

Brevet N° **82045**
du **27 décembre 1979**
Titre délivré : **27.12.79 380**



Monsieur le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Industrielle
LUXEMBOURG

*Wjbu.
27.12.79*

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: **APPLETON PAPERS INC., P.O.Box 359, 825, East Wisconsin Avenue, APPLETON, Wisconsin 54912, Etats-Unis d'Amérique, représentée par Monsieur Jacques de Muysers agissant en qualité de mandataire** (1)
dépose ce **vingt-sept décembre 1900 soixante-dix-neuf** (3)
à **15** heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Feuille réceptrice d'enregistrement et son procédé de fabrication". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Bruce Wilford BROCKETT, 3160 - 1 Justin Court, APPLETON, Wisconsin 54911, Etats-Unis d'Amérique (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de **BEACONSFIELD** le **14 novembre 1979**
3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires ;
4. **1** planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le **27 décembre 1979**

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) **Brevets** déposée(s) en (7) **aux Etats-Unis d'Amérique**
le **29 décembre 1978 (No. 365) et le 6 juin 1979 (No. 45,768)** (8)

au nom de **l'inventeur** (9)
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bd. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **6** mois.
le **mandataire**

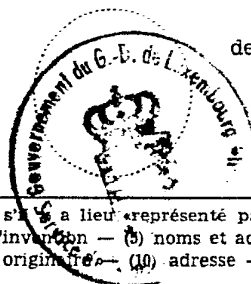
II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

27 décembre 1979

à **15** heures

Pr. le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
p. d.



A 68067

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'agit d'un lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

Brevet N° **82045**
du **27 décembre 1979**
Titre délivré :

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

D. 50.901



Monsieur le Ministre
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Industrielle
LUXEMBOURG

*aj. l. u.
27.6.80*

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: **APPLETON PAPERS INC., P.O.Box 359, 825, East Wisconsin Avenue, APPLETON, Wisconsin 54912, Etats-Unis d'Amérique, représentée par Monsieur Jacques de Muysers agissant en qualité de mandataire**

dépose ce **vingt-sept décembre 1900 soixante-dix-neuf** à **15** heures, au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Feuille réceptrice d'enregistrement et son procédé de fabrication"

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Bruce Wilford BROCKETT, 3160 - 1 Justin Court, APPLETON, Wisconsin 54911, Etats-Unis d'Amérique

2. la délégation de pouvoir, datée de **BEACONSFIELD** le **14 novembre 1979**
3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires ;
4. **1** planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le **27 décembre 1979**

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de **Brevets** déposée(s) en **aux Etats-Unis d'Amérique** le **29 décembre 1978 (No. 365) et le 6 juin 1979 (No. 45,768)**

au nom de **l'inventeur** élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg **35, bd. Royal**

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **6** mois.

Le **mandataire**

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

27 décembre 1979

à **15** heures


Pr. le Ministre
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes,
p. d.



A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'agit de l'inventeur ou d'un tiers — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

REVENDEICATION DE LA
PRIORITE DU DEPOT DE
LA DEMANDE DE BREVET
EN ETATS-UNIS D'AMERIQUE
DU 29 décembre 1978



Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

formée par: APPLETON PAPERS INC.

pour: Feuille réceptrice d'enregistrement et son procédé
de fabrication.

60

La présente invention concerne principalement une feuille réceptrice d'enregistrement, son procédé de fabrication, ainsi qu'un jeu pour copies multiples sensible à la pression et comportant cette feuille.

En règle générale, dans les systèmes de formation de couleurs utilisés dans les éléments d'enregistrement sensibles à la pression, on emploie une matière chromogène pratiquement incolore, un révélateur chromogène capable de réagir avec cette matière chromogène pour former une couleur, ainsi qu'un solvant dans lequel peut avoir lieu la réaction de formation de couleurs. Les composants réactifs du système de formation de couleurs sont maintenus séparés l'un de l'autre jusqu'au moment de l'utilisation et, à cet effet, on enferme, dans des microcapsules, une solution d'un de ces composants dans un solvant. Au moment de l'utilisation, l'application d'une pression provoque la rupture de ces microcapsules qui, de ce fait, libèrent la solution de solvant, permettant ainsi à la fois, aux composants chromogènes, d'entrer en contact réactif l'un avec l'autre et de former une image en couleurs correspondant exactement à l'image de la pression appliquée. De la sorte, l'élément d'enregistrement sensible à la pression peut être utilisé pour obtenir des copies sans devoir utiliser du papier carbone.

Les composants réactifs chromogènes et le solvant peuvent être disposés de diverses manières sur l'élément d'enregistrement. Dans un système appelé "système de transfert", on coule une solution d'un des composants chromogènes en microcapsules sur une face d'une feuille ("feuille CB"), tandis que l'on coule le deuxième composant chromogène sur une face d'une autre feuille ("feuille CF"). Ensuite, on assemble les deux feuilles en un jeu pour copies multiples

en mettant les couches de ces feuilles en relation de contiguïté de telle sorte que, lors de l'application d'une pression sur la face non revêtue de la "feuille CB", la solution soit libérée et transférée sur la "feuille CF" réceptrice d'enregistrement pour que la réaction chromogène y ait lieu. En outre, ce jeu pour copies multiples peut comporter une ou plusieurs feuilles intermédiaires ("feuilles CFB") comportant une couche de la solution en microcapsules sur une face et une couche du deuxième composant chromogène, sur l'autre face. De la sorte, on peut obtenir des copies supplémentaires pour autant que les feuilles soient disposées de manière appropriée pour que la solution soit transférée sur la "feuille CF" ou sur les "feuilles CFB" réceptrices d'enregistrement.

Dans un autre système appelé "système autonome", on mélange une solution d'un des composants chromogènes en microcapsules et le deuxième composant chromogène, puis on incorpore ou on coule le mélange ainsi obtenu dans ou sur la même face d'une feuille. Lorsqu'on exerce une pression sur la feuille réceptrice d'enregistrement, la solution est libérée et réagit avec le deuxième composant chromogène pour former, sur cette feuille, une image en couleurs correspondant à l'image de la pression appliquée.

Tant dans le système de transfert que dans le système autonome, le composant chromogène qui est enrobé sous forme d'une solution dans des microcapsules, constitue normalement la matière chromogène, car il est habituellement plus susceptible d'être détérioré par les conditions atmosphériques que le révélateur chromogène. Toutefois, on a récemment décrit, dans le brevet britannique 1.337.924, une feuille réceptrice d'enregistrement, c'est-à-dire une feuille sur laquelle a lieu la réaction chromogène et qui comporte une

couche d'un pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement sur lequel est adsorbée une matière chromogène basique pratiquement incolore capable de former une couleur lors de sa réaction avec un révélateur chromogène. Cette adsorption sur le pigment stabilise pratiquement la matière chromogène contre la détérioration atmosphérique, permettant ainsi d'utiliser la feuille dans un système inversible dans lequel le révélateur chromogène et non la matière chromogène est enrobé dans des microcapsules sous forme d'une solution dans un solvant.

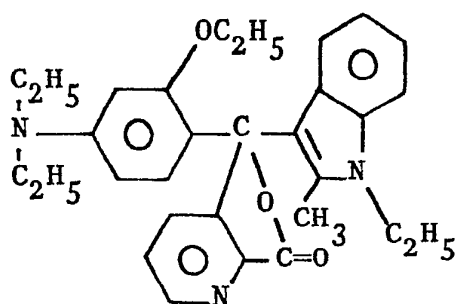
Bien que l'on en ait mentionné d'autres, la seule matière chromogène réellement utilisée dans la feuille réceptrice d'enregistrement faisant l'objet du brevet britannique 1.337.924, est la lactone de violet cristallisé (3,3-bis(p-diméthylaminophényl)-6-diméthylaminophtalide). Lorsqu'on utilise cette matière, on obtient une feuille éminemment appropriée pour être utilisée dans un système inversible, mais qui présente un certain nombre de propriétés qui doivent encore être améliorées. Parmi ces propriétés, il y a l'intensité de l'image en couleurs développée (intensité d'image), l'aptitude de l'image à résister à l'affaiblissement de teinte, de même que l'aptitude de la matière chromogène adsorbée à résister à la détérioration atmosphérique.

Un objet de la présente invention est de fournir une feuille réceptrice d'enregistrement utilisée dans un système inversible et dont les propriétés précitées sont améliorées.

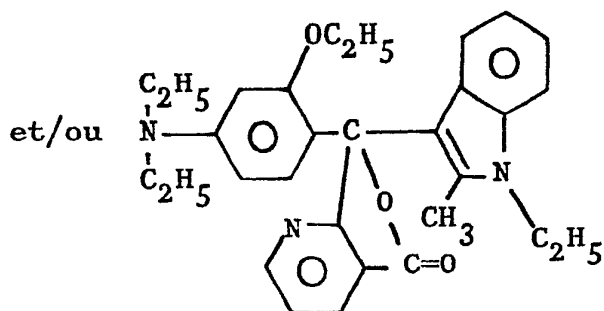
La présente invention fournit une feuille réceptrice d'enregistrement dont une face comporte une couche d'un pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement sur lequel est adsorbé du bleu de pyridyle.

L'utilisation de bleu de pyridyle confère, à la feuille réceptrice d'enregistrement de la présente invention, une meilleure résistance à la détérioration atmosphérique et une meilleure aptitude à former une image d'une meilleure intensité et d'une meilleure résistance à l'affaiblissement de teinte, tout en préservant tous les avantages d'une feuille réceptrice d'enregistrement utilisée dans un système inversible.

Le bleu de pyridyle est, en lui-même, une nouvelle matière chromogène répondant à la formule :



5-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-5-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydro-furo(3,4-b)pyridin-7-one



7-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydro-furo(3,4-b)pyridin-5-one

On peut utiliser l'un ou l'autre de ces deux isomères dans la composition chromogène, encore que l'isomère de pyridin-5-one soit le plus efficace. Toutefois, les procédés pouvant être adoptés pour effectuer la synthèse du bleu de pyridyle (voir, par exemple, brevet britannique 1.367.567 et brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.775.424), donnent habituellement un mélange d'isomères, tandis que la séparation d'un isomère du mélange par des techniques classiques (par exemple, par chromatographie) est difficile, de longue haleine et coûteuse à l'échelle industrielle. En conséquence, il est plus commode d'utiliser un mélange et d'adopter, pour la pré-

les conditions sont choisies pour favoriser la formation de l'isomère de pyridin-5-one. De la sorte, on peut obtenir un mélange que l'on emploie dans la feuille réceptrice d'enregistrement et dans lequel l'isomère de pyridin-5-one plus efficace prédomine. Lors de sa réaction avec un révélateur chromogène, le bleu de pyridyle donne une couleur bleue.

Parmi les pigments insolubles dans l'eau et pratiquement neutres chimiquement, il y a, par exemple, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, le dioxyde de titane, le carbonate de baryum, le carbonate de magnésium, l'oxyde de calcium, le titanate de magnésium et le sulfure de zinc. Toutefois, le carbonate de calcium est préféré.

Pour un système de transfert, on utilise la feuille réceptrice d'enregistrement telle quelle comme "feuille CF" ou on coule, sur l'autre face, une solution d'un révélateur chromogène en microcapsules pouvant être brisées par pression, pour obtenir une "feuille CFB".

Pour un système autonome, on coule, sur la même face de la feuille ou on répartit, à l'intérieur de celle-ci et, de préférence, à l'intérieur de sa couche, une solution d'un révélateur chromogène en microcapsules pouvant être brisées par pression.

La feuille réceptrice d'enregistrement de l'invention comporte une matière plastique appliquée, de préférence, sur un support en papier.

La présente invention fournit également un procédé de fabrication d'une feuille réceptrice d'enregistrement, ce procédé consistant à adsorber du bleu de pyridyle sur un pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement, puis couler, sur une feuille, une formulation

contenant le pigment ainsi obtenu.

Le procédé en vue d'assurer l'adsorption du bleu de pyridyle sur le pigment n'est pas critique pour l'invention (il faut seulement que le bleu de pyridyle soit adsorbé en un état incolore sur le pigment). Les procédés pouvant être adoptés consistent à faire passer une solution de bleu de pyridyle à travers un lit du pigment tout comme dans des procédés chromatographiques, puis précipiter ce bleu de pyridyle hors de la solution en présence du pigment et ce, par l'une ou l'autre des nombreuses techniques d'amorçage de précipitation connues dans la technique chimique. Parmi ces techniques, il y a, par exemple, la dilution de la solution de bleu de pyridyle avec un produit non solvant pour le bleu de pyridyle et miscible à la solution, la neutralisation chimique d'une solution aqueuse acide du bleu de pyridyle, le refroidissement d'une solution chaude de bleu de pyridyle et l'évaporation du solvant hors d'une solution de bleu de pyridyle. N'importe lequel de ces procédés donne un pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement sur lequel est adsorbé du bleu de pyridyle et ce pigment constitue un autre aspect de la présente invention.

Une formulation contenant le pigment sur lequel est adsorbé le bleu de pyridyle (cette formulation constitue un autre aspect de la présente invention) est coulée sur la feuille par l'un ou l'autre des procédés bien connus adoptés dans la technique des éléments d'enregistrement sensibles à la pression. Par exemple, on peut utiliser une barre de "Mayer" ou un procédé d'enduction à la lame d'air.

La formulation elle-même est normalement aqueuse et contient un liant approprié tel qu'un latex de styrène/butadiène et/ou l'amidon. En outre, elle peut con-

couchage du papier, par exemple, des agents mouillants et des inhibiteurs de mousse.

De plus amples informations relatives à des formulations et des procédés de coulée que l'on adopte dans le procédé de la présente invention, sont données dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.627.581, 3.775.424 et 3.853.869. Toutefois, lors de l'application des techniques de ces brevets au procédé de la présente invention, il convient de tenir dûment compte du fait que, lorsque la feuille réceptrice d'enregistrement doit être utilisée dans un système de transfert, la formulation contenant le pigment sur lequel est adsorbé le bleu de pyridyle, doit être coulée sur la "feuille CF" ou sur la face "CF" d'une "feuille CFB". De même, la solution du révélateur chromogène dans un solvant et enrobée dans des microcapsules doit être coulée sur la "feuille CB" ou sur la "face CB" d'une "feuille CFB". Comme on l'a mentionné précédemment, on obtient ainsi un système qui est l'inverse de celui normalement utilisé dans la technique des éléments d'enregistrement sensibles à la pression.

Si la feuille réceptrice d'enregistrement doit être utilisée dans un système autonome dans lequel les deux composants chromogènes sont renfermés dans la couche, la formulation de coulée doit alors également contenir la solution d'un révélateur chromogène dans un solvant enrobée dans des microcapsules.

Le révélateur chromogène peut être l'un ou l'autre de ceux connus dans la technique des éléments d'enregistrement sensibles à la pression, mais il doit évidemment pouvoir être dissous dans un solvant et développer la couleur du bleu de pyridyle. Parmi les révélateurs chromogènes appropriés de ce type, il y a, par exemple, les résines novolaques

acides telles que la résine de p-phénylphénol/formaldéhyde ou la résine de p-octylphénol/formaldéhyde.

Le solvant pour le révélateur chromogène à base d'une résine acide peut à nouveau être l'un ou l'autre de ceux connus dans la technique des éléments d'enregistrement sensible à la pression. Comme exemples préférés, on mentionnera l'éther dibenzylique, l'huile "Magnaflux" (huile d'hydrocarbure saturé distillant à une température comprise entre 188 et 260°C), le benzoate de benzyle, le di-i-butyrate de 2,2,4-triméthyl-1,3-pentane-diol (TX1B ; brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.027.065), le phtalate de dibutyle, le 1,2,4-triméthylbenzène, l'éthyldiphénylméthane (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.996.405), les alkylbenzènes dont les groupes alkyle contiennent 11 ou 12 atomes de carbone, de même que l'i-propyldiphényle (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.627.581). Toutefois, le