

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

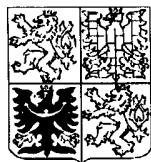
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3190-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **31. 10. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **31.10.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/9522233**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 403/10
C 07 D 403/12
C 09 D 11/00

(71) Přihlášovatel:

THE WIGGINS TEAPE GROUP LIMITED,
Basingstoke, GB;

(72) Původce:

Sheiham Ivan, Marlow, GB;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;

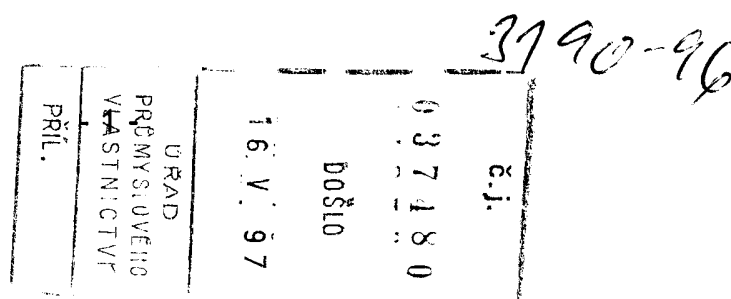
(54) Název přihlášky vynálezu:

Kopírovací materiál, citlivý na tlak

(57) Anotace:

Kopírovací materiál citlivý na tlak obsahuje substrát, nesoucí izolované kapičky olejového roztoku chromogenního materiálu, obalené případným tlakem rozrušitelným pláštěm. Chromogenní materiál vytvoří ve styku s látkou pro vyvíjení barvy barvu jinou než modrou nebo černou a obsahuje fluorescenční složku. To umožňuje ověření autentičnosti kopírovaného materiálu ozářením ultrafialovým světlem za poskytnutí fluorescence. Fluorescenčním materiálem může být například 2,2-bis(4-|2-|4-diethylaminofenyl)-chinazolin-4-yloxy|fenyl)propan nebo 1-(3-methoxy-4-dodecyloxyfenyl)-2-(2'-chinolyl)ethylen. Nefluorescenční chromogenní materiál (materiály) se s výhodou používají v kombinaci s fluorescenčním chromogenním materiálem (materiály).

CZ 3190-96 A3



Kopírovací materiál citlivý na tlak

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká kopírovacího materiálu, citlivého na tlak, známého také jako bezuhlový kopírovací papír.

Dosavadní stav techniky

Kopírovací materiál citlivý na tlak je dobře znám a široce
10 používán při výrobě sad obchodních formulářů. Jsou známy různé typy kopírovacích materiálů citlivých na tlak, z nichž nejpoužívanější je transferový typ. Sady formulářů, které používají transferový typ na tlak citlivého kopírovacího materiálu obsahují vrchní list (obvykle znám jako „CB“ list), který je na spodní straně pokryt mikropouzdry,
15 obsahujícími alespoň jeden chromogenní materiál (označovaný také jako barvotvorný prostředek - colour former), rozpuštěný v oleji nebo olejovém rozpouštědle a spodní list (obvykle znám jako „CF“ list), pokrytý na vrchním povrchu látkou pro vyvíjení barvy. Jestliže je požadována více než jedna kopie, jsou vloženy jeden nebo více
20 prostředních listů (obvykle známých jako „CFB“ listy), které jsou na spodním povrchu pokryty mikropouzdry a na horním povrchu látkou pro vyvíjení barvy. Zobrazovací tlak, kterým na list působí ruční psaní, psaní na stroji nebo razicí tisk (např. jehličkový nebo kopretinou), roztrhne mikropouzdra, čímž uvolní nebo přeneseme roztok
25 chromogenního materiálu na látku pro vyvíjení barvy a tím dojde k chemické reakci, která vyvolá barvu chromogenního materiálu a tak vytvoří obraz kopie.

Jednou z možností výše popsaného uspořádání je přítomnost roztoku chromogenního materiálu v izolovaných kapičkách v souvislé vrstvě, citlivé na tlak, namísto v jednotlivých mikropouzdech, citlivých na tlak.

5 V dalším typu kopírovacího systému, citlivého na tlak, který se obvykle označuje jako „self-contained“ nebo autogenní systém, jsou mikropouzdra a reagentie vyvíjející barvu obsaženy ve stejném povrchu listu a ruční nebo strojové psaní na listu, umístěném nad ním, způsobí roztržení mikročástic na takto potaženém listu a uvolnění
10 roztoku chromogenního materiálu, který pak reaguje s látkou, vyvíjející barvu, přítomnou na listu, za vzniku barevného obrazu.

Sady obchodních formulářů, používající kopírovací materiály citlivé na tlak mohou být výhodné v řadě použití, např. obchodním, komerčním a v národních nebo vládních úřadech. Pro některé z
15 mnoha současných nebo potenciálních způsobů použití těchto produktů se požaduje, aby alespoň jeden z listů, tvořících sadu formulářů, mohl zahrnovat určitý bezpečnostní prvek, aby mohla být ověřena jeho autentičnost. To je např. v případě, když jeden z listů sady má být použit jako důkaz k oprávnění k platbě, např. pro
20 nezaměstnané, nemocné nebo penzisty nebo ke vrácení daně nebo celního poplatku. Takové platby se často provádí předložením příslušné dokumentace v pokladně. Požaduje se, aby byl pokladník schopen ověřit autentičnost předloženého dokumentu před provedením platby. Je tedy potřeba kopírovací materiál citlivý na tlak,
25 obsahující bezpečnostní prvek, jehož prostřednictvím může být autentičnost ověřena.

