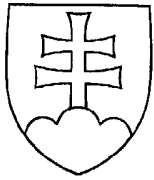


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **1403-96**
- (22) Dátum podania prihlášky: **30. 10. 1996**
- (24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **11. 9. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **09/2001**
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: **9522233.7**
- (32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **31. 10. 1995**
- (33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **GB**
- (40) Dátum zverejnenia prihlášky: **9. 7. 1997**
Vestník ÚPV SR č.: **07/1997**
- (47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **13. 7. 2001**
- (62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
- (86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
- (87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11) Číslo dokumentu:

281 926

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

B41M 3/14
B41M 5/136
C09D 11/04

(73) Majiteľ: **Arjo Wiggins Limited, Basing View Basingstoke, Hampshire, GB;**

(72) Pôvodca: **Sheiham Ivan, Marlow, Buckinghamshire, GB;**

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Kopírovací materiál citlivý na tlak, administratívne formulárové súpravy a použitie tohto materiálu**

(57) Anotácia:

Kopírovací materiál, citlivý na tlak, pozostáva zo substrátu, nesúceho jednotlivé kvapôčky roztoku chromogénneho materiálu v oleji, obalené bariérami tlakom rozrušiteľného materiálu. Stykom s farebnou vývojkou vyvoláva chromogénny materiál iné farby ako je modrá alebo čierna farba a obsahuje fluorescenčnú zložku. To umožňuje overovať autentickosť kopírovacieho materiálu pomocou ožiarenia ultrafialovým svetlom, pri ktorom materiál vykazuje fluorescenciu. Fluorescenčný materiál môže byť napríklad 2,2-bis(4-{2-[4-dietylaminofenyl]-chinazolin-4-yloxy}fenyl)-propán alebo 1-(3-metoxi-4-dodecyloxyfenyl)-2-(2'-chinolyl)etylén. Ne fluorescenčný chromogénny materiál sa výhodne použije v kombinácii s fluorescenčným chromogénnym materiálom.

SK 281926 B6

Oblasť vynálezu

Vynález sa týka kopírovacieho materiálu, citlivého na tlak, ktorý je známy tiež ako bezuhľový kopírovací papier.

Doterajší stav techniky

Kopírovací materiál, citlivý na tlak (samoprepisový materiál) je všeobecne známy a široko sa využíva pri výrobe rôznych obchodných zostáv tlačív. Sú známe rôzne druhy kopírovacích materiálov, citlivých na tlak. Najviac rozšírený druh je využívajúci prenos látky. Zostavy rôznych tlačív, ktoré využívajú uvedený druh na tlak citlivého kopírovacieho materiálu, pozostávajú z horného listu (bežne označovaného ako „CB“ list), ktorý je na jeho spodnom povrchu pokrytý mikrokapsulami, obsahujúcimi roztok najmenej jedného chromogénneho materiálu (ktorý sa označuje tiež ako farbotvorný) v olejovom rozpúšťadle alebo v zmesi rozpúšťadiel a spodný list (zvyčajne známy ako „CF“ list), pokrytý na jeho vrchnom povrchu farebnou vývojkou. Ak sa vyžaduje viac ako jedna kópia, potom sa vkladá jeden alebo viac medzilistov (zvyčajne označované ako „CFB“ listy), pričom každý z nich je vždy na spodnom povrchu pokrytý mikrokapsulami a na vrchnom povrchu farebnou vývojkou. Písaním na tlačivo sa vyvoláva tlak v miestach písania rukou, písacím strojom alebo úderovou tlačiarňou (napríklad bodovou tlačou alebo tlačou pomocou typovej hlavy), ktorý spôsobuje rozrušovanie obalu mikrokapsúl, čím sa uvoľňuje alebo prenáša roztok chromogénneho materiálu na vrstvu s farebnou vývojkou. Ich stykom nastáva chemická reakcia, pri ktorej sa z chromogénneho materiálu vyvíja farba a tak vzniká kópia.

Variantné riešenie opísaného usporiadania sa vyznačuje tým, že roztok chromogénneho materiálu môže byť prítomný vo forme izolovaných kvapôčiek v súvislej, na tlak citlivej matrici a nie uzavretý v diskretných tlakom rozrušiteľných mikrokapsulách.

V ďalšom druhu kopírovacieho systému, využívajúceho citlivosť na tlak, všeobecne známeho ako sebestačný alebo autogénny systém, sú mikrokapsuly a farbu vyvíjajúce spoličidlo v jednej vrstve na rovnakej strane povrchu listu. Písanie alebo tlač na list, vložený nad uvedeným spôsobom upraveným listom spôsobuje rozrušenie kapsúl, uvoľnenie roztoku chromogénneho materiálu, jeho reakciu s materiálom farebnej vývojkou na povrchu listu, na ktorom sa má vytvoriť kópia.

