er tilstede i belegget.

De to fargereaktanter danner, når de befinner seg på hvert sitt ark, et overførings- eller skriveark og et mot-tagerark. I et selvforsynt kopieringsark befinner begge

reaktanter seg på samme ark. Eksempler på slike ark og på forskjellige beleggoppslemminger for dette bruk følger siden i de spesielle eksempler.

Blant egnede organiske chelateringsmidler for anvendelse til fremstilling av fargede metallkompleks-merker er særlig katekolderivater velegnet: estere av gallussyre som n-propylgallat, n-butylgallat, n-oktylgallat, 2-etylheksylgallat, alkylkatekoler som 4-tertbutylkatekol, 3,5-di-tert-butylkatekol, 4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)katekol, 3,6-diisopropylkatekol og nordihydroguaiaretinsyre, 2,3-dihydroksynaftalen, 2,3,4-trihydroksyacetoferon, pyrogallol, tiokatekoler som 2,2'-tiobis-(p-kresol), 1,1'-tiobis(2-naftol), 2,2'-tiobis(4,6-diklorfenol), 2,2'-tiobis(6-tert-butyl-4-metylphenol), quercetin og halogenkatekoler som tetraklorokatekol og tetrabromkatekol. Mange andre organiske stoffer vil på kjent måte gi fargede komplekser med vanadiumsalter. Fagfolk vil lett kunne finne andre egnede organiske chelateringsmidler.

Det skal bemerkes at de såkalte tiokatekoler som er nevnt ovenfor, alle er o,o'-tiobisfenoler, slik at tiosubstituenten deles av de to ringer og hver av de to ringer kan ansees som et tiokatekolderivat. Disse "dobbelte" tiokatekolderivater gir ikke så intense merker som alkylgallater, men er egnet fordi de generelt gir mer stabile vanadiumkompleksfarger som ikke forsvinner.

Egnede hydrofobe oppløsningsvæsker for kompleksdannerne omfatter aminer som 2-etyl-1-aminoheksan, diisobutylamin, tributylamin, alkoholer som dekanol og oktanol, halogenhydrokarboner som p-fluortoluen, halogenerte alkoholer som 2-metyl-3,3,4,4,5,5,6,6-oktafluor-2-heksanol, estere av uorganiske syrer som trikresylfosfat, tri-n-butylfosfat, estere av organiske syrer som di-n-butylfumarat, di-n-oktyladipat, di-n-oktylftalat, di-2-etylheksylftalat også kalt dioktylftalat, og bomullsfrøolje, hydrokarboner som monoisopropyl-bifenyl; nitroalkaner som 1-nitropropan, ketoner som 1-fenyl-2-propanen; og amider som N,N-dimetyloljesyreamid. Alle disse oppløsningsmidler oppløser tilstrekkelig kompleksdanningsmiddel til å reagere tilfredsstillende med vanadiumsalter. Den anførte liste av oppløsningsmidler er ikke på noen måte fullstendig. Man vil se at de oppførte oppløsningsmidler dekker et temmelig

## 133024

stort antall forskjellige kategorier av olje. Ved praktiske forsøk kan man finne andre brukbare oppløsningsmidler som oppløser minst 3 vekt-% av det valgte gelateringsmiddel.

Blant de egnede olje-uoppløselige vanadiumsalter nevnes ammoniumvanadat, natriumvanadat og natriumortovanadat, men ethvert oljeuoppløselig vanadiumsalt som kan danne kompleks med nevnte gelateringsmiddel er egnet.

Man har funnet at tilsetning av partikkelformet siliciumdioksyd til mottagerark-oppslemmingen har tendens til å øke avtrykksintensiteten, merkedanningshastigheten og blekningshastigheten for vanadiumkomplekstegn som føres ned på mottagerarket. Videre vil tilsetning av findelt partikkelformet kalsiumkarbonat forbedre tegnintensiteten, vesentlig senke blekningshastigheten og ikke ha noen vesentlig virkning på tegndanningshastigheten. Modifisering av vanadiumsaltbelagte mottagerark ved tilsetning av både kalsiumkarbonat og siliciumdioksyd til belegget gir et ark som danner et intenst tegn fortere enn et ark belagt med bare vanadiumsalt og som også motstår tegnnavbleking bedre enn ikke-modifiserte ark. Den gunstige virkning av siliciumdioksydet på tegndanningshastigheten er særlig tydelig når vanadiumsaltet og siliciumdioksyd-materialet oppmales sammen som f.eks. i en kulemølle, før de tilsettes til den vandige oppslemming.