V principu by mohl být bezpečnostní prvek sady obchodních formulářů vytvořen použitím běžného bezpečnostního papíru jako základního papíru, který se dále potahuje mikropouzdry a látkou pro
30 vyvíjení barvy. Takový bezpečnostní papír, jehož příklad se popisuje v naší evropské patentové přihlášce No. 391542A, může být

legalizován použitím ověřovací reagentie, která po nanesení na pravý bezpečnostní papír způsobí barevnou změnu. V praxi jsou však takové bezpečnostní papíry pro normální použití v sadách obchodních formulářů příliš drahé vyjma zvláštních případů, jako jsou šeky.

5

Podstata vynálezu

Cílem předkládaného vynálezu je poskytnutí kopírovacího materiálu citlivého na tlak, obsahujícího cenově výhodný a snadno ověřitelný bezpečnostní prvek. Podle prvního aspektu vynálezu se
10 poskytuje kopírovací materiál citlivý na tlak, který obsahuje substrát, nesoucí oddělené kapičky olejového roztoku chromogenního materiálu, ohraničené případně tlakem rozrušitelnými obaly, vyznačující se tím, že uvedený chromogenní materiál:

a) při kontaktu s látkou vyvíjející barvu se při použití
15 kopírovaného materiálu vyvolá barva jiná než modrá nebo černá;

b) obsahuje fluorescenční složku, takže autentičnost kopírovaného materiálu může být ověřena ozářením ultrafialovým světlem za vzniku fluorescence.

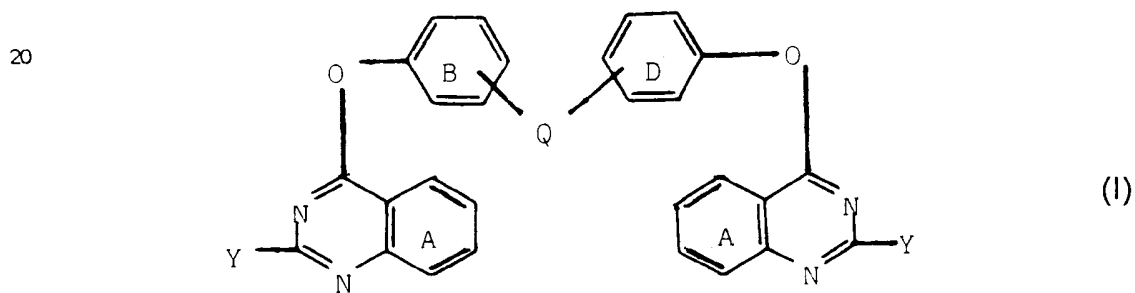
Ve druhém aspektu poskytuje předkládaný vynález sadu
20 obchodních formulářů, obsahující kopírovací materiál citlivý na tlak, jak je definováno výše.

Substrátem je převážně papír a s výhodou je barevný spíše než bílý, aby lépe vystoupil fluorescenční efekt, a nedošlo k částečnému maskování optickými zjasňovacími prostředky, které jsou v bílých
25 papírech často přítomny.

Tlakem rozrušitelný obal, kterým je každá kapička roztoku chromogenního materiálu omezena, je typicky stěna mikropouzdra. Alternativně může být také tlakem rozrušitelná bariéra částí spojitě matrix rozrušitelné tlakem, jak je zmiňováno výše.

Kopírovací materiál citlivý na tlak může být ve formě CB, CFB nebo jednovrstvého (self-contained) produktu, jak je popsáno dříve. Kopírovací materiál citlivý na tlak je možno používat nejen pro aplikace, ve kterých materiál poskytuje důkaz oprávnění k platbě jak se popisuje dříve, ale také pro aplikace, kde je důležitá bezpečnost. Takovou aplikací je například lístek na sportovní utkání nebo divadelní představení apod. nebo jízdenka. Dalším takovým použitím jsou dokumenty, dokazující oprávnění ke vstupu do uzavřené oblasti nebo území, kde je vstup povolen pouze po předložení opravňujících dokumentů, např. vrátnému nebo recepčnímu nebo na hranicích pasového orgánu.

