

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7909141**

Nederland

⑲ NL

---

⑤4 **Chromogeen materiaal.**

⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C07D491/048, B41M5/12.

⑦1 Aanvrager: Appleton Papers Inc. te Appleton, Wisconsin, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.  
Octroobureau Vriesendorp & Gaade  
Dr. Kuiperstraat 6  
2514 BB 's-Gravenhage.

---

②1 Aanvraag Nr. 7909141.

②2 Ingediend 19 december 1979.

③2 Voorrang vanaf 29 december 1978, 29 december 1978, 5 juni 1979, 5 juni 1979.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 365 , 375 , 45768 , 45769 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

---

④3 Ter inzage gelegd 1 juli 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Chromogeen materiaal.

De uitvinding heeft betrekking op chromogene materialen, op werkwijzen ter bereiding daarvan, en op drukgevoelig optekenmateriaal, dat het chromogene materiaal bevat.

De kleurvormingsystemen die gebruikt worden  
5 in drukgevoelig optekenmateriaal, maken in het algemeen gebruik van een nagenoeg kleurloos chromogeen materiaal, een kleurontwikkelaar die in staat is te reageren met het chromogene materiaal onder ontwikkeling van een kleur, en ook een oplosmiddel, waarin de kleurvormende reactie kan plaats vinden. De reactieve componenten van het  
10 kleurvormende systeem worden apart gehouden totdat zij gebruikt worden en dit wordt gewoonlijk bereikt door micro-inkapseling van een oplossing in oplosmiddel van een ervan, gewoonlijk het chromogene materiaal. Ten tijde van het gebruik veroorzaakt de uitoefening van druk breuk van deze micro-capsules, die onderworpen aan dergelijke  
15 druk en hierbij komt de oplossing in oplosmiddel vrij. Hierdoor worden zowel kleurvormende componenten in reactief contact met elkaar gebracht als een gekleurd beeld opgewekt, dat precies overeenkomt met het patroon van de uitgeoefende druk. Op deze wijze kan drukgevoelig optekenmateriaal gebruikt worden om te voorzien in kopieën  
20 zonder de noodzaak voor welk carbonpapier dan ook.

Er zijn in het algemeen twee soorten optekensystemen, waarin drukgevoelig optekenmateriaal wordt gebruikt. Bij de ene soort, aangeduid als een alles-in-een optekensysteem, bestaat het optekenmateriaal uit een vel met een bekleding van een kleurontwikkelaar gemengd met een micro-gekapselde oplossing in oplosmiddel van een chromogeen materiaal. Anderzijds kunnen de kleurontwikkelaar en de micro-gekapselde chromogene oplossing worden ge-

7909141

dispergeerd in het vel zelf.

Bij de andere soort, aangeduid als een overdrachtsoptekensysteem, worden tenminste twee optekenmaterialen gebruikt. In het normale en meer wijd verbreid gebruikte overdrachtsoptekensysteem, bestaat het ene optekenmateriaal uit een vel met een bekleiding van micro-ingekapselde chromogene oplossing (het CB vel) en het andere uit een vel met een bekleiding van een kleurontwikkelaar (het CF vel). Bij het omgekeerde overdrachtsoptekensysteem, is de kleurontwikkelaar en niet het chromogene materiaal micro-ingekapseld als een oplossing in oplosmiddel. Bijgevolg bestaat één optekenmateriaal uit een vel met een bekleiding van micro-ingekapselde kleurontwikkelaaroplossing (het CB vel) en het andere uit een vel met een bekleiding van een niet in water oplosbaar, nagenoeg chemisch neutraal pigment, waarop het chromogene materiaal is geadsorbeerd. De CB en CF vellen worden samengevoegd als een veelvoudig stel met hun bekleidingen in tegen elkaar liggend verband, zodat overdracht van de oplossing in oplosmiddel kan plaats vinden van het CB vel naar het CF vel.

Om te voorzien in verdere kopieën kan het veelvoudig gestel nog een derde optekenmateriaal bevatten, dat bestaat uit een vel met aan de ene kant een CB bekleiding en aan de andere kant een CF bekleiding. Een of meer van deze vellen (CFB vellen) zijn gelegen tussen de CF en de CB vellen in het veelvoudige gestel met elke CB bekleiding in aangrenzend verband met een CF bekleiding.

Om een beeld te verkrijgen met deeltjesvormige optische eigenschappen, worden verschillende chromogene materialen gewoonlijk in combinatie gebruikt. De meest gewone van dergelijke materialen is kristalviolet lacton (CVL; 3,3-bis(p-dimethylaminofenyl) 6-dimethylaminoftalide) dat gebruikt is in combinatie met andere chromogene materialen om een blauw of een zwart beeld te verkrijgen. Kristalviolet lacton heeft echter een slechte sluierweerstand, dat wil zeggen een slecht vermogen om te weerstaan aan kleurverstrooiing van een er op geproduceerd beeld. Bovendien vertoont kristalviolet lacton na blootstelling aan omgevingsomstandigheden waaronder licht een aanzienlijke afname in kleurvormingsreactie.

7909141

tiviteit, dat wil zeggen het vermogen om een beeld te produceren van aanvaardbare intensiteit bij reactie met een kleurentwikkelaar. Deze afname in reactiviteit, die optreedt of het materiaal nu micro-  
 ingekapseld is of niet, wordt vaak aangeduid als CB afname in het  
 5 geval van een normaal overdrachtsoptekensysteem, en kan bovendien groter zijn, wanneer het materiaal gebruikt wordt als een chromogene oplossing in bepaalde oplosmiddelen, zoals 2,2,4-trimethyl 1,3-pentaandiol di-i-butyraat (TXLB). Niettegenstaande deze nadelen is kristalviolet lacton intensief in gebruik gebleven bij gebrek aan  
 10 enig commercieel geschikt alternatief.

Het is nu een doel van de uitvinding te voorzien in een chromogeen materiaal, dat gebruikt kan worden als een volledige of partiële vervanging van kristalviolet lacton en dat een verbeterde sluierweerstand heeft en een verbeterd vermogen om  
 15 te weerstaan aan een afname in reactiviteit.