Zostavy tlačív, pri ktorých sa využívajú kopírovacie materiály citlivé na tlak, nachádzajú široké využitie, napríklad v oblasti obchodu, v štátnej a miestnej správe. V niektorých z mnohých skutočných alebo očakávaných využitíach uvedených výrobkov sa vyžaduje, aby bolo možné overovať autentickosť najmenej jedného z listov zostavy tlačív pomocou nejakého zabudovaného bezpečnostného znaku. Taký prípad nastáva napríklad, ak jeden list zostavy tlačíva sa má použiť ako doklad oprávnenia na príjem platby, napríklad v nezamestnanosti, choroby alebo dôchodku, alebo pri preplatku dane, či colného poplatku. Takéto platby sa vykonávajú často v pokladnici na predloženie príslušnej dokumentácie. Pritom sa vyžaduje, aby pokladník mal možnosť overiť autentickosť dokumentácie pred tým, než vydá platbu. Preto sa nevyhnutne vyžaduje taký kopírovací materiál, citlivý na tlak, ktorý má zabudovaný bezpečnostný znak, pomocou ktorého možno overiť autentickosť.

V podstate sa bezpečnostný znak v zostave tlačív môže vyhotoviť použitím bežných bezpečnostných papierov ako podkladového papiera na následné vytvorenie povlaku s

mikrokapsulami a s farebnou vývojkou. Uvedený bezpečnostný papier, ktorého príkladom môže byť papier opísaný v prihláske európskeho patentu EPA číslo 391 542A, sa môže overovať na autentickosť použitím vhodného, autentickosť dokazujúceho činidla, ktoré vyvoláva farebnú zmenu pri jeho použití na pravý bezpečnostný papier. Takéto bezpečnostné papiere sú však v bežnej praxi veľmi drahé na používanie v zostavách obchodných tlačív, s výnimkou niektorých špeciálnych tlačív, ako sú napríklad šeky.

Podstata vynálezu

Predmetom tohto vynálezu je kopírovací materiál, citlivý na tlak (samoprepisový materiál) so zabudovaným, cenovo výhodným a ľahko overiteľným bezpečnostným znakom.

Z prvého hľadiska tento vynález predkladá kopírovací materiál, citlivý na tlak, ktorý obsahuje substrát, nesúci izolované kvapôčky roztoku dvoch chromogénnych materiálov v oleji. Uvedené kvapôčky sú obalené v príslušných, tlakom rozrušiteľných bariérových obaloch, vyznačujúcich sa tým, že uvedené chromogénne materiály:

- a) sa stykom s farebnou vývojkou pri ich použití vyvolávajú na inú ako čiernu alebo modrú farbu a
- b) jeden z chromogénnych materiálov je fluorescenčný, pričom sa môže overovať autentickosť uvedeného kopírovacieho materiálu ožiarením ultrafialovým svetlom, čím sa vyvolá fluorescencia.

Podľa druhého hľadiska tento vynález zahŕňa zostavy tlačív, ktoré obsahujú kopírovací materiál, citlivý na tlak, taký, aký bol práve opísaný.

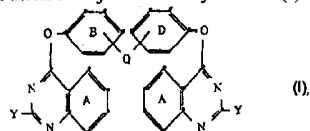
Substrát je výhodne papier, a výhodne je to skôr papier farebný ako biely, aby sa mohol lepšie prejavíť fluorescenčný účinok, a aby nebol čiastočne maskovaný zjasňovacími prísadami, často prítomnými v bielych papieroch.

Uvedená, na tlak citlivá bariéra, do ktorej je každá kvapôčka roztoku chromogénneho materiálu obalená, je typicky stena mikrokapsuly. Na tlak citlivou bariérou môže voľiteľne byť časť súvislej, na tlak citlivej matrice, ako sa už uviedlo.

Uvedený, na tlak citlivý kopírovací materiál môže byť vo forme CB listov, CFB listov alebo autogénnych výrobkov, ktoré sa už opísali.

Predkladaný kopírovací materiál, citlivý na tlak sa môže využiť nielen v prípadoch, keď sa má preukázať oprávnenosť na prevzatie platby ako sa opísalo, ale tiež v rôznych situáciách, keď ide o zabezpečenie. Jedno z naznačených využití sú lístky na športové podujatia, divadelné predstavenia alebo cestovné lístky. Ďalšie využitie sú doklady, ktoré dokazujú oprávnenosť vstupovať do vymedzených priestorov alebo území, kam je vstup podmienený predložením písomného oprávnenia, napríklad na vrátnici alebo recepcii, alebo na hranici, či v styku s imigračnými orgánmi.