Fluorescenční chromogenní materiály jsou samy o sobě známy. Příkladem takového fluorescenčního chromogenního materiálu, vhodného pro použití v předkládaných kopírovacích materiálech, citlivých na tlak, jsou bischinazoliny, popisované v US patentu No. 4625027. Po vyvinutí vytvářejí žluté nebo oranžové zbarvení a jejich obecný vzorec (I) je ukázán dále:



25

kde

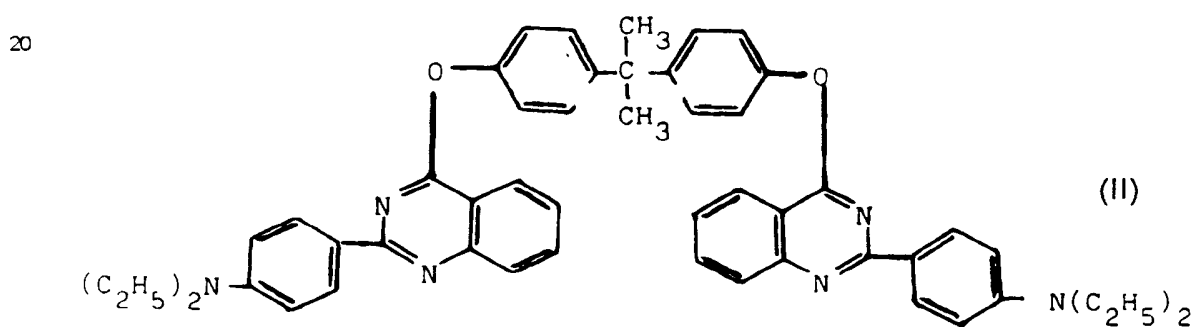
Q je přímá vazba, alifatický nebo cykloalifatický uhlovodíkový radikál, který neobsahuje více než osm atomů uhlíku, nebo skupina -CO-, -S- nebo -SO₂-, a

Y je radikál nebo připojitelná sloučenina, a kruhy

A, B, a D mohou být každý nezávisle nesubstituovány nebo substituován skupinami kyano, nitro, halogen, nižší alkyl, fenyl, benzyl, nižší alkoxy nebo nižší alkoxykarbonyl.

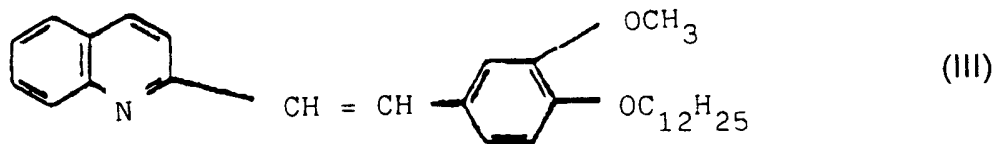
5 Připojitelné sloučeniny, jejichž radikálem je Y, mohou být nesubstituované nebo N-monosubstituované nebo N,N-disubstituované aniliny nebo naftylaminy, N-nesubstituované nebo N-substituované indoly, indoliny, karbazoly, tetrahydrokarbazoly, dihydrochinoliny, tetrahydrochinoliny, dibenzylimidy, benzomorfoliny
10 nebo fenylypyrazoliny. S výhodou je Y radikálem připojitelného N,N-disubstituovaného anilinu nebo N-substituovaného tetrahydrochinolinu.

Zvláště zajímavá a užitečná je sloučenina, popisované v příkladu 2 US patentu No. 4625027, totiž 2,2-bis(4-{2-[4-
15 diethylaminofenyl]-chinazolin-4-yloxy}fenyl)propan, protože byl uveden na trh firmou Ciba-Geigy A. G. pod jménem PERGASCRIP Yellow I-3R (PERGASCRIP je obchodní známka). Sloučenina po vyvinutí poskytuje žluté zbarvení a její vzorec je následující:



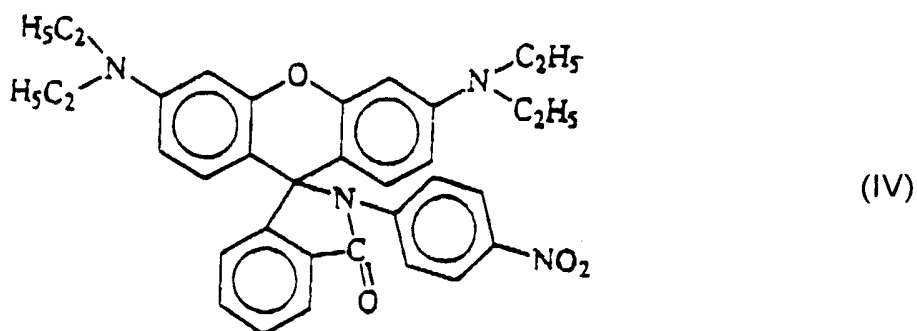
Další příklady fluorescenčních chromogenních materiálů, použitelných v předkládaném kopírovacím materiálu, citlivém na tlak, jsou následující:

(i) 1-(3-methoxy-4-dodecyloxyfenyl)-2-(2'-chinolyl)ethylen

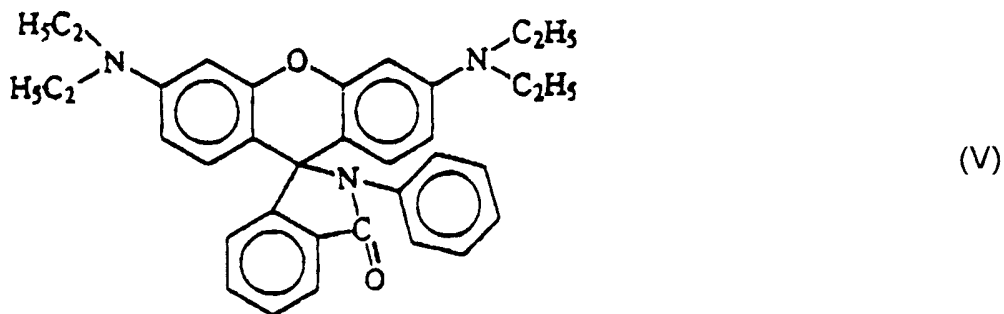


Syntéza této sloučeniny se popisuje v příkladu 2 US patentu No. 4598150. Po vyvolání poskytuje žluté zbarvení.