De uitvinding voorziet dus in een chromogeen materiaal van de formulē<sup>1</sup>en/of 2, die chemische kunnen worden aangeduid als

20	5-(1-ethyl-2-methylindol-3-yl) 5-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro (3,4-b) pyridin-7-on	resp.	7-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 7-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro (3,4-b) pyridin-5-on.
----	--	-------	---

Naast een verbeterde sluierweerstand en een  
 25 verbeterd vermogen om een afname in reactiviteit te voorkomen, is het chromogene materiaal volgens de uitvinding, dat hier zal worden aangeduid als pyridylblauw, ook in staat tot snelle kleurvorming en tot ontwikkeling van een blauw kleur van uitstekende intensiteit en waasstabiliteit. Bovendien heeft het een zeer lage reactiviteit ten opzichte van het basispapier. Dit is belangrijk daar,  
 30 bij gebruik bij een normaal overdrachtssysteem, er geen minimale, indien aanwezig, CB verkleuring is, dat wil zeggen de verkleuring veroorzaakt door een reactie tussen het basispapier van het CB vel en eventuele chromogene oplossing, die niet is overgebracht.

35 Elk van de twee isomeren kan gebruikt worden als het chromogene materiaal, hoewel het pyridin-5-on isomeer het

790914 ↑

meest nuttig is. Het is echter meer geschikt een mengsel te gebruiken van isomeren, waarin het pyridin-5-on isomeer overheerst. Dit komt omdat de werkwijze, die gebruikt wordt voor het synthetiseren van het chromogene materiaal, een mengsel levert van deze soort  
5 en omdat hieropvolgende scheiding van de isomeren door conventionele technieken moeilijk, tijdrovend en kostbaar is op commerciële basis.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze ter bereiding van het boven gedefinieerde chromogene materiaal, waarbij men een ketozuur van de formule 3 laat reageren met een ver-  
10 binding BH waarin A of B 4-diethylamino 2-ethoxyfenyl is en de ander 1-ethyl 2-methylindol-3-yl in aanwezigheid van een dehydrateringsmiddel.

Een geschikt type dehydrateringsmiddel is een zuur anhydride, zoals azijnzuuranhydride, en de reactie wordt  
15 bij voorkeur uitgevoerd bij een verhoogde temperatuur, bijvoorbeeld van 65-75°C.

Wanneer A 1-ethyl 2-methylindol-3-yl is, bereidt men het ketozuur door chinolinezuuranhydride te laten reageren met 1-ethyl 2-methylindool, en men voert de reactie gewoon-  
20 lijk uit bij een temperatuur van 60-70°C.

Wanneer A 4-diethylamino 2-ethoxyfenyl is, bereidt men het ketozuur door chinolinezuuranhydride te laten reageren met N,N-diethyl m-fenetidine. De reactie wordt gewoonlijk  
25 uitgevoerd in een oplosmiddel in aanwezigheid van een katalysator, zoals aluminiumchloride, en bij een temperatuur van 35-40°C.

Bij voorkeur is A 1-ethyl 2-methylindol-3-yl, omdat het ketozuur dan bereid kan worden zonder een oplos-  
30 middel en zonder een katalysator. Bovendien begunstigt het resulterende tweetrapsproces een hogere produktie van het pyridin-5-on isomeer dan het tweetrapsproces, waarin A 4-diethylamino 2-ethoxyfenyl is. Inderdaad stelt het voorkeursproces in staat een mengsel te verkrijgen, waarin het pyridin-5-on isomeer tenminste 90 %, zelfs 95 % ervan uitmaakt.

De uitvinding voorziet ook in een ander  
35 proces ter bereiding van het boven gedefinieerde chromogene materiaal, waarbij men chinolinezuuranhydride, 1-ethyl 2-methylindool

790914†

en N,N-diethyl m-fenetidine samen laat reageren in aanwezigheid van een dehydrateringsmiddel, zoals die welke hierboven zijn vermeld.

Deze werkwijze verdient echter het minst de voorkeur.

5 Men kan het chromogene materiaal volgens de uitvinding natuurlijk combineren met andere chromogene materialen om een bijzondere waas te verkrijgen en kleur voor een ontwikkeld beeld. De verkregen combinatie trekt voordeel uit de opname van het chromogene materiaal volgens de uitvinding, daar het aan de  
10 combinatie het vermogen verleent om verlies in reactiviteit te voorkomen. Voorbeelden van dergelijke andere materialen zijn onder andere een of meer van de volgende:

3,7-bis (dimethylamino) 10-benzoyl-fenothiazine (benzoyl leuco methyleen blauw, BLMB) 2'-anilino 6'-diethylamino 3'-methylfluoran  
15 (N102) 3,3-bis (1-ethyl 2-methylindol-3-yl) ftalide (indolyl rood); 3,3-bis (1-butyl 2-methylindol-3-yl)ftalide; spiro 7-chloor 2,6-dimethyl 3-ethylaminoxantheen 9,2-(2H) naftol (1,8-bc) furan; 7-chloor 6-methyl 3-diethylaminofluoran; 3-diethylaminobenzo (b) fluoran; 3-(4-diethylamino 2-ethoxy) 3-(2-methyl 1-ethylindol-3-yl)-  
20 ftalide; 3-(4-diethylamino 2-butoxy) 3-(2-methyl 1-ethylindol-3-yl)-ftalide; en 3,7-bis (diethylamino) 10-benzoylbenzoxazine. Bovendien kan het chromogene materiaal volgens de uitvinding gebruikt worden met kristalvioletlacton evenals in plaats ervan.

Bij een alles-in-een of normaal over-  
25 drachtsoptekensysteem, wordt het chromogene materiaal volgens de uitvinding gebruikt alleen of in combinatie als een micro-ingekapselde chromogene oplossing. Voorbeelden van een geschikt organisch oplosmiddel voor het maken van een chromogene oplossing zijn onder andere dialkylftalaten, waarin de alkylgroep 4-13 koolstofatomen  
30 heeft, zoals dibutyl, dioctyl, dinonyl en ditridecylftalaten; 2,2,4-trimethyl 1,3-pentaandiol di-i-butyraat (TXIB, Amerikaans octrooischrift 4.027.065); ethyldifenylmethaan (Amerikaans octrooischrift 3.996.405); alkylbifenylen, zoals mono-i-propylbifenyl (Amerikaans octrooischrift 3.627.581); C<sub>10-14</sub> alkylbenzenen, zoals  
35 dodecylbenzeen; diarylethers, zoals difenylether, di(aralkyl)ether, zoals dibenzylether, en arylaralkylethers, zoals fenylbenzylether;

790914†

vloeibare dialkylethers met tenminste 8 koolstofatomen; vloeibare alkylketonen met tenminste 9 koolstofatomen; alkyl of aralkylbenzoaten, zoals benzylbenzoaat; gealkyleerde naftalenen; en gedeeltelijk gehydrogeneerde terfenylen. Voorkeursoplosmiddelen zijn onder  
5 andere ethyldifenylmethaan en 2,2,4-trimethyl 1,3-pentaandiol di-i-butyraat.