En bedre løsning på problemet med å unngå den vanlige avblekning for vanadiumkomplekstegn uten i for sterk grad å nedsette tegnintensiteten og tegndanningshastigheten består i å tilsette et oljeoppløselig, polymert fenolaldehydharpiksmateriale til vanadiumsaltbelegget. Med eller uten kalsiumkarbonat, vil stabiliteten hos vanadiumkomplekstegn økes betraktelig i nærvær av slike fenolharpikser. Som man vil se av de følgende eksempler oppnås den beste balanse mellom ønskede egenskaper ved tegndanning mellom organiske kompleksdannere og vanadiumsalter på belagte ark som også i tett blanding inneholder findelte partikler av siliciumdioksydgel og oljeoppløselig fenolaldehydharpiks som p-fenylfenolformaldehyd eller p-tert-butylfenolformaldehydharpikser. Egnede fenolharpikser for dette formål er de samme som er anvendt for fremkalling av farge i trifenylmetanforløpere ved de kjente trykkfølsomme kopieringsmaterialer, men man har funnet at resoler, som bare har hatt

begrenset anvendelse med trifenylmetanfargestoff-forløpere, er særlig virkningsfulle til stabilisering av vanadiumkomplekstegn og til å hindre at disse avblekes ved å utsettes for lys, luft og fuktighet. Egnede resoler i denne forbindelse er oljeoppløselige fenolformaldehydharpikser med et metylolinnhold på 5 - 30 % og fortrinnsvis ca. 10 - 20 %, hvor fenolformaldehydharpiksen hovedsakelig er et reaksjonsprodukt mellom formaldehyd og para-substituert fenol, men som også kan inneholde endel fenolenheter avledet fra fenoler som er usubstituert i orto- og para-stillinger. Nærvær av slike para-usubstituerte fenolenheter til modifikasjon av polymerkjeden kan føre til en del kryssbindingsdannelse som ikke er særlig gunstig for harpiksens virkninger, men som ikke er skadelig hvis tendensen holdes nede, og til øket metylolinnhold i polymersammensetningen. En foretrukket fenolformaldehydharpiks er p-tert-butylfenolformaldehydharpiks som er ca. 50 - 60 % tetramer eller høyere polymer, 20 - 30 % trimer og 10 - 15 % monomer-dimer, videre karakterisert ved et metylolinnhold på ca. 16 %.

Den mekanisme hvorved slike fenolharpikser gir vanadiumkomplekstegn øket stabilitet, selv i nærvær av siliciumdioksydgel som medfører større avtrykksintensitet og tegndanningshastighet, er ikke forstått. Det synes usannsynlig at kalsiumkarbonat og fenolharpiks øker tegnstabiliteten via samme mekanisme, men de har begge denne virkning, og de beskrevne fenolharpikser har vist seg særlig egnet for dette formål.

En ytterligere og uventet fordel ved fremstilling av kopieringsmateriale i henhold til oppfinnelsen er at farge-danningsreaksjonene forløper tilfredsstillende i nærvær av vanlige trykksvertevæsker som inneholder polare ikke-flyktige væsker som glykoler og estere. Fargefremkalling fra fargeløse trifenylmetanfargestoff-forløpere som danner fargen som et resultat av en syre-base-reaksjon inhiberes av slike polare ikke-flyktige væsker. Når man innkapsler oppløsninger av organiske chelateringsmidler, kan kapslene suspenderes i trykksvertevæske som omfatter polare ikke-flyktige væsker, og overføres på en papirflate ved hjelp av en trykkpresse for fremstilling av et trykkfølsomt overføringsark. Kapsler har tidligere vært trykket på papirark, men, såvidt man vet, har slike fremgangsmåter alltid vært begrenset til spesielle og uøkonomiske trykke-

# 133024

væsker eller -prosesser hvor kapselinnholdet var dråper av fargeløst kromogent materiale. Anvendelse av vanlige ikke-flyktige polare trykksverte-væsker og -prosesser for påtrykking av kapsler på papir for fremstilling av kopieringsmaterial-overføringsark har vært begrenset til kapsler som inneholdt forhåndsfargede bestanddeler som sot eller andre pigmenter.

Når man benytter koacervering i et vandig medium for innkapsling av den hydrofobe oppløsning av organisk kompleksdanner, bør av praktiske grunner kompleksdanningsmidlet være i det vesentlige vannuoppløselig, fortrinnsvis under 1 % oppløselig.