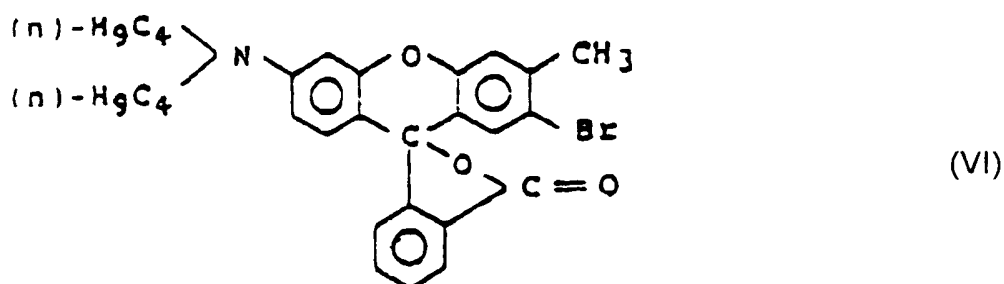
10 (ii) 3,6-bis(diethylamino)fluoran- γ -(4'-nitro)-anilinolaktam („Pink DCF“, dostupná u firmy Hodogaya Chemical Co. Ltd, Kawasaki, Japan).



20 (iii) 3,6-bis(diethylamino)fluoran- γ -anilinolaktam („Rhodamine lactam“, dostupná u firmy Hodogaya Chemical Co. Ltd.)



(iv) 2-bromo-3-methyl-6 N,N di-n-butylaminofluoran („Vermilion B2“, známý rovněž jako „Vermilion DCF“, dostupný od firmy Hodogaya Chemical Co. Ltd.). Tato sloučenina se popisuje v příkladu 1 evropského patentu No. 356199B.



Při použití kopírovacích materiálů citlivých na tlak v sadách obchodních formulářů se často žádá znečitlivět vybrané oblasti listu CF nebo povrchu CF nebo listu CFB, aby se zamezilo vytvoření obrazu v těchto vybraných oblastech. To umožňuje utajení určitého typu informací, vytištěných na vrchním listu formuláře, pro příjemce nižšího listu sady, jestliže se distribuují rozdílné listy sady. Zatímco při vytváření viditelného obrazu tento systém pracuje dobře, jestliže se použije jednoho nebo více fluorescenčních chromogenních materiálů, utajení nelze úplně zabezpečit. Je to proto, že znečitlivění vyvíjecí látky zabrání rychlému vyvinutí barvy chromogenního materiálu, který proto po určitou dobu zachová svou fluorescenci, typicky alespoň několik dní. Následkem toho může být obraz, který měl být udržen v tajnosti, čten pomocí UV lampy, která fluorescenci odhalí. Předkládaný vynález naopak mění tuto nevýhodu na výhodu.

Alespoň některé z výše definovaných fluorescenčních chromogenních materiálů jsou nebo byly komerčně používány určitými

výrobci běžných kopírovacích materiálů citlivých na tlak pro vytváření modrého nebo černého obrazu. V důsledku toho použití fluorescenčního chromogenního materiálu nemůže samo o sobě zajistit úplnou bezpečnost. Aby se tedy jasně rozlišil předkládaný
5 kopírovací materiál od všech známých produktů, je nutné zajistit, že barva obrazu bude odlišná od barvy na známých produktech, ve kterých byl fluorescenční chromogenní materiál pravděpodobně používán. V praxi to znamená, že barva obrazu nesmí být modrá nebo černá.

10 Při provádění tohoto vynálezu bude obecně fluorescenční chromogenní materiál používán alespoň s jedním dalším chromogenním materiálem, aby se zajistilo požadované zbarvení nebo intenzita obrazu. Například žluté zbarvení, poskytované sloučeninou vzorce (II) není samo o sobě příliš uspokojivé, protože neposkytuje
15 dostatečný kontrast vzhledem k papíru a proto není dostatečně dobře vidět lidským okem, zvláště při pozorování při umělém světle žárovky. Uspokojivé zbarvení a intenzita obrazu však může být získána, jestliže se fluorescenční chromogenní materiál používá v kombinaci s červeným nebo fialovým chromogenním materiálem, např. 3,3-bis(1-n-
20 oktyl-2-methylindol-3-yl)ftalidem. Tato látka se popisuje v britském patentu No. 1389716 (6. sloučenina v tab. 1, připravená syntézou podle příkladu 1) a je komerčně dostupná u firmy Ciba-Geigy A. G. pod jménem PERGASCRIP T Red I-6B. Fialové (magenta) zbarvení, poskytované tímto materiálem, poskytuje v kombinaci se žlutým
25 zbarvením sloučeniny vzorce (II) zvláštní červenooranžové zbarvení, snadno odlišitelné od barvy obrazu většiny, ne-li všech, běžně se na trhu vyskytujících kopírovacích materiálů citlivých na tlak. To samo o sobě přispívá k bezpečnosti, poskytované fluorescencí sloučeniny (II).