Deze oplosmiddelen, die alle nagenoeg kleurloos zijn, kunnen alleen of in combinatie worden gebruikt. Zij kunnen ook worden gebruikt met een verdunningsmiddel om de kosten  
10 te reduceren. Natuurlijk moet het verdunningsmiddel niet chemisch reactief zijn met hetzij het oplosmiddel of welk chromogeen materiaal dan ook en moet tenminste gedeeltelijk mengbaar zijn met het oplosmiddel, zodat een enkelvoudige fase verkregen wordt. Het verdunningsmiddel wordt gebruikt in een hoeveelheid voldoende om  
15 een gunstige kostenberekening te verkrijgen, maar zonder dat de oplosbaarheid van het chromogene materiaal ongunstig wordt beïnvloed.

Verdunningsmiddelen zijn reeds bekend in de techniek en een voorkeursvoorbeeld ervan is Magnaflux-olie, wat een mengsel is van verzadigde alifatische koolwaterstofoliën met een  
20 destillatietemperatuur van 160-288°C.

De hoeveelheid chromogeen materiaal volgens de uitvinding, die gebruikt moet worden in de chromogene oplossing, zal natuurlijk afhangen van bepaalde vereisten, maar in het algemeen zal een nuttige hoeveelheid tussen 0,6-3 gew.% liggen  
25 (dat wil zeggen gewichtsdelens van het chromogene materiaal per 100 gew.dln oplosmiddel).

Micro-inkapseling van de chromogene oplossing kan worden uitgevoerd door in de techniek bekende processen, bijvoorbeeld door gebruik te maken van gelatine zoals beschreven  
30 in de Amerikaanse octrooischriften 2.800.457 en 3.041.289, door gebruik te maken van een ureum-formaldehydharz zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.001.140, 4.087.376 en 4.089.802, en door gebruik te maken van verschillende melamine-formaldehydharzen zoals uiteengezet in het Amerikaanse octrooischrift  
35 4.100.103.

Kleurontwikkelaars geschikt voor gebruik

7909141

met het chromogene materiaal volgens de uitvinding zijn bekend in de techniek, en hieronder vallen zure klei-soorten en in olie oplosbare metaalzouten van fenol-formaldehyde novolakharsen van het type beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.672.935, 5 3.732.120 en 3.737.410. Een voorkeursvoorbeeld van een geschikte hars is een met zink gemodificeerde in olie oplosbare fenol-formaldehydohars, zoals het zinkzout van een p-octylfenol-formaldehydohars of het zinkzout van een p-fenylfenolformaldehydohars.

Voor een omkeerverdrachtssysteem wordt het 10 chromogene materiaal volgens de uitvinding niet micro-geïnkepseld als een chromogene oplossing maar is geadsorbeerd op een niet in water oplosbaar, nagenoeg chemisch neutraal pigment, zoals beschreven in Brits octrooischrift 1.337.924. De kleurontwikkelaar, wat 15 een harskleurontwikkelaar kan zijn zoals hierboven aangeduid, is echter micro-geïnkepseld als een oplossing. Geschikte oplosmiddelen en inkapselingsprocessen zijn onder andere die welke hierboven zijn aangeduid.

De uitvinding voorziet verder in drukgevoelig optekenmateriaal, dat als een component van het kleurvormingssysteem ervan het boven gedefinieerde chromogene materiaal bevat. 20

Bekledingsrecepten en werkwijzen ter bereiding van drukgevoelige optekenmaterialen zijn in het algemeen bekend in de techniek, bijvoorbeeld Brits octrooischrift 1.337.924 en de Amerikaanse octrooischriften 3.627.581, 3.775.424 en 3.853.869. 25

De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, waarin alle delen slaan op het gewicht.

Voorbeeld I: Bereiding van chromogeen materiaal

Men mengt 0,21 mol chinolinezuuranhydride 30 en 0,33 mol 1-ethyl 2-methylindool samen in een reactiekolf bij 65-70°C gedurende 3 uur. Men koelt het reactiemengsel dan en wast met benzeen (of chloorbenzeen) om te voorzien in 0,19 mol (1-ethyl 2-methylindol-3-yl) (3-carboxypyridin-2-yl)keton en het isomeer ervan.

Men roert 58,0 g (0,188 mol) (1-ethyl 2-methylindol-3-yl) (3-carboxypyridin-2-yl)keton en het isomeer er-

790914 ↑



van samen gedurende 2 uur bij 60-65°C met 35,3 g (0,188 mol) N,N-diethyl m-fenetidine en 250 ml azijnzuuranhydride. Men giet het reactiemengsel in 500 ml water en hydrolyseert het azijnzuuranhydride door langzaam toevoegen van 450 ml 29 %'s ammoniumhydroxyde. Na roeren gedurende 2 uur filtreert men de verkregen vaste stof af en wast met water, 200 ml 40 %'s methanol/water en 50 ml petroleumether (kookpunt 60-110°C). Men droogt de vaste stof dan tot constant gewicht in een oven bij 75°C ter verkrijging van een 9:1 mengsel van de pyridin-5-on verbinding en de pyridin-7-on verbinding (80,5 g; 90 %; smp. 134-137°C).

Voorbeeld II: Bereiding van chromogeen materiaal

Men roert een mengsel van 3,62 g (1-ethyl 2-methylindol-3-yl) (3-carboxypyridin-2-yl)keton en het isomeer ervan (samen 0,0117 mol) en 2,26 g (0,0117 mol) N,N-diethyl-m-fenetidine en verwarmt gedurende 4 uur op 60°C met 17 ml azijnzuuranhydride. Men giet het reactiemengsel uit in 150 ml water, dat 18,4 g natriumhydroxyde bevat. Men roert het warme (50-60°C) reactiemengsel hevig gedurende 1 uur en filtreert dan. Men wast het verkregen produkt verscheidene malen met water, 10 ml 30 %'s methanol/water en tenslotte met petroleumether (kookpunt 60-110°C). Men verkrijgt een 20:1 mengsel van de pyridin-5-on verbinding en de pyridin-7-on verbinding (5,66 g; smeltpunt 148-150°C).