Det følger en rekke eksempler på belegg-oppslemmin-ger og belagt kopieringsmateriale som illustrerer oppfinnelsen. Alle mengdeforhold og konsentrasjoner er på vektbasis og som vekt-% hvor intet annet er oppført.

## Overføringsark

Man fremstilte en serie kapselholdige overføringsark med beleggvekt  $4,5 \text{ g/m}^2$  ved å belegge med følgende vandige opp-slemmingspreparat på underlagsark av limt papir med Mayer-beleggstav nr. 18:

|                               | <u>Vektdeler fuktig</u> | <u>Vektdeler tørt</u> |
|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Kapsler                       | 220                     | 40                    |
| Alfa-cellulosefibre           | 15                      | 15                    |
| Stivelsesbindemiddel (vandig) | 20                      | 4                     |

Man kan tilsette en liten mengde ekstra vann om nødvendig for å gi god beleggkonsistens.

Kapslene ble fremstilt ved kompleks-koacervering med forskjellige indre faser. De forskjellige indre faser som dannet de forskjellige belagte overføringsark, var:

| <u>Overføringsarkets betegnelse</u> | <u>Kapslenes indre fase<br/>(10 %ige oppløsninger)</u> |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| CB-A                                | EHG i DOA                                              |
| CB-B                                | EHG i TBP                                              |
| CB-C                                | EHG i 1:1 DOA-TBP                                      |
| CB-D                                | Propylgallat i 1:1 TCP-TBP                             |
| CB-E                                | 2,3-dihydroksynaftalen i<br>1:1 TCP-TBP                |
| CB-F                                | 2,3,4-trihydroksyacetoferon<br>i TBP                   |

| <u>Overføringsarkets betegnelse</u> | <u>Kapslenes indre fase<br/>(10 %ige oppløsninger)</u>  |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| CB-G                                | 3,6-diisopropylkatekol i TBP                            |
| CB-H                                | Nordihydroguaiaretinsyre i TBP                          |
| CB-I                                | 1:1 EHG-2,2'-tiobis(4,6-diklor-<br>fenol) i 1:1 TBP-DOA |

(EHG er 2-etylheksylgallat. DOA er di-2-etylheksyladipat som vanligvis kalles dioktyladipat. TBP er tri-n-butylfosfat. TCP er trikresylfosfat).

#### Mottagerark

Man fremstilte en serie belegg-oppslemminger for mottagerark ved i en egnet blander å sammenblande de forskjellige stoffer som er oppført nedenfor sammen med 1,5 deler ammoniumvanadat, 2 deler stivelse, 18 deler latex og 150 deler vann:

| <u>Mottagerarkets betegnelse</u> | <u>Vektdeler tilsatt</u>                                                            |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| CF-2                             | 80 "Syloid-72"                                                                      |
| CF-3                             | 80 CaCO <sub>3</sub>                                                                |
| CF-4                             | 40 "Syloid-75", 40 CaCO <sub>3</sub>                                                |
| CF-5                             | 36 "Syloid-72", 36 CaCO <sub>3</sub> ,<br>8 para-phenylfenolformaldehyd-<br>harpiks |
| CF-6                             | 76 "Syloid-72", 4 para-tert-<br>butylfenolformaldehydharpiks,<br>2 glycerol         |

("Syloid" er varemerket for en gruppe amorfe siliciumdioksydgeler i mikronstørrelse. "Syloid-72" og "Syloid-75" er nesten nøytrale, sterkt oljeabsorberende siliciumdioksydgeler hvor kvalitet 72 har en midlere partikkelstørrelse på ca. 4 mikron og kvalitet 75 på ca. 2,6 mikron. Den latex som er anvendt er en karboksylert 60:40 styren-butadien-latex som f.eks. "Dow 620". Man kunne bruke andre bindemidler om ønsket. Ovenstående styren-butadien-latex og akryllatexer, polyvinylacetatlatexer, stivelsesoppløsninger og polyvinylalkoholoppløsninger viste seg alle å være tilfredsstillende enten alene eller blandet med andre bindemidler.

#### Selvforsynt kopieringsark

Når limte ark ble belagt med en av de nevnte CB-oppslemminger og deretter etter tørking belagt med et ytterligere belegg av en av de oppførte CF-oppslemminger, fikk man et

**133024**

— selvforsynt ark som ved påvirkning av skrivetrykk uten andre hjelpemidler ga et kraftig fargetegn. En særlig egnet kombinasjon av belegg for fremstilling av selvforsynte ark var CF-6-oppslemming belagt på CB-B-belegg. Man oppnådde lignende resultater ved omvendt rekkefølge, idet man nedfelte en CB-oppslemming over et CF-belegg.