Koncentrace roztoku fluorescenčního chromogenního materiálu
30 může být zvolena podle požadované úrovně fluorescence, která je požadována na konečném produktu, ale zjistili jsme, že obecně je

uspokojivá koncentrace v rozmezí 0,25 - 1 % hmotnostní. Koncentrace komplementárního ne fluorescenčního chromogenního materiálu (materiálů) se může v širokých mezích lišit podle požadovaného zbarvení a intenzity obrazu, ale typicky se pohybuje v rozmezí 0,5 % -
5 5 % hmotnostních. Oba právě uvedené rozsahy jsou poskytovány jako příklad a nemají být považovány za omezující. Další vodítko co se týče vhodných složení je možno nalézt v dále uvedených příkladech. Tam, kde fluorescenční chromogenní materiál poskytuje obraz se žlutým zbarvením a používá se v kombinaci s chromogenními materiály, vyvíjejícími se za vzniku červeného nebo fialového zbarvení, červeně
10 nebo fialově se vyvíjející chromogenní materiál se s výhodou používá v koncentraci od 1 do 3 % hmotnostních a hmotnostní poměr červeně nebo fialově se vyvíjejícího chromogenního materiálu ke žlutě se vyvíjejícímu fluorescenčnímu chromogennímu materiálu je s výhodou
15 od přibližně 4 : 1 do přibližně 6 : 1. Zvláště výhodná kombinace chromogenního materiálu obsahuje 0,75 % hmotnostních chromogenního materiálu vzorce (II) a 3 % hmotnostní 3,3-bis(1-n-oktyl-2-methylindol-3-yl)ftalidu.

V dalších vlastnostech může být předkládaný kopírovací
20 materiál citlivý na tlak běžného provedení.

Mikropouzdra je možno vyrábět koacervací želatiny a jednoho nebo více dalších polymerů např. jak se popisuje v US patentech No. 2800457; 2800458 nebo 3041289; nebo polymerizací polymerního
25 prekurzorového materiálu in situ, jak se popisuje v US patentech No. 4001140; 4100103; 4105823 a 4396670 nebo mezifázovými technikami, jak se popisují v US patentech No. 4379071; 4428983; 4412959; 4253682 nebo 4181639.

Z vyrobených mikropouzder s obsahem chromogenní látky se spolu s vhodnou vaznou látkou např. škrobem nebo směsí
30 škrob/karboxymethylcelulóza a materiálem ve formě částic pro ochranu mikropouzder proti jejich předčasnému roztržení („podpěrný“

materiál, „stilt material“) vytvoří povlékací kompozice. Podpěrným materiálem může být např. pšeničný škrob nebo vločky mletých celulóзовých vláken nebo jejich směs. Vzniklá povlékací kompozice se potom nanáší obvyklými povlékacími způsoby, např. povlékáním 5 dávkovacím válcem nebo natíracím strojem se vzdušným stíračem.

Tloušťka a gramáž základního papíru, použitého v předkládaném kopírovacím materiálu citlivém na tlak, může být běžně používaná pro tento typ papíru, např. tloušťka přibližně 60 - 90 μm a gramáž přibližně 30 - 50 gm^{-2} nebo vyšší, až 100 gm^{-2} nebo ještě 10 vyšší. Gramáž do určité míry závisí na tom, zda je finální papír pro použití jako CB nebo CFB. Výše zmíněné vysoké gramáže jsou normálně použitelné pouze na zvláštní papíry CB. Základní papír může být kysele klížen (typicky pryskyřičně - kamencové klížidlo) nebo neutrálně nebo alkalicky klížen, např. klížidly na bázi dimeru 15 alkyketenu nebo anhydridu kyseliny jantarové. Jestliže se používá neutrálního nebo alkalického klížení, na papír se s výhodou působí prostředkem pro zabránění odbarvení, jak se blíže popisuje v naší evropské patentové přihlášce No. 576176A nebo No. 491487A. Rozpouštědlo, používané pro rozpouštění chromogenních materiálů, 20 může být např. zvoleno z částečně hydrogenovaných terfenylů, alkylnaftalenů, diarylmethanových derivátů, dibenzylbenzenových derivátů, alkybenzenů a bifenylových derivátů, popř. smísenými s ředicími nebo nastavovacími látkami, jako je kerosen, nebo rostlinné oleje, popřípadě smísené s estery. Takové systémy, založené na 25 rostlinném oleji, se popisují v našich evropských patentových přihláškách No. 520639A, 573210A a 593192A.

Použitou látkou pro vyvíjení barvy může být kyselý jíl, např. jak se popisuje v US patentu No. 3753761, fenolická pryskyřice, např. jak se popisuje v US patentu No. 3672935 nebo No. 4612254 nebo 30 organická kyselina nebo její kovová sůl, např. jak se popisuje v US patentu No. 3024927, evropských patentových přihláškách No.