Voorbeeld III: Bereiding van chromogeen materiaal

Men verwarmt een mengsel van 3,75 g (0,01096 mol) 2'-carboxypyrid-3'-yl (4-diethylamino 2-ethoxyfenyl)keton, 1,74 g (0,01096 mol) 1-ethyl 2-methylindool en 35 ml azijnzuuranhydride gedurende 5 uur op 75°C. Men giet het reactiemengsel in 250 ml water, dat 38,8 g natriumhydroxyde bevat. Na roeren gedurende verscheidene uren, filtreert men het produkt af. Men wast het verscheidene malen met water en tenslotte met petroleumether. Men verkrijgt het gewenste chromogene materiaal (3,37 g; 65 %) en uit dunnelaagchromatografie over silicagel blijkt de aanwezigheid van slechts een zeer kleine hoeveelheid van de pyridin-7-on verbinding.

De reactie verloopt op een dergelijke wijze wanneer men gemengde ketozuur-isomeren gebruikt, maar dan bevat het verkregen produkt meer van de pyridin-7-on verbinding.

790914↑

Voorbeeld IV: Bereiding van chromogene oplossingen

Men bereidt een aantal chromogene oplossingen door mengen van de volgende componenten in de aangegeven delen:

5	<u>Tabel A</u>							
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
	Pyridylblauw	-	1,2	1,8	2,4	-	1,2	1,2
	CVL	3,4	2,8	2,2	1,6	3,4	2,8	2,8
	Indolyl Rood	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2
10	N-102	1,1	-	-	-	1,1	0,6	-
	Alkylaat 215 <sup>*</sup>	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	200,0
	Ethyldifenylmethaan	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	-
		<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	
15	Pyridyl Blauw	-	-	2,0	2,0	-	2,0	
	CVL	3,4	3,4	2,0	2,0	3,4	2,0	
	Indolyl Rood	1,1	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	
	N-102	1,1	1,2	-	-	1,1	-	
	Ander chromogeen materiaal	-	-	-	1,0(a)	-	1,0(b)	
20	Alkylaat 215	126,4	130,0	200,0	200,0	130,0	180,0	
	Ethyldifenylmethaan	68,0	70,0	-	-	70,0	-	
	Ander toevoegsel	-	-	-	-	-	20,0(c)	

25

<sup>\*</sup> C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> alkylbenzeen

(a) 3,7-bis(diethylamino) 10-benzoylbenzoxazine

(b) BLMB

(c) methylmyristaat

30 Voorbeeld V: Bereiding van micro-geïncapselde chromogene oplossingen

Elk van de chromogene oplossingen 1-13 wordt micro-geïncapseld volgens de werkwijze van Amerikaans octrooi-schrift 4.001.140. Kortweg komt dit op het volgende neer:

Men emulgeert 180 dln van de chromogene  
35 oplossing in een mengsel van 34 dln 10 %'s EMA 31 (etheen-maleïne-zuur-anhydride-copolymeer met een molecuulgewichtstraject van 75.000-

790914 ↑

90 .000, geleverd door Monsanto Chemical Company) in water, 32 dln  
 20 %'s EMA 1103 (etheen-maleïnezuuranhydride-copolymeer met een  
 molecuulgewichtstraject van 5000-7000, geleverd door Monsanto  
 Chemical Company) in water, 133 dln water, 10 dln ureum en 1 dl  
 5 resorcinol, ingesteld op pH 3,5. Na het emulgeren voegt men 29  
 dln 37 %'s formaldehyde toe en plaatst het mengsel in een waterbad  
 van 55°C onder roeren. Na 2 uur laat men de temperatuur van het  
 waterbad in evenwicht komen met de omgevingstemperatuur, terwijl men  
 blijft roeren.

10 Voorbeeld VI: Bereiding van micro-capsule bekledingsrecepten

Men maakt van elk van de micro-capsule  
 charges 1-13 een bekledingsrecept onder toepassing van de materia-  
 len en delen ervan als volgt:

	<u>Delen nat</u>	<u>Delen droog</u>
15 Capsule charge	80	40
Tarwezetmeelkorrels	10	10
*Penford 230, 10 %	40	4
Water	100	-

20 \* Veretherd maiszetmeel bindmiddel vervaardigd door Penick & Ford  
 Ltd.

Voorbeeld VII: Vervaardiging van CB optekenmaterialen

Men dispergeert elk van de bekledingsrecep-  
 ten 1-13, brengt aan op een papierbasis en strijkt af met een no. 12  
 25 draadomwonden bekledingsstaaf en droogt de bekledingen met een  
 warmtepistool.

Voorbeeld VIII: CB afname vergelijkingsproeven

Men onderwerpt van de CB opnamematerialen  
 1-13 aan de schrijfmachine-intensiteits (TI) proef, waarbij een  
 30 standaardpatroon getypt wordt op een meervoudig stel, bestaande uit  
 een CF en een CB vel (het CF vel is bij de onderhavige proeven  
 bekleed met een met zink gemodificeerde fenolische hars zoals ge-  
 openbaard in de Amerikaanse octrooischriften 3.732.120 en  
 3.737.410). Een gekleurd drukbeeld overeenkomend met het patroon  
 35 wordt aldus geproduceerd op het CF vel en de intensiteit van het  
 beeld wordt bepaald met behulp van een opacimeter.

7909141

De intensiteit is een maat van de kleurontwikkeling en is de verhouding van de reflectie van het drukbeeld tot die van het niet-beeldgebied ( $I/I_0$ ) uitgedrukt als percentage. Een hoge waarde geeft weinig kleurontwikkeling aan en een lage waarde duidt op hoge kleurontwikkeling.

Typemachine-intensiteits (TI) proeven worden uitgevoerd voor blootstelling van het CB vel aan fluorescente lichtbestraling en na respectievelijk 1 en 2 uur belichting van het CB vel met dergelijke bestraling. In alle gevallen worden de intensiteitsmetingen gedaan 20 minuten na de beeldvorming.