Kopieringsark-par ble fremstilt for prøving, idet man anvendte ovenstående overføringsark og mottagerark som var lagt mot hverandre med de belagte flater innover i midten av et kopisett. Belegget på overføringsarket virket som en overføringsflate når den ubelagte side av overføringsarket ble skrevet på med maskin ved at kapslene knustes bokstavis og frigjorde det flytende innhold i kapslene på belegget i mottagerarket for utvikling av fargen. Overførte avtrykk på mottagerarkene ble undersøkt med hensyn på tegnintensitet i et refleksjons-spektrofotometer (opasimeter). Skrivemaskintype-intensitetsindeks (som er 100 ganger forholdet mellom tegn-refleksjon og bakgrunnsrefleksjon er oppført for de mest interessante CB-CF-kombinasjoner. En skrivemaskin-intensitetsindeks (typewriter intensity index TI) på 100 angir intet avtrykk og lavere tall angir mer intense avtrykk som følgelig har større kontrast mot bakgrunnen. De fleste av de oppførte tall gjengir teknisk og markedsmessig brukbar kvalitet selv om enkelte CB-CF-kombinasjoner er oppført for å vise virkningen av forskjellige additiver selv om disse CB-CF-kombinasjoner kan ha dårligere teknisk kvalitet på enkelte områder. I alminnelighet vil en skrivemaskin-intensitetsindeks på under 60, med sort sverte, angi et avtrykk som er tilstrekkelig intenst til å fremstå lettleselig og estetisk tilfredsstillende for det menneskelige øye.

De fire tall som er oppført i den følgende tabell i forbindelse med forskjellige CB-CF-kombinasjoner er i den oppførte rekkefølge: Skrivemaskinintensitetsindeksen TI målt umiddelbart etter tegnsettingen, TI målt 20 minutter senere, TI målt etter 50 timers eksponering overfor sollys gjennom vindusglass og TI målt etter en ukes eksponering med værelsesbelysning (natt, mørke, dag, fluorescerende lys pluss indirekte sollys).

— For de anførte CB-CF-kombinasjoner er således en

sammenligning mellom de første to tall en indikasjon på farge-danningens hastighet. Jo nærmere de første to tall ligger hverandre, desto høyere er den potensielle fargemengde som ble fremkalt umiddelbart.

Det tredje og fjerde tall som er oppført for hver CB-CF-kombinasjon, er et mål på tegnstabiliteten eller blekningsbestandigheten for hvert tegn. Hvis det tredje eller fjerde tall ligger tett opptil tall nummer to, vil avtrykket ikke avblekes under forsøksbetingelsene.

Sammenligning mellom CF-3, CF-4 og CF-5 med CF-2 og CF-6 viser kalsiumkarbonatets evne i mottagerarkbelegget til å øke tegnintensiteten og øke avtrykksstabiliteten sammenlignet med siliciumoksydholdige ark.

| CF-2 | CF-3            | CF-4            | CF-5            | CF-6        |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|
| CB-A |                 |                 | 56,49,51,56     | 49,46,56,60 |
| CB-B | 54,37,<br>55,53 | 97,81,58,<br>61 | 69,48,53,<br>65 | 63,46,44,54 |
| CB-C |                 |                 |                 | 52,38,46,51 |
| CB-D |                 |                 |                 | 49,44,53,56 |
| CB-E |                 |                 |                 | 52,42,48,50 |
| CB-F |                 |                 |                 | 55,43,51,51 |
| CB-G |                 |                 |                 | 40,27,40,47 |
| CB-H |                 |                 |                 | 37,27,64,52 |
| CB-I |                 |                 |                 | 60,41,49,42 |
|      |                 |                 |                 | 56,46,54,55 |

Sammenligning mellom CF-2 og CF-4 med CF-3 viser fordelene ved å innarbeide siliciumdioksydgel i mottagerarkbelegget. Generelt finner man at mottagerark inneholdende fin-delt amorf siliciumdioksydgel gir hurtigere fargefremkalling og sterkere avtrykk enn belegg som ikke har siliciumdioksydgel som bestanddel. Imidlertid har man funnet det mest fordelaktig om siliciumdioksydgelen er på det nærmeste nøytral (5 % oppslemming i vann, pH 6,6 til 7,6) og viser en oljeabsorpsjonsevne på 150 kg eller mer pr. 100 kg siliciumdioksydgel.