275107A, 503443A nebo 521474A nebo německém spise No. 4110354A.

Další chromogenní materiály, vyvíjející se červeně nebo téměř červeně, použitelné místo nebo jako přídavek k fialovému chromogennímu materiálu, uvedenému výše, zahrnují: 2-methyl-6-N-ethyl-N-(4-methylfenyl)aminofluoran (příklad 1 britského patentu No. 1374049) a 3-diethylamino-7-chloro-6-methylfluoran. Alternativně nebo navíc mohou být použity chromogenní materiály, které vyvíjením poskytují zbarvení jiné než červené nebo téměř červené, např. 3,3-bis(4-dimethylaminofenyl)-6-dimethylaminoftalid (CVL); N-butyلكarbazol-3-yl-bis(4-N-methyl-N-fenylaminofenyl)methan (popisovaný v britském patentu No. 1548059, způsob výroby J, a komerčně dostupný od firmy Ciba-Geigy jako PERGASCRIP Blue SRB) a 3-N-cyklohexylamino-6-chlorofluoran (popisovaný v britském patentu No. 1211393, příklad 1, a komerčně dostupný od firmy Yamada Chemical Company, Japonsko jako „Orange 100“). Spojený účinek všech těchto chromogenních materiálů nesmí ovšem být takový, aby po vyvinutí vznikla modrá nebo černá barva.

Podle požadavků mohou být zahrnuty v předkládaném kopírovacím materiálu citlivém na tlak další bezpečnostní prvky, např. obarvení zvyšujícího materiálu před použitím nebo zahrnutí mikropouzder s obsahem barevných látek. Oba tyto způsoby produkují povlaky s obsahem barevných částec, viditelných lupou. Další možností je zahrnutí granulátů fluorescenčního pigmentu, jak se popisuje v evropském patentu No. 226367B.

Vynález bude nyní ilustrován následujícími příklady, ve kterých všechny díly a procenta jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak:

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Nejprve byl připraven roztok chromogenního materiálu. Rozpouštědlem byla směs diizopropylnaftalenů a kerosenu ve hmotnostním poměru 2 : 1. Zde použitými chromogenními materiály byly výše uvedený chromogenní materiál vyvíjející se fialově, totiž PERGASCRIP T Red I-6B a fluorescenční chromogenní materiál výše uvedeného vzorce (II), použité v koncentracích 2,0, popřípadě 0,5 %. Roztoky chromogenních materiálů byly v laboratorním měřítku zapouzdřeny pomocí běžné techniky želatinové koacervace, jak se popisuje v britském patentu No. 870476, přičemž jako aniontové koloidy byly použity karboxymethylcelulóza a kopolymer vinylmethylether/maleinanhydrid. Hotová disperze mikropouzder byla přidána do běžného povlékacího prostředku pro mikropouzdra s použitím želatinizovaného škrobu jako vazné látky a směsi drcených celulóзовých vláken a granulí pšeničného škrobu pro zabránění předčasnému roztržení mikropouzder. Tato potahovací směs byla nanášena na nepovlečený povrch komerčně dostupného bílého CF papíru 46 gm⁻² pomocí laboratorního zařízení pro povlékání pomocí válců, přičemž vzniká papír CFB. CF papír používal jako aktivní složku pro vyvíjení barvy dioktahedrání montmorillonitový jíl praný kyselinou.

Dva listy testovaného CFB papíru pak byly použity spolu s běžným papírem CF pro vytvoření třídílné sady obchodního formuláře (CFB - CFB - CF). Vrchní (CFB) list byl potom potištěn s použitím jehličkové tiskárny. Na nejnižším listu CFB a na listu CF byla získána jasně čitelná červenooranžová kopie.

Podobná třídílná sada byla také vytvořena ze dvou listů kontrolního papíru CFB, která pak byla stejným způsobem potištěna. Kontrolní papír CFB využíval mikropouzder s obsahem fialového chromogenního materiálu (koncentrace 2,0 %) bez fluorescenčního

chromogenního materiálu. Na nejnižším listu CFB a na listu CF byla získána jasně čitelná fialová kopie.

Obrácený povrch testovacího a kontrolního listu CFB, pokrytý mikropouzdry, byl vystaven UV světlu s přenosné bateriové UV lampy. 5 Testovací list vykazoval vysoký stupeň fluorescence. Na kontrolním listu se také fluorescence do určité míry vyskytla, pravděpodobně díky použití optických zjasňovacích prostředků v základním papíru, ale tato fluorescence byla mnohem nižší než na listu podle vynálezu. Použití fluorescenčního chromogenního materiálu tedy poskytuje 10 bezpečnostní prvek, pomocí kterého může být ověřována autentičnost papíru.

Výše uvedený postup byl opakován v laboratorním měřítku s použitím laboratorního povlékacího zařízení Meyer, ale s komerčně dostupnými barevnými CF papíry 46 gm⁻² na místo bílého papíru CF a 15 s komerčně dostupným barevným černě kopírujícím papírem CFB jako kontroly. Další opakování bylo provedeno ve větším měřítku se žlutým papírem CF s použitím většího, ale stále ještě zkušebního povlékacího zařízení s dávkovacím válcem. Ve všech případech nevykazovaly kontrolní barevné papíry žádnou výraznou fluorescenci (optické 20 zjasňující prostředky prakticky nebyly přítomny), takže kontrast mezi fluorescencí, získanou s produktem podle vynálezu se zřetelně odlišoval od nepřítomnosti fluorescence na kontrolním papíru.