De inrichting voor de fluorescente lichtproeven bestaat uit een lichtbak, die een bank van 18 daglichtfluorescentie-lampen bevat van 53,3 cm lang en 13 nominale watts vertikaal gemonteerd op centrale dragers van 2,5 cm. De CB vellen worden geplaatst op 2,5-3,8 cm van de lampen af.

De resultaten verkregen voor de 13 CB optekenmaterialen zijn hieronder weergegeven:

CB Opteken- materiaal no.	Begin- TI	Verandering in TI na blootstelling aan licht van CB bekledingen	
		1 u blootstelling	2 u blootstelling
1	44	-20	-33
2	48	-12	-24
3	41	-12	-20
4	47	-12	-19
5	35	-15	-31
6	44	-14	-24
7	46	-14	-24
8	36	-13	-34
9	35	-18	-32
10	43	- 8	-13
11	43	- 8	-14
12	39	-13	-34
13	39	- 5	-11

De mate van CB afname, die aanvaardbaar is, is natuurlijk afhankelijk van de duur van de belichting van het CB. Voor een belichting van 2 uur is een verlies van meer dan onge-

790914 ↑

veer 26 eenheden onaanvaardbaar hoog. De optekenmaterialen 2, 3, 4, 6, 7, 10, 11 en 13, die pyridylblauw bevatten, leveren dus een voldoende lage hoeveelheid CB afname om aanvaardbaar te zijn. De blanco optekenmaterialen 1, 5, 8, 9 en 12, die geen pyridylblauw bevatten, 5 vertonen alle een onaanvaardbaar hoge mate van CB afname.

Voorbeeld IX: Bereiding van chromogene oplossingen

Men bereidt een verder aantal chromogene oplossingen door mengen van de volgende componenten in de aangegeven delen:

	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
10 Pyridylblauw	91,8	91,8	-
CVL	21,6	21,6	91,8
Indolyl Rood	27,0	27,0	14,8
N-102	16,2	16,2	29,7
15 2,3,4-trimethyl 1,3-pentaandiol			
diisobutyraat	3495,6	-	3509,1
Magnaflux olie	1747,8	3146,0	1754,6
Dibutylftalaat	-	2097,4	-

20

Voorbeeld X: Bereiding van micro-gekapselde chromogene oplossingen

Elk van de chromogene oplossingen 14-16 worden micro-gekapseld volgens de werkwijze van het Amerikaanse octrooischrift 4.100.103. De specifieke procedure is als volgt:

25

Men emulgeert 5400 dln van een chromogene oplossing in een mengsel van 1000 dln 10 %'s EMA 31 in water en 5600 dln water, ingesteld op pH 3,7. Men stelt de pH van de emulsie dan in op 4,0. Men voegt een mengsel van 1000 dln 10 %'s EMA 1103 in water, ingesteld op pH 4,0, 1000 dln water en 1000 dln Resimene 30 714 toe aan de emulsie. Men verwarmt het verkregen mengsel tot 55°C gedurende 2 uur. Hierna laat men de temperatuur van het mengsel in evenwicht komen met de omgevingstemperatuur, terwijl men blijft roeren.

Voorbeeld XI: Bereiding van micro-capsule bekledingsrecepten

35

Men maakt van elk van de micro-capsule-charges 14-16 een bekledingsrecept onder toepassing van de materia-

790914↑

len en de delen als hieronder weergegeven:

	<u>Delen droog</u>
Capsule-charge	70,40
Tarwezetmeelkorrels	21,10
5 Veretherd maiszetmeel bindmiddel	4,25
Poly(vinylalkohol) bindmiddel	4,25

Men voegt voldoende water toe om een bekledingsrecept te verkrijgen met 17,4 % vaste stof.

Voorbeeld XII: Bereiding van CB optekenmaterialen

10 Men dispergeert elk van de bekledingsrecepten 14-16 en brengt op een papierbasis als bekleding aan onder toepassing van een semitechnische luchtmesbekleder en droogt dan.

Voorbeeld XIII: CB afname vergelijkingsproeven

15 Men onderwerpt de CB optekenmaterialen 14-16 aan dezelfde proeven op dezelfde wijze als beschreven in voorbeeld VIII. De verkregen resultaten zijn hieronder weergegeven:

<u>CB Opteken-</u> <u>materiaal no.</u>	<u>Begin-</u> <u>TI</u>	<u>Verandering in TI na blootstelling aan</u> <u>licht van CB bekledingen</u>	
		<u>1 u</u> <u>belichting</u>	<u>2 u</u> <u>belichting</u>
20 14	46	- 2	- 9
15	47	- 1	- 3
16	53	-17	-30

25 Onder toepassing van de leidraad van aanvaardbaarheid aangegeven in voorbeeld VIII, vertonen optekenmaterialen 14 en 15, die pyridylblauw bevatten, uitstekende weerstand tegen CB afname, terwijl de blanco zonder pyridylblauw, optekenmateriaal 16, onvoldoende resultaten levert.

Voorbeeld XIV: Vervaardiging van pyridylblauw CF optekenmateriaal  
30 voor gebruik in een omkeeroverdrachtssysteem

(a) Men lost 1 g pyridylblauw op in 150 ml aceton. Men mengt dat 70 g neergeslagen calciumcarbonaat, Cabolite 100 ureum-formaldehydharz-pigment (20 g; Amerikaans octrooischrift 3.988.522) en zinkoxyde (10 g; Green Seal 8 van New Jersey Zinc Company, U.S.A.) worden dan in de bovengenoemde oplossing gemengd  
35 en men laat de verkregen dispersie drogen onder een kap.

790914 ↑

(b) Men maakt dan van het produkt van trap (a) een bekledingsrecept met de volgende ingrediënten en hoeveelheden:

	<u>Gewichtsdelen</u>		<u>Droog gewicht %</u>
	<u>Nat</u>	<u>Droog</u>	
5			
Trap (a) produkt	84	84	83,4
Penford Gum 260 (gemodificeerd maiszetmeel)	100	10	9,9
10			
Dow Latex 620 (gecarboxyleerde styreenbutadieen latex)	12	6	6,0
Tamol 731 (25 % oplossing van het	3	0,75	0,7
15			
natriumzout van een polymeer carbonzuur, geleverd door Rohm & Haas)			
Water	<u>250</u>	<u>          </u>	<u>          </u>
	449	100,75	100

20 (c) Men brengt het verkregen recept als bekleding aan op 15,42 kg bondvelpapier met een no. 12 Mayer staaf en droogt vervolgens. Het droge bekledingsgewicht is ongeveer 2,04 kg per 500 vel van 63,5 x 96,5 cm.