Chromogénne materiály, ktoré sú fluorescenčné, sú samy osebe známe. Príkladom uvedených fluorescenčných chromogénnych materiálov sú bischinazolíny takého druhu, ako sa uvádzajú v patente USA číslo 4 625 027, a sú vhodné na použitie v opisovaných kopírovacích materiáloch, citlivých na tlak. Pri vyvolaní vyvolávajú žltý alebo oranžový farebný odtieň a majú všeobecný vzorec (I):



v ktorom

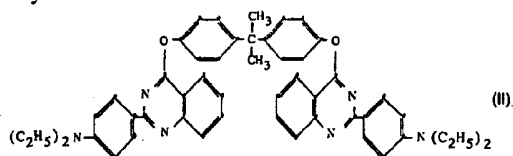
Q je priama väzba, dvojitá väzba alebo cykloalifatická uhlíková skupina, obsahujúca nie viac ako 8 uhlíkových atómov, alebo je -CO-, -S- alebo -SO₂-,

Y je radikál kopulovateľnej zlúčeniny a kruhy

A, B a D môžu byť vzájomne nezávisle od seba nesubstituované alebo substituované so skupinami kyano, nitro, halogén, nižší alkyl, fenyl, nižší alkoxy alebo nižší alkoxykarbonyl.

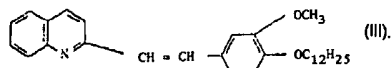
Kopulovateľné zlúčeniny, v ktorých Y je radikál, môžu byť nesubstituované alebo N-monosubstituované, alebo N,N-di-substituované anilíny, alebo naftylamíny, N-nesubstituované alebo N-substituované indoly, indolíny, karbazoly, tetrahydrokarbazoly, dihydrochinolíny, tetrahydrochinolíny, dibenzylmídy, benzomorfolíny alebo fenylpyrazolíny. Výhodne je Y radikál kopulovateľného N,N-disubstituovaného anilínu alebo N-substituovaného tetrahydrochinolínu.

Osobitne zaujímavá a použiteľná je zlúčenina, opísaná v príklade 2 patentu USA 4 625 027, 2,2-bis-(4-{2-[4-dietylaminofenyl]chinazolín-4-yloxy}fenyl)propán, pretože bola uvedená na trh spoločnosťou Ciba-Geigy A. G. pod obchodným označením PERGASCRIP-ová žltá I-3R (PERGASCRIP je obchodná značka). Uvedená zlúčenina poskytuje žltý farebný tón pri vyvolávaní a má ďalej uvedený vzorec:



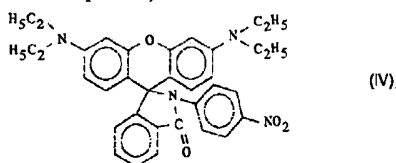
Ďalšie príklady fluorescenčných chromogénnych materiálov, použiteľných v predkladaných kopírovacích materiáloch, citlivých na tlak sú:

i) 1-(3-Metoxi-4-dodecyloxyfenyl)-2-(2'-chinoly)etylén

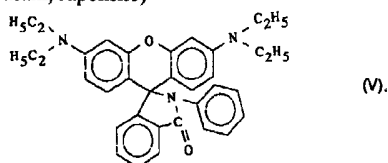


Syntéza tejto zlúčeniny sa opisuje v príklade 2 patentu USA číslo 4 598 150. Pri vyvolaní poskytuje žlté sfarbenie.

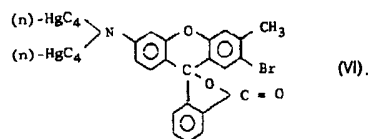
ii) 3,6-bis(Dietylamo)fluoran-(4'-nitro)anilínlaktám (pod názvom „Pink DCF“ dostupný od Hodogaya Chemical Co. Ltd., Kawasaki, Japonsko)



iii) 3,6-bis(Dietylamo)fluoran-anilínlaktám (pod názvom „Rhodamine lactam“, dostupný od Hodogaya Chemical Co. Ltd., Kawasaki, Japonsko)



iv) 2-Bróm-3-metyl-6-N,N-di-n-butylamínofluoran (známy ako „Vermilion 2B“, známy tiež ako „Vermilion DCF“, dostupný od firmy Hodogaya Chemical Co. Ltd., Kawasaki, Japonsko). Táto zlúčenina je predmetom príkladu 1 európskeho patentu číslo 356 199B.



Pri používaní kopírovacích materiálov, citlivých na tlak v administratívnych formulárových súpravách sa často vyžaduje, aby sa znecitlivení určité plochy listu CF alebo CF povrchu listov CFB preto, aby sa na týchto častiach listov zamedzilo vzniku kópie. Tento spôsob umožňuje písať alebo tlačiť určité informácie na vrchný list súpravy tlačív, ktorý nie je po rozdelení tlačív prístupný príjemcovi spodného listu uvedenej zostavy. Tento spôsob je spoľahlivý vo vzťahu k vzniku viditeľného obrazu-kópie, ale nemôže plne zabezpečiť dôvernosť, ak jeden alebo viac použitých chromogénnych materiálov sú materiály fluorescenčné. Je to zapríčinené tým, že znecitlivenie farebnej vývojky zabraňuje síce rýchlemu vzniku farby chromogénneho materiálu, ktorý si ale ešte určitý čas zachováva svoju schopnosť fluorescencie, typicky najmenej niekoľko dní. Dôsledkom toho je, že zobrazenie, ktoré malo byť dôverné, možno na kópii čítať pomocou UV lampy, ktorá zviditeľní fluorescenciu. V riešení podľa tohto vynálezu sa však uvedená nevýhoda využíva ako prednosť riešenia.

Prinajmenšom aspoň niektoré z uvedených fluorescenčných chromogénnych materiálov sa komerčne používali alebo sa používajú niektorými výrobcami bežných, na tlak citlivých, kopírovacích materiálov, poskytujúcich modré alebo čierne znázomenie na kópii. Použitie fluorescenčného chromogénneho materiálu samotného nemôže následne poskytovať úplnú spoľahlivosť dôvernosti dokladu. Aby bolo možné rozlišovať kopírovacie materiály podľa predkladaného riešenia od všetkých doteraz používaných materiálov je nevyhnutné zabezpečiť, aby farba obrazu-kópie bola iná ako pri doteraz vyrábaných produktoch, v ktorých sa použil fluorescenčný chromogénny materiál. Prakticky to znamená, že farba obrazu-kópie nesmie byť čierna alebo modrá.

Pri uplatnení tohto vynálezu sa všeobecne použije fluorescenčný chromogénny materiál v kombinácii s najmenej jedným ďalším chromogénnym materiálom na zabezpečenie vyžadovaného odtieňa alebo intenzity farby. Napríklad samotný žltý odtieň sfarbenia vyvolávaný zlúčeninou so vzorcom (II) nie je veľmi uspokojivý, pretože neposkytuje dostatočný kontrast vzhľadom na papier, a preto nie je dostatočne dobre pozorovateľný ľudským okom, najmä pri umelom svetle žiarovky. Uspokojivé farebné zobrazenie a jeho intenzitu však možno dosiahnuť, ak sa fluorescenčný chromogénny materiál použije v kombinácii s červeným alebo purpurovo červeným chromogénnym materiálom, napríklad s 3,3-bis(1-n-oktyl-2-metylinol-3-yl)ftalidom. Toto sa opisuje v britskom patente číslo 1 389 716 (šiesta zlúčenina z tabuľky 1, synteticky pripravená spôsobom, uvedenom v príklade 1) a je komerčne dostupná od Ciba-Geigy, A. G. pod obchodným názvom PERGASCRIP Red I-6B. Purpurový odtieň tohto materiálu, kombinovaný so žltým odtieňom zlúčeniny so vzorcom (II) vytvára osobitný červeno-oranžový odtieň, ktorý je ľahko rozlíšiteľný od farby obrazu-kópii väčšiny, ak nie od všetkých, na tlak citlivých kopírovacích materiálov na súčasnom trhu. Táto skutočnosť prispieva k zabezpečeniu dôvernosti, poskytovanej fluorescenciou zlúčeniny so vzorcom (II).

Koncentrácia roztoku fluorescenčného chromogénneho materiálu sa môže zvoliť podľa vyžadovanej úrovne fluorescencie konečného výrobku; zistili sme však, že vo všeobecnosti vyhovuje koncentrácia v rozsahu 0,25 % až 1 % (hmotnostne). Koncentrácia doplnkového nefluorescenčného

ho chromogénneho materiálu (materiálov) sa môže meniť v širokom rozmedzí podľa požiadaviek na farebný odtieň a intenzitu vyfarbenia, ale typicky je táto koncentrácia v rozmedzí medzi 0,5 % až 5 % (hmotnostne). Obidve uvedené rozmedzia sa uvádzajú iba ako príklad a nemôžu sa považovať za ich vymedzenie. Ďalší návod, ako možno dosiahnuť vhodné formulácie je v ďalej uvedených príkladoch. Keď fluorescenčný chromogénny materiál vytvára žltý farebný odtieň a používa sa v kombinácii s fluorescenčným chromogénnym materiálom, vytvárajúcim červené alebo purpurové sfarbenie, potom sa tento druhý materiál výhodne použije v koncentrácii od 1 do 3 % (hmotnostne) a hmotnostný pomer červenú farbu alebo purpurovú farbu vyvolávajúceho chromogénneho materiálu k fluorescenčnému chromogénnemu materiálu, vytvárajúcemu žltý odtieň je výhodne medzi 4 : 1 až 6 : 1. Zvlášť výhodná kombinácia chromogénnych materiálov obsahuje 0,75 % (hmotnostne) chromogénneho materiálu, ktorý má vzorec (II) a 3 % (hmotnostne) 3,3-bis(1-n-oktyl-2-metyliindol-3-yl)ftalidu.

Z ďalších hľadísk je tento vynález na tlak citlivých kopírovacích materiálov bežný.

Uvedené mikrokapsuly sa môžu vyrábať koacerváciou želatíny a jedného alebo viacerých ďalších polymérov, napríklad, ako sa opisuje v patentoch USA číslo 2 800 457; 2 800 458; alebo 3 041 289, alebo polymerizáciou *in situ* prekurzorového polymérneho materiálu, ako sa napríklad opisuje v patentoch USA číslo 4 001 140, 4 100 103, 4 105 823 a 4 396 670 alebo medzifázovými technikami, ako sa opisujú v patentoch USA číslo 4 379 071, 4 428 983, 4 412 959, 4 253 682 alebo 4 181 639.

Vyrobené mikrokapsuly s obsahom chromogénu sa formulujú do kompozície povlaku s vhodným spojivom, napríklad so škrobom alebo so zmesou škrobu a karboxymetylcelulózy a s časticovým materiálom (alebo „výstužným plnivom“), ktoré chráni mikrokapsuly pred predčasným rozrušením. Časticovým materiálom môžu napríklad byť častice pšeničného škrobu alebo mleté zhluky celulóзовých vlákien, alebo zmes obidvoch uvedených látok. Výsledná kompozícia na povlak sa potom naniesie bežným nanášacím spôsobom, ako sa takéto povlaky vyrábajú, napríklad natieracím strojom alebo natieracím strojom so vzduchovým stieračom.

Hrúbka a gramáž (plošná hmotnosť) použitého základného papiera do kopírovacieho, na tlak citlivého papiera podľa tohto vynálezu môže byť bežná ako pri papieroch, používaných na tento účel; hrúbka napríklad môže byť približne od 60 do 90 mikrometrov a gramáž približne od 35 do 50 g.m⁻² alebo vyššia, napríklad do približne 100 g.m⁻², alebo ešte vyššia. Gramáž do značnej miery závisí od toho, či je konečný papier určený na CB alebo CFB listy. Uvedená vyššia gramáž sa normálne používa iba na špeciálne CB papiere. Základný papier môže byť glejený kyslým spôsobom (typicky živcou a kamencom) alebo spracovaný neutrálnym či alkalickým postupom, napríklad spracovaním s alkyketénovým dimérom alebo s anhydridom kyseliny škoricovej. Ak sa použije neutrálny alebo alkalický spôsob spracovania, potom sa papier výhodne vystaví vplyvu čínidla, ktoré pôsobí proti zmenám farby tak, ako sa úplnejšie uvádza v našej príhláške európskeho patentu číslo 576 176A alebo 491 487A.

Na rozpustenie chromogénneho materiálu sa použije rozpúšťadlo, ktoré možno vybrať napríklad z čiastočne hydrogenovaných terfenylov, alkylnaftalénov, derivátov diarylmetánu, derivátov dibenzylbenzénu, alkybenzénov a derivátov bifenylov, voliteľne zmiešaných s riedidlami alebo plnivami, ako sú kerosény, alebo z rastlinných olejov, vo-

liteľne zmiešaných s estermi. Uvedené systémy, založené na rastlinných olejoch sa opisujú v našej príhláške európskeho patentu číslo 520 639A, 573 210A a 593 192A.

Ako materiál farebnej vývojky sa môže použiť kyslý íl, napríklad taký, aký sa opisuje v patente USA číslo 3 753 761; fenolová živica, opísaná napríklad v patente USA číslo 3 672 935 alebo 4 612 254; alebo organická kyselina alebo jej kovová soľ, napríklad taká, ako sa opisuje v patente USA číslo 3 024 927, v príhláške európskeho patentu číslo 275 107A, 503 443A alebo 521 474A, alebo v nemeckom zverejnení číslo 4 110 354A.

Miesto prídavku uvedeného purpurového chromogénneho materiálu sa môžu celkom alebo ako čiastková prísada použiť iné, na červeno alebo na farbu blízku červenej sa vyvíjajúce chromogénne materiály, vrátane 2-metyl-6-N-etyl-N-(4-metylfenyl)amino fluoránu (príklad 1 britského patentu číslo 1 374 049) a 3-dietylamo-7-chlór-6-metylfluoránu. Voliteľne alebo ako prísady sa môžu použiť chromogénne materiály, ktoré vyvolaním poskytujú aj inú ako červenú alebo červenej farbe blízku farbu, napríklad 3,3-bis(4-dimetylamino fenyl)-6-dimetylaminoftalid (CVL); N-butylakarbazol-3-yl-bis(4-N-metyl-N-fenylamino fenyl)metán (zverejnený v britskom patente číslo 1 548 059, Manufacturing Direction J a komerčne dostupný od Ciba-Geigy ako PERGASCRIP Blue SRB); a 3-N-cyklohexylamino-6-chlórfluorán (zverejnený v britskom patente číslo 1 211 393, príklad 1 a komerčne dostupný od Yamada Chemical Company, Japonsko, ako „Orange 100“). Použité chromogénne materiály po vyvolaní nesmú samozrejme vykazovať vznik modrej alebo čiernej farby, ani ako dôsledok zhlukovania látky.

Ak sa vyžaduje, možno do kopírovacích materiálov z tohto vynálezu zabudovať ďalší bezpečnostný prvok, napríklad sfarbením materiálu plniva (časticového materiálu) pred jeho použitím alebo použitím mikrokapsúl, obsahujúcich farebné farbiva. Obidve uvedené prísady spôsobujú, že povlak papiera obsahuje sfarbené malé škvrny, viditeľné pomocou lupy. Iná možnosť je zahrnutím granulátov fluorescenčných pigmentov, ako sa opisuje v európskom patente číslo 226 367B.

Vynález sa ďalej vysvetľuje pomocou príkladov, v ktorých sa všetky podiely a percentuálne vyjadrenia uvádzajú ako hmotnostné, pokiaľ nie je uvedené inak.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Najprv sa pripraví roztok chromogénneho materiálu. Ako rozpúšťadlo sa použije zmes 2 : 1 (hmotnostne) diizopropylnaftalénovej zmesi a kerosénu. Použité chromogénne materiály boli také, ktoré sa vyvíjajú v červenopurpurovej farbe, ktoré už boli uvedené, najmä to bola červená PERGASCRIP Red I-68 a fluorescenčný chromogénny materiál, ktorý má uvedený vzorec (II), a boli prítomné v koncentráciách 2,0 % hmotn. pre červenú a 0,5 % hmotn. pre fluorescenčnú chromogénnu zložku kompozície. V laboratórnej mierke sa uvedené roztoky chromogénnych materiálov uzatvorili do kapsúl pomocou enkapsulačnej techniky všeobecne bežnou koacerváciou želatíny, ako je to zverejnené britským patentom číslo 870 476, s použitím karboxymetylcelulózy a vinylmetyléterového kopolyméru s anhydridom kyseliny maleítovej ako aniónovým koloidom. Hotová disperzia mikrokapsúl sa formulovala ako bežná mikrokapsulová náterová kompozícia s použitím zmazovateľného škrobu ako spojiva a zmesi mletých zhlukov celulóзовých vlákien s granulami pšeničného škrobu na

ochranu pred predčasným rozrušením kapsúl. Táto kompozícia na vytvorenie povlaku sa použila na nenatieraný povrch komerčne dostupného bieleho CF papiera (46 g.m^{-2}) a nanášala sa pomocou laboratórneho náterového zariadenia, čím sa vyrobil CFB papier. Uvedený CF papier využíval kyselinou pranú hlinku dioktaedrického montmorillonitického ílu ako aktívnu prísadu na vyvíjanie farby.

Potom sa použili dva listy vyrobeného skúšobného CFB papiera v zostave s bežným CF papierom, čím vznikla 3-dielna súprava tlačiva (CFB-CFB-CF). Horný list (CFB) v súprave sa potom potlačil ihličkovou tlačiarňou. Na spodných kópiách (CFB aj CF) sa získali zreteľne rozoznateľné červenooranžové kópie.

Dva listy porovnávacieho CFB papiera sa tiež použili na zostavenie podobnej trojlistovej súpravy tlačiva, ktorá sa obdobným spôsobom potlačila ako bolo uvedené. V porovnaní CFB papieri sa použili mikrokapsuly, obsahujúce purpurový chromogénny materiál (v 2 %-nej koncentrácii) bez fluorescenčného chromogénneho materiálu. Podobne ako v prvom prípade sa získali dobre rozlíšiteľné purpurové kópie na oboch spodných listoch (CFB aj CF).

Spodné povrchy skúšobných a porovnávacích listov, pokryté mikrokapsulami sa potom vystavili účinkom UV svetla z prenosnej UV lampy, napájanej batériami. Skúšobné listy mali vysokú úroveň fluorescencie. Porovnacie listy mali iba slabú fluorescenciu, pravdepodobne ako dôsledok použitia opticky zjasňovacích prísad v základnom papieri, ale úroveň fluorescencie bola značne slabšia ako v prípade listov, pripravených podľa tohto vynálezu. Zahnutie uvedeného chromogénneho fluorescenčného materiálu preto poskytuje zabezpečovaciu možnosť, pomocou ktorej sa môže verifikovať autentickosť papiera.

Uvedený postup laboratórnej prípravy sa opakovane použil Mayerovho tyčového náterového zariadenia, ale s komerčne dostupnými farebnými 46 g.m^{-2} CF papiermi, miesto bielych papierov a s komerčne dostupným farebným čiernym kopírovacím CFB papierom, ako porovnaním. Ďalšie opakovanie sa vykonalo vo väčšej mierke so žltým CF papierom s použitím väčšieho, prevádzkového natieračieho stroja. V žiadnom prípade farebný papier nemal nijakú významnú fluorescenciu (nie sú prítomné opticky zjasňujúce prísady) a tak rozdielnosť fluorescencie medzi výrobkami podľa tohto vynálezu a medzi porovnanými vzorkami bola mimoriadne veľká.

Príklad 2

Tento príklad vysvetľuje použitie alternatívnych odtieňov farieb, najmä žltej, zelenej a tmavofialovej.

Roztoky chromogénnych materiálov sa pripravili nasledovne:

i) Pre žltý odtieň

1 % hmotn. fluorescenčného chromogénneho materiálu, ktorý má vzorec (II) a 2 % hmotn. farbiva Orange 100 sa rozpustili v zmesi diizopropylnaftalénovej zmesi a kerosénu.

ii) Pre fialový odtieň

0,25 % hmotn. fluorescenčného chromogénneho materiálu, ktorý má vzorec (II), 1,5 % hmotn. CVL, 1,1 % hmotn. farbiva PERGASCRIP Blue SRB a 2 % hmotn. farbiva PERGASCRIP Red I-6B sa rozpustilo v zmesi 70 : 30 (hmotnostne) diizopropylnaftalénovej zmesi a kerosénu.

iii) Pre zelený odtieň

1 % hmotn. fluorescenčného chromogénneho materiálu, ktorý má vzorec (III), 0,5 % hmotn. CVL a 0,34 % hmotn. farbiva PERGASCRIP Blue SRB sa rozpustilo v zmesi 70 : 30 diizopropylnaftalénovej zmesi s kerosénom.

Uvedené roztoky sa oddelene zabudovali do mikrokapsúl tak, ako je opísané v príklade 1. Náterové kompozície sa pripravili z disperzií vyrobených mikrokapsúl tiež tak, ako je opísané v príklade 1. Potom sa náterové kompozície naniesli na nenatreté povrchy príslušných listov komerčne dostupného žltého 46 g.m^{-2} papiera pomocou laboratórneho Mayerovho tyčového nanášacieho zariadenia až sa dosiahla hmotnosť povlaku približne 5 g.m^{-2} (v suchom stave).

Povrchy pokryté mikrokapsulami vzoriek pripravených papierov sa v tmavej skrinke s priezorom jednotlivito vystavili účinku UV lampy s možnosťou prepínania emisie žiarenia medzi krátkymi a dlhými vlnovými dĺžkami v ultrafialovej oblasti žiarenia. Žlté a fialové odtiene zobrazenia spôsobili intenzívnu modrú fluorescenciu pri obidvoch použitých vlnových rozsahoch zdroje svetla, použité svetla s dlhšími vlnovými dĺžkami spôsobilo silnejšiu fluorescenciu. Výrobok so zeleným odtieňom spôsobil v obidvoch použitých rozsahoch vlnových dĺžok svetla ružovo modrú fluorescenciu.

Vzorky z každého druhu pripravených papierov sa tiež použili spolu s bežnými CF papiermi, aby sa pripravila na tlak citlivá kopírovacia súprava, ktorá sa potom opisala pomocou ihličkovej tlačiarne. Dosiahlo sa očakávané žlté, fialové a zelené sfarbenie kópií.

Príklad 3

Tento príklad vysvetľuje použitie každého z uvedených chromogénnych fluorescenčných materiálov III, IV, V a VI v príslušných, na tlak citlivých a do červena zobrazujúcich kopírovacích produktoch. Vo všetkých prípadoch sa použil fluorescenčný chromogénny materiál v kombinácii spolu s farbivom PERGASCRIP Red I-6B. Vo všetkých prípadoch sa použilo rozpúšťadlo, tvorené zmesou v pomere 70 : 30 diizopropylnaftalénovej zmesi a kerosénu. Koncentrácie fluorescenčného chromogénneho materiálu a PERGASCRIP-u Red I-6B vo všetkých prípadoch boli 0,75 % hmotn. fluorescenčného chromogénneho materiálu a 3 % hmotn. PERGASCRIP-u Red I-6B. Roztoky všetkých chromogénnych materiálov sa obalili do mikrokapsúl, formulovali do náterových kompozícií a natierali sa na základný papier tak, ako sa opisuje v príklade 2. Výsledné papieri sa potom hodnotili podľa fluorescencie a kopírovacej schopnosti ako v príklade 2.

Papier, obsahujúci fluorescenčný chromogénny materiál III poskytol intenzívnu ružovú fluorescenciu pri obidvoch vlnových dĺžkach UV svetla. Všetky ostatné papieri spôsobovali slabú, ale ľahko rozoznateľnú fluorescenciu vplyvom UV svetla v oblasti kratších vlnových dĺžok, ale nijakú fluorescenciu pri väčších vlnových dĺžkach použitého UV žiarenia.

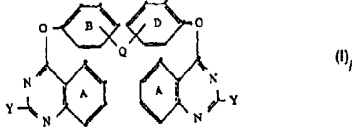
Všetky pripravené papieri sa vyznačovali silným červeným sfarbením kópií znakov, vytlačených ihličkovou tlačiarňou.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kopírovací materiál citlivý na tlak, pozostávajúci zo substrátu, ktorý nesie izolované kvapôčky roztoku najmenej dvoch chromogénnych materiálov v oleji a uvedené kvapôčky sú chránené tlakom rozrušiteľnými bariérami, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedené chromogénne materiály, pri ich použití ako kopírovací materiál, stykom s farebnou vývojkou dávajú vznik inej farbe ako je modrá alebo čierna, a jeden z chromogénnych materiálov je fluorescenčný, na umožnenie overenia autenticnosti kópí-

rovacieho materiálu tým, že po ožiarení ultrafialovým svetlom vznikne fluorescencia.

2. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že fluorescenčný chromogénny materiál obsahuje bischinazolín, ktorý vyvíjaním spôsobuje žltý alebo oranžový farebný odtieň a má štruktúru v rámci všeobecného vzorca (I):



v ktorom

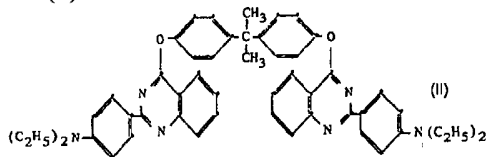
Q je priama väzba, dvojitá väzba, dvojvzbová alifatická alebo cykloalifatická uhlíkovodíková skupina, obsahujúca nie viac ako 8 uhlíkových atómov, alebo je -CO-, -S- alebo -SO₂- a

Y je radikál kopulovateľnej zlúčeniny, a kruhy

A, B a D môžu byť vzájomne nezávisle od seba nesubstituované alebo substituované so skupinami kyano, nitro, halogén, nižší alkyl, fenyľ, benzyl, nižší alkoxy alebo nižší alkoxykarbonyl.

3. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že Y je radikál kopulovateľného N,N-disubstituovaného anilínu alebo N-substituovaného tetrahydrochinolínu.

4. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa nároku 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že bischinazolín má vzorec (II):



to znamená 2,2-bis-(4-{2-[4-dietylaminofenyl]-chinazolín-4-yloxy}fenyl)propán.

5. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že fluorescenčný chromogénny materiál je 1-(3-metoxy-4-dodecyloxyfenyl)-2-(2'-chinolyl)etylén.

6. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že koncentrácia fluorescenčného chromogénneho materiálu v olejovom roztoku je od 0,25 do 1 % hmotnostného.

7. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ďalší chromogénny materiál v olejovom roztoku vyvoláva vznik červeného alebo purpurového farebného odtieňa.

8. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že chromogénny materiál, ktorý vytvára červený alebo purpurový odtieň je 3,3-bis(1-n-oktyl-2-metyllindol-3-yl)ftalid.

9. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa nároku 7 alebo 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že koncentrácia fluorescenčnej zlúčeniny a chromogénneho materiálu, ktorý vytvára červený alebo purpurový farebný odtieň sú od 0,25 % do 1 % hmotnostne fluorescenčnej zlúčeniny a od 1 % do 2,0 % hmotnostne druhého uvedeného chromogénneho materiálu.

10. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa nároku 9, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hmotnostný pomer chromogénneho materiálu, spôsobujúceho vznik červeného alebo purpurového farebného odtieňa k fluorescenčnému chromogénnemu materiálu je od približne 4 : 1 do približne 6 : 1.

11. Kopírovací materiál citlivý na tlak, podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že substrát je výhodnejšie farebný papier ako biely papier.

12. Administratívna formulárová súprava, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje kopírovací materiál, citlivý na tlak, podľa predchádzajúcich nárokov.

13. Použitie fluorescenčného chromogénneho materiálu v kopírovacom, na tlak citlivom materiáli na vytvorenie zabezpečovacieho znaku, pomocou ktorého sa môže verifikovať autentickosť dokladu, zhotoveného použitím kopírovacieho materiálu podľa hociktorého z nárokov 1 až 11.

Koniec dokumentu