25 Příklad 2

Tento příklad ilustruje použití alternativních barev pro vytváření zbarvení obrazu, totiž žlutého, zeleného a purpurového.

Roztoky chromogenních materiálů byly připraveny následujícím způsobem:

(i) Žluté zbarvení obrazu

1 % fluorescenčního chromogenního materiálu vzorce (II) a 2 % Orange 100 ve směsi diizopropylnaftalenů a kerosenu ve hmotnostním poměru 50 : 50.

5 (ii) Purpurové zbarvení obrazu

0,25 % fluorescenčního chromogenního materiálu vzorce (II), 1,5 % CVL, 1,1 % „PERGASCRIP Blue SRB“ a 2 % PERGASCRIP Red I-6B ve směsi diizopropylnaftalenů a kerosenu v hmotnostním poměru 70 : 30.

10 (iii) Zelené zbarvení obrazu

1 % fluorescenčního chromogenního materiálu vzorce (III), 0,5 % CVL a 0,34 % PERGASCRIP Blue SRB ve směsi diizopropylnaftalenů a kerosenu ve hmotnostním poměru 70 : 30.

15 Tyto roztoky byly odděleně zapouzdřeny, jak se popisuje v příkladu 1, a z výsledných disperzí mikropouzder byly připraveny povlékací směsi rovněž podle popisu v příkladu 1. Povlékací směsi byly potom nanесeny na nepovlékané povrchy listů komerčně dostupného žlutého papíru CF 46 gm^{-2} pomocí laboratorního
20 potahovacího zařízení Meyer na konečnou hmotnost povlaku přibližně 5 gm^{-2} .

Mikročásticemi pokryté povrchy vzorků každého z výsledných papírů byly vystaveny v tmavém boxu s průzorem UV lampě, přepínatelné mezi emisí krátkovlnného a dlouhovlnného UV světla.
25 Žluté a purpurové zbarvení obrazu produkovalo intenzivní modrou fluorescenci s krátko- i dlouhovlnným světlem, přičemž dlouhovlnné záření poskytlo silnější fluorescenci. Zelené zbarvení obrazu poskytovalo růžovou/modrou fluorescenci jak s krátko- tak i dlouhovlnným zářením.

Vzorky každého z těchto papírů byly také použity s běžnými papíry CF pro vytvoření kopírovacích párů citlivých na tlak, které pak byly potištěny pomocí jehličkové tiskárny. Byla získána očekávaná žlutá, purpurová a zelená zbarvení obrazu.

5

Příklad 3

Tento příklad ukazuje použití fluorescenčních chromogenních materiálů (III), (IV), (V) a (VI) v kopírovacích produktech citlivých na tlak s červeným zbarvením obrazu. Ve všech případech byl fluorescenční chromogenní materiál použit v kombinaci s barvivem PERGASCRIP T Red I-6B. Ve všech případech byla použita jako rozpouštědlo směs diizopropylnaftalenů a kerosenu ve hmotnostním poměru 70 : 30. Koncentrace fluorescenčního chromogenního materiálu a barviva PERGASCRIP T Red I-6B byly ve všech případech 0,75 %, popřípadě 3 %. Všechny roztoky chromogenních materiálů byly zapouzdřeny, byla vytvořena potahovací směs a základní papír byl potažen, jak je popsáno v příkladu 2. Získané papíry potom byly hodnoceny na fluorescenci a schopnost vytváření obrazu, jak se popisuje v příkladu 2.

Papír, obsahující fluorescenční chromogenní materiál (III) poskytoval v krátko- i dlouhovlnném UV záření intenzivní růžovou fluorescenci. Všechny zbývající papíry poskytovaly bledou, ale snadno rozeznatelnou fluorescenci pod krátkovlnným UV světlem, ale neposkytovaly fluorescenci pod dlouhovlnným UV světlem.

Všechny papíry poskytovaly silné červené zbarvení na obraze vytvořeném jehličkovou tiskárnou.

Zastupuje:

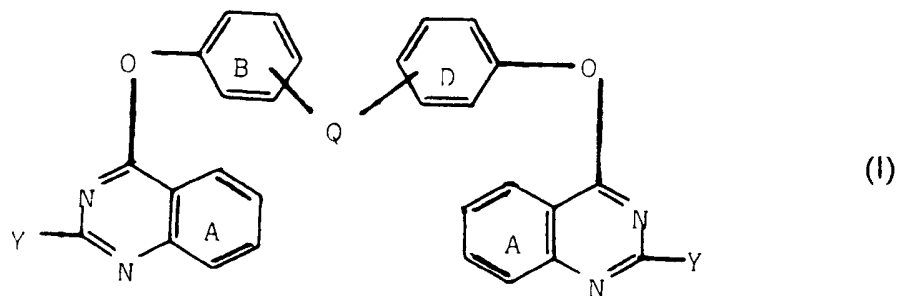

JUDr. ZDENKA KOREJZOVÁ
ADVOKÁTKA

3790-96

č. j.	037180
DOŠLO	16. V. 97
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Kopírovací materiál citlivý na tlak, obsahující substrát, nesoucí izolované kapičky olejového roztoku chromogenního materiálu, které jsou uzavřeny do případného tlakem rozrušitelného obalu, vyznačující se tím, že uvedený chromogenní materiál:
- 10 (a) při použití kopírovacího materiálu poskytne při styku s látkou pro vyvíjení barvy barvu jinou než modrou nebo černou; a
- (b) obsahuje fluorescenční složku, čímž může být ověřena autenticita kopírovaného materiálu pomocí ozáření ultrafialovým světlem za vzniku fluorescence.
- 15
2. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle nároku 1, vyznačující se tím, že fluorescenční složka chromogenního materiálu obsahuje bischinazolin, který při vyvinutí barvy vytvoří žluté nebo oranžové zbarvení a má
- 20 strukturu obecného vzorce (I):



kde

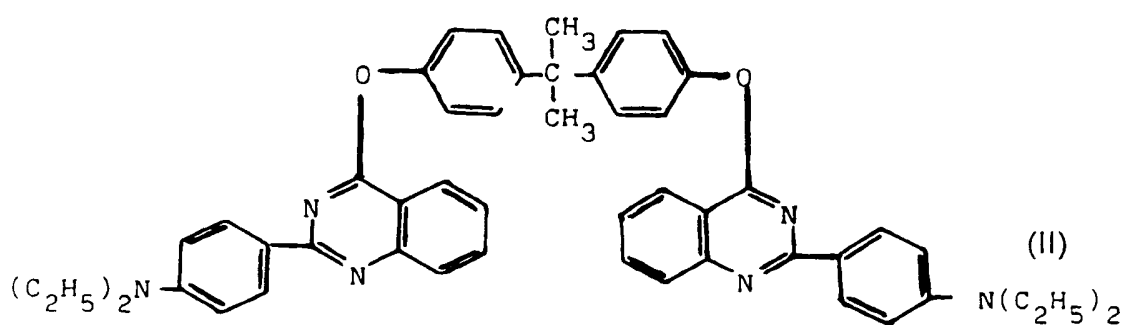
Q je přímá vazba, alifatický nebo cykloalifatický uhlovodíkový radikál, který neobsahuje více než osm atomů uhlíku, nebo skupina -CO-, -S- nebo -SO₂-, a

5 Y je radikál nebo připojitelná sloučenina, a kruhy

A, B, a D mohou být každý nezávisle nesubstituovány nebo substituovány skupinami kyano, nitro, halogen, nižší alkyl, fenylyl, benzyl, nižší alkoxylyl nebo nižší alkoxykarbonylyl.

10 3. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle nároku 2, ~~vyznačující se~~ ^{vyznačující se} tím, že Y je radikálem připojitelného N,N-disubstituovaného anilinu nebo N-substituovaného tetrahydrochinolinu.

15 4. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle nároku 3, vyznačující se tím, že bischinazolín má obecný vzorec (II):



25

to je 2,2-bis(4-{2-[4-diethylaminofenyl]-chinazolín-4-yloxy}fenyl)-propan.

5. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle nároku 1, vyznačující se tím, že fluorescenční složkou chromogenního materiálu je 1-(3-methoxy-4-dodecyloxyfenyl)-2-(2'-chinolyl)ethylen.
- 5
6. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že koncentrace fluorescenčního chromogenního materiálu v olejovém roztoku je od 0,25 do 1 % hmotnostních.
- 10
7. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že chromogenní materiál obsahuje také složku která při vyvíjení barvy vytvoří červené nebo fialové zbarvení.
- 15
8. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle nároku 6, vyznačující se tím, že chromogenním materiálem, vytvářejícím červené nebo fialové zbarvení, je 3,3-bis(1-n-oktyl-2-methylindol-3-yl)ftalid.
- 20
9. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle nároku 7 nebo 8, vyznačující se tím, že koncentrace fluorescenční sloučeniny a chromogenního materiálu, který vyvinutím poskytne červenou nebo fialovou barvu, jsou od 0,25 do 1 %, popř. od 1 do 2 % hmotnostních.
- 25
10. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle nároku 9, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr

chromogenního materiálu, který vyvinutím poskytne červenou nebo fialovou barvu, a fluorescenčního chromogenního materiálu, je od přibližně 4 : 1 do přibližně 6 : 1.

- 5 11. Kopírovací materiál citlivý na tlak podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že substrátem je namísto bílého papíru papír barevný.
- 10 12. Sada obchodních formulářů, obsahující kopírovací materiál citlivý na tlak podle některého z předcházejících nároků.
- 15 13. Použití fluorescenčního chromogenního materiálu v kopírovacím materiálu citlivém na tlak pro účely poskytnutí bezpečnostního prvku, jehož prostřednictvím může být ověřena autentičnost dokumentu, připraveného s použitím kopírovacího materiálu.

Zastupuje:


JUDr. ZDĚŇKA KOREJZOVÁ
ADVOKÁTKA