Voorbeeld XV: Vervaardiging van CVL CF optekenmateriaal voor gebruik in een omkeerverdrachtssysteem

25 Men herhaalt de werkwijzen van de trappen (a), (b) en (c) van voorbeeld XIV, maar nu vervangt men het pyridylblauw door kristalvioletlacton.

Voorbeeld XVI: Alternatieve bereiding van pyridylblauw CF optekenmateriaal

30 (a) Men maalt 300 g pyridylblauw, 600 g calciumcarbonaat, 300 g Penford gum 230 (gemodificeerd maiszetmeel met 10 % vaste stof), 30 g Tamol 731 met 25 % vaste stof en 1200 g water in een vijzel gedurende 45 minuten samen met enkele druppels octanol om schuimvorming te reduceren.

(b) Men maakt dan van het produkt van trap

7909141

(a) een bekledingsrecept met de volgende ingrediënten en hoeveelheden:

	<u>Gewichtsdelen</u>		<u>Droog gewicht %</u>	
	<u>Nat</u>	<u>Droog</u>		
5	Trap (a) produkt	6,3	2,0	3,0
	Calciumcarbonaat	43,4	43,4	65,8
	Ansilex klei (Am. o.s. 3.586.523)	9,9	9,9	15,0
	Penford Gum 230	66,0	6,6	10,0
10	Dow Latex 620	8,0	4,0	6,0
	Calgon T	0,1	0,1	0,1
	(gesmolten natrium-zink fosfaat glaspoeder samenstelling)			
15	Water	<u>110,3</u>	<u>        </u>	<u>        </u>
		244,0	66,0	99,9
	Vaste bekledingsstoffen		27 %	
	Viscositeit		58 cps	

(c) Het verkregen recept wordt dan als bekleding aangebracht op 15,42 kg's basisvelpapier met een luchtmebkleder en droogt vervolgens. Het droge bekledingsgewicht is ongeveer 2,04 kg per 500 vel van 63,5 x 96,5 cm.

Voorbeeld XVII: Alternatieve vervaardiging van CVL CF optekmateriaal

Men herhaalt de procedures van de trappen (a), (b) en (c) van voorbeeld XVI maar nu vervangt men het pyridylblauw door kristalvioletlacton en ook de 300 g calciumcarbonaat van trap (a) door 300 g zinkresinaat. De recepten hebben 27 % vaste stof en de viscositeit ervan is 57 cps.

Voorbeeld XVIII: Vervaardiging van zure hars CB en CFB vellen

(a) Men lost 1200 g p-fenylfenolhars (PPP hars) op in 3200 g dibenzylether en 1600 g Magnaflux olie onder verwarming en roeren. Men lost 200 g EMA 31 (etheen-maleïnezuuranhydride-copolymeer met een molecuulgewichttraject van 75.000-90.000) op in 1800 g gedeïoniseerd water onder verwarming en roeren. Men verdunt de verkregen EMA oplossing met 6000 g gedeïoniseerd

7909141



water en stelt de pH in op 4,0 met 20 %'s natriumhydroxyde-oplossing. Men vormt dan een emulsie van de olie-oplossing van PPP hars in de EMA oplossing met een oplosinrichting volgens Cowles bij 25°C. Men zet de emulgering voort totdat een gemiddelde oliedruppel-  
 5 afmeting van ongeveer 2 micron is verkregen bij een totale druppel-  
 afmetingverdeling van 0,5-15 micron. Men brengt de verkregen emul-  
 sie dan over op een waterbad van 55°C en voegt onder snel roeren  
 1000 g 80 %'s Resloom 714 (veretherde methylolmelamine) verdund met  
 1000 g gedeïoniseerd water. Men houdt het verkregen mengsel op  
 10 55°C gedurende 2 uur onder constant roeren om capsule-vorming te  
 verkrijgen. Na 2 uur laat men de temperatuur langzaam in evenwicht  
 komen met de omgevingstemperatuur. Men zet het roeren voort ge-  
 durende nog 16 uur.

(b) Men maakt van de micro-ingekapselde  
 15 oplossing in oplosmiddel van PPP dan een bekledingsrecept met de  
 volgende ingrediënten en hoeveelheden:

	<u>Gewichtsdelen</u>		<u>Droog gewicht %</u>
	<u>Nat</u>	<u>Droog</u>	
Trap (a) capsules	26,60	12,50	71,4
20 Stilt zetmeel	3,20	3,12	17,9
Stayco S zetmeel	6,30	0,63	3,6
Dow Latex 638	2,50	1,25	7,1
(gecarboxyleerde styreen- butadiëen latex)			
25 Water	<u>26,40</u>	<u>17,50</u>	<u>100,00</u>
	65,00	17,50	
Vaste bekledingsstoffen	27 %		
Viscositeit	68 cps		

(c) Men brengt het verkregen recept als  
 30 bekleding aan op 15,42 kg's basvelpapier met een luchtmesbekleder  
 en droogt vervolgens. Het droge bekledingsgewicht is ongeveer 1,7  
 kg per 500 vel van 63,5 x 96,5 cm. Bovendien brengt men het recept  
 als bekleding aan op de achterkant van de optekenmaterialen ver-  
 vaardigd volgens de werkwijze van voorbeelden XVI en XVII om CFB  
 35 vellen te maken.

Voorbeeld XIX: Vervaardiging van alternatieve zure hars CB vellen

7909141

(a) Men bereidt een olie-oplossing van 1400 g p-octylfenolhars (POP) in 3200 g dibenzylether en 1600 g Magnaflux olie waarbij men voldoende warmte en roeren toepast om oplossing te verkrijgen. De olie-oplossing wordt dan micro-inges-  
 5 kapseld onder toepassing van de werkwijze beschreven onder trap (a) van voorbeeld XVIII.