Tilsetning av oljeoppløselig fenolaldehydharpiks til et mottagerark som allerede inneholder siliciumdioksydgel gir en svakt øket avtrykksintensitetsforbedring som man vil se ved å sammenligne CF-4 med CF-5. Oljeoppløselig fenolaldehyd-

**133024**

harpikser er så effektive på dette området at anvendelsen av kalsiumkarbonat eventuelt kan utelates: CF-6, et utmerket mottagerark, inneholder intet kalsium og gir tilstrekkelig intense og stabile avtrykk. Tilfredsstillende mottagerark, men ikke så gode som CF-6 f.eks., ble fremstilt ved å utelate både kalsiumkarbonatet og siliciumgel og bare tilsette p-fenylfenol-formaldehydharpiks for å øke tegnfremkallingshastigheten og stabiliteten. En liten mengde glycerin ble vanligvis tilsatt til fenolformaldehydharpiksholdige preparater for å hindre gulning av arket.

Lagringsbestandigheten for belagte ark i henhold til oppfinnelsen har vist seg å være fremragende. F.eks. har CB-A- og CB-C-ark vist seg å virke tilfredsstillende etter lagring i tre uker under forhold på 32°C og 90 % relativ fuktighet. Generelt gir mottagerark i henhold til oppfinnelsen bedre avtrykk etter aldring enn når de er friskt fremstilt, d.v.s. at man får mer intense avtrykk med like stor stabilitet som dannes hurtigere etter aldring av mottagerarkene.

En alternativ fremgangsmåte for fremstilling av overføringsark består i å påføre papiroverflaten en organisk hydrofob oppløsning av kompleksdanner som små dråper i en kontinuerlig film som er det tørkede residuum av en vandig emulsjon av de hydrofobe dråper og et polymert filmdannende materiale som gelatin eller gelatin-gummiarabikum. Generelt gir en slik tørket emulsjonsfilm ikke så gode resultater som individuelle mikrokapsler.

Det foretrukne overføringsark ble fremstilt som oppført ovenfor med kapsler inneholdende som indre fase en 10%ig oppløsning av 2-etylheksylgallat i en 4:1 blanding av dioktylftalat og tri-n-butylofosfat. Det foretrukne mottagerark ble fremstilt inneholdende følgende forbindelser: 1 del ammoniumvanadat, 1 del stivelsesbindemiddel, 14 deler latexbindemiddel, 123 deler vann, 2 deler natriumsilikat, 10 deler "Syloid-72", 69 deler kalsiumkarbonat og 3 deler p-tert-butylofenolformaldehydharpiks med metylolinnhold på 16 %.

**133024****P a t e n t k r a v**  
-----

1. Trykkfølsomt kopieringsmateriale omfattende minst en første og en andre fargedannende reaktant anbragt på det samme eller separate bærerark og som reagerer med hverandre for dannelsen av et farget tegn, hvor den første reaktant er et fargedannende organisk chelateringsmiddel oppløst i en hydrofob væske og holdt på bærerarket i form av små dråper inneholdt i trykkbristbart, hydrofilt, polymert filmmateriale, og hvor den andre reaktant er et vannoppløselig vanadiumsalt, k a r a k t e r i s e r t v e d at vanadiumsaltet er tilstede i et belegg som et i et bindemiddel findelt, fast materiale og ved at ingen hydrofil væske er tilstede i belegget.
2. Kopieringsmateriale som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at vanadiumsaltet er innarbeidet i et belegg i omhyggelig blanding med en oljeoppløselig fenolaldehydharpiks.
3. Kopieringsmateriale i henhold til krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at harpiksen er en fenolformaldehydharpiks med fenolenheter avledet hovedsakelig fra p-tert-butylfenol.
4. Kopieringsmateriale som angitt under ett av kravene 2 eller 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at harpiksen har et metylolinnhold på 5 - 30, fortrinnsvis 10 - 20 %.
5. Kopieringsmateriale som angitt i ett eller flere av kravene 2 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget ytterligere inneholder findelte partikler av siliciumdioksydgel.
6. Kopieringsmateriale som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at siliciumdioksydgelen er en sterkt oljeabsorberende amorf siliciumdioksydgel med nøytral pH.
7. Kopieringsmateriale som angitt i ett eller flere av kravene 4 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget ytterligere inneholder findelte partikler av kalciumkarbonat.