(b) en (c) Men herhaalt de werkwijzen van de trappen (b) en (c) van voorbeeld XVIII maar nu gebruikt men 27,30 in plaats van 26,60 gew.dln (nat) van de POP trap (a) capsules  
 10 en past men het recept slechts toe ter vervaardiging van CB vellen.  
Voorbeeld XX: Vergelijking van pyridylblauw en CFL optekenmaterialen

Men onderwerpt pyridylblauw en kristal-violetlacton optekenmaterialen aan de schrijfmachine-intensiteits-  
 15 proef waarbij een standaardpatroon wordt getypt op een veelvoudig stel, bestaande uit een CF en een CB vel en eventueel een CFB tussen-  
 vel. Men produceert aldus een gekleurd drukbeeld overeenkomend met het patroon op het CF vel of de CF kant van een CFB vel, en bepaalt de intensiteit van het beeld met behulp van een opacimeter.

De intensiteit is een maat voor de kleur-  
 20 ontwikkeling en is de verhouding van de reflectie van het drukbeeld tot die van het niet-beeldgebied (I/I<sub>0</sub>) uitgedrukt als percentage. Een hoge waarde duidt op weinig kleurontwikkeling en een lage waarde op hoge kleurontwikkeling.

Voor de vergelijking van pyridylblauw en  
 25 CVL optekenmaterialen werden de volgende intensiteiten bepaald:  
 A - De oorspronkelijke intensiteit dat wil zeggen de intensiteit van een drukbeeld 24 uur na de aanvankelijke ontwikkeling ervan,  
 B - De intensiteit van een beeld nadat dit is blootgesteld aan:  
 1) aan fluorescent licht,  
 30 2) aan natuurlijk zonlicht,  
 3) aan omgevingsomstandigheden of  
 4) in een oven,  
 C - De intensiteit van een beeld geproduceerd op een vel, dat te voren is blootgesteld:  
 35 1) aan fluorescent licht,  
 2) aan natuurlijk zonlicht,

7909141

- 3) aan omgevingsomstandigheden, of
- 4) in een oven.

De inrichting voor de fluorescentlichtproeven bestaat uit een lichtbak met een bank van 18 daglicht-  
5 fluorescentielampen van 53,3 cm lang en 13 nominale watts, die  
vertikaal gemonteerd zijn op een centrale drager van 2,5 cm. De  
vellen met of zonder het beeld worden op 2,5-3,8 cm van de lampen  
af geplaatst gedurende 48 uur. De beeldvorming geschiedt met een  
IBM uitvoerende schrijfmachine onder toepassing van een vierstaafs  
10 gekruist gearceerde letter.

Blootstelling van de vellen met of zonder het beeld aan natuurlijk zonlicht geschiedt door hen gedurende 48  
uur in een naar het zuiden gericht venster te plaatsen. De beeld-  
vorming geschiedt met een IBM geheugentypemachine onder toepassing  
15 van een X letter.

Blootstelling van de vellen met of zonder het beeld aan omgevingsomstandigheden wordt uitgevoerd door hen  
aan een laboratoriumwand te hangen gedurende 7 en 9 weken, geduren-  
de welke tijd de vellen worden onderworpen aan lucht, natuurlijk  
20 en fluorescent kamerlicht, luchttemperatuur en vochtgehalte. De  
beeldvorming geschiedt met een IBM Selectric typemachine onder  
toepassing van een volle blokletter.

Het blootstellen van de vellen in een oven geschiedt gedurende 3 weken bij een temperatuur van 60°C. De beeld-  
25 vorming geschiedt met een IBM uitvoerende typemachine onder toe-  
passing van een vierstaafs kruis gearceerde letter. De verkregen  
resultaten zijn als volgt:

7909141

	<u>Zure harsvel</u>	<u>Optekenmateriaal</u>	<u>A</u>	<u>B(i)</u>	<u>C(i)</u>
	Vb. XVIII-CB	Vb. XVI-CF	38	48	55
	Vb. XVIII-CB	Vb. XVII-CF	51	74	78
	Vb. XVIII en	Vb. XVIII en			
5	Vb. XVI-CFB	Vb. XVI-CFB	49	51	56
	Vb. XVIII en	Vb. XVIII en			
	Vb. XVII-CFB	Vb. XVII-CFB	52	68	75
			<u>A</u>	<u>B(ii)</u>	<u>C(ii)</u>
10	Vb. XVIII-CB	Vb. XIV-CF	40	41	65
	Vb. XIX-CB	Vb. XIV-CF	52	53	75
	Vb. XVIII-CB	Vb. XV-CF	40	52	88
	Vb. XIX-CB	Vb. XV-CF	56	74	96
			<u>A</u>	<u>B(iii)</u>	<u>C(iii)</u>
15					7 weken
	Vb. XVIII-CB	Vb. XVI-CF	33	38	48
	Vb. XIX-CB	Vb. XVI-CF	44	56	54
	Vb. XVIII-CB	Vb. XVII-CF	34	45	72
20	Vb. XIX-CB	Vb. XVII-CF	57	73	89
			<u>A</u>	<u>B(iii)</u>	<u>C(iii)</u>
					9 weken
	Vb. XVIII-CB	Vb. XVI-CF	32	42	44
25	Vb. XVIII-CB	Vb. XVII-CF	34	54	76
	Vb. XVIII en	Vb. XVIII en			
	Vb. XVI-CFB	Vb. XVI-CFB	33	42	45
	Vb. XVIII en	Vb. XVIII en			
	Vb. XVII-CFB	Vb. XVII-CFB	35	55	76
30			<u>A</u>	<u>B(iv)</u>	<u>C(iv)</u>
	Vb. XVIII-CB	Vb. XVI-CF	40	49	52
	Vb. XVIII-CB	Vb. XVII-CF	48	49	75
	Vb. XVIII en	Vb. XVIII en			
35	Vb. XVI-CFB	Vb. XVI-CFB	48	45	51
	Vb. XVIII en	Vb. XVIII en			
	Vb. XVII-CFB	Vb. XVII-CFB	51	51	68

7909141

Uit de voorgaande voorbeelden en in het bijzonder de voorbeelden VIII, XIII en XX blijkt dat het chromogene materiaal volgens de uitvinding een aanzienlijke verbetering is boven kristalvioetlacton. In het bijzonder heeft een uit het ma-  
5 teriaal geproduceerd beeld een betere sluiertweerstand en het mate-  
riaal zelf is veel minder gevoelig voor licht en behoudt daarom  
zijn reactiviteit veel langer. Bij het omkeeroverdrachtssysteem  
is het optekenmateriaal, dat pyridylblauw bevat, bovendien in staat  
10 een beeld te produceren van grotere intensiteit dan optekenmate-  
riaal dat kristalvioetlacton bevat.

7909141

C o n c l u s i e s

1. Chromogeen materiaal van de formule 1 en/of 2 van het formuleblad.
2. Chromogeen materiaal volgens conclusie 1, 5 bestaande uit een mengsel van 7-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 7-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-5-on en 5-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 5-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-7-on.
3. Chromogeen materiaal volgens conclusie 2, 10 met het kenmerk, dat het pyridin-5-on isomeer overheerst.
4. Chromogeen materiaal volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het pyridin-5-on isomeer tenminste 90 % van het mengsel vormt.
5. Chromogeen materiaal volgens conclusie 4, 15 met het kenmerk, dat het pyridin-5-on isomeer tenminste 95 % van het mengsel vormt.
6. 7-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 7-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-5-on.
7. 5-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 5-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-7-on. 20
8. Werkwijze ter bereiding van een chromogeen materiaal als gedefinieerd in elk van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men een ketozuur van de formule 3 van het formuleblad laat reageren met een verbinding van formule BH, waarin 25 één van de letters A en B 4-diethylamino 2-ethoxyfenyl is en de andere 1-ethyl 2-methylindol-3-yl in aanwezigheid van een dehydrateringsmiddel.
9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het dehydrateringsmiddel een zuur anhydride is. 30
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het zuur anhydride azijnzuuranhydride is.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 8-10, met het kenmerk, dat men de reactie uitvoert bij een temperatuur van 65-75°C.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 8-11, met het kenmerk, dat A 1-ethyl 2-methylindol-3-yl is en men

7909141

het ketozuur bereidt door chinolinezuuranhydride te laten reageren met 1-ethyl 2-methylindool.

13. Werkwijze volgens een der conclusies 8-11, met het kenmerk, dat A 4-diethylamino 2-ethoxyfenyl is en  
5 men het ketozuur bereidt door chinolinezuuranhydride te laten reageren met N,N-diethyl m-fenetidine.

14. Werkwijze ter bereiding van een chromogeen materiaal zoals gedefinieerd in een der conclusies 1-7; met het kenmerk, dat men chinolinezuuranhydride, 1-ethyl 2-methylindool  
10 en N,N-diethyl m-fenetidine samen laat reageren in aanwezigheid van een dehydrateringsmiddel.

15. Chromogeen materiaal, als produkt van de werkwijze van elk der conclusies 8-14.

16. Drukgevoelig optekenmateriaal, met het kenmerk, dat dit als een component van het kleurvormende systeem  
15 ervan het chromogene materiaal bevat van, of bereid volgens de werkwijze van een der conclusies 1-14.

17. Werkwijze ter voorkoming van verlies in kleurvormingsreactiviteit van kristalvioletlacton of ander  
20 chromogeen materiaal, dat gelijktijdig aanwezig is, met het kenmerk, dat men 7-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 7-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-5-on en/of 5-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 5-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-7-on toepast.

25 18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat men het chromogene materiaal van, of bereid volgens de werkwijze van een der conclusies 1-14 toepast.

19. Werkwijze voor het voorkomen van verlies in sluiwerstand van kristalvioletlacton of ander chromogeen  
30 materiaal, dat erbij aanwezig is, met het kenmerk, dat men 7-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 7-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-5-on en/of 5-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 5-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-7-on toepast.

35 20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat men het chromogene materiaal van, of bereid volgens de

790914↑

werkwijze van elk der conclusies 1-14 toepast.

21. Werkwijze ter verbetering van het vermogen van optekenmateriaal om te weerstaan aan een afname in kleurvormingsreactiviteit, met het kenmerk, dat men in het kleurvormingssysteem ervan samen met kristalvioletlacton en/of meer andere chromogene materialen de verbinding 7-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 7-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-5-on en/of 5-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 5-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-7-on opneemt.

22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat men als genoemd materiaal het materiaal van, of bereid volgens de werkwijze van een der conclusies 1-14 opneemt.

23. Werkwijze ter verbetering van het vermogen van optekenmateriaal om te weerstaan aan een afname in sluierweerstand, met het kenmerk, dat men in het kleurvormend systeem ervan samen met kristalvioletlacton en/of een of meer andere chromogene materialen de verbinding 7-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 7-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-5-on en/of 5-(1-ethyl 2-methylindol-3-yl) 5-(4-diethylamino 2-ethoxyfenyl) 5,7-dihydrofuro{3,4-b}pyridin-7-on opneemt.

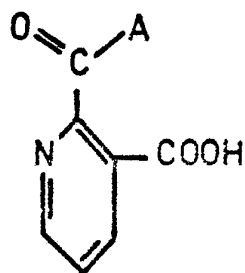
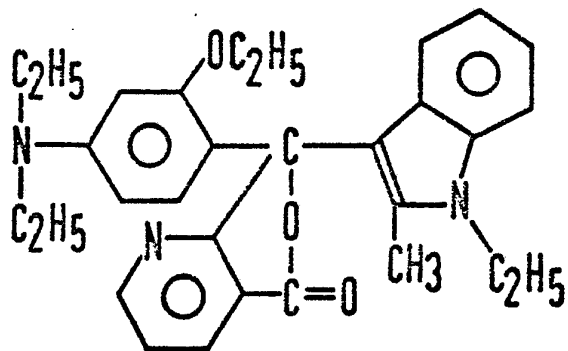
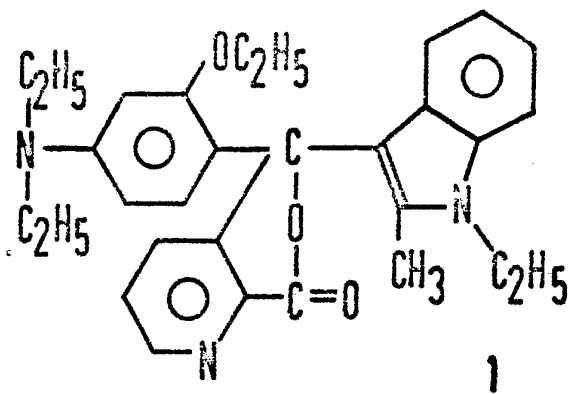
24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat men als genoemd materiaal het materiaal van, of bereid volgens de werkwijze van een der conclusies 1-14 opneemt.

25. Optekenmateriaal als produkt van de werkwijze van een der conclusies 21-24.

7909141

*ped*





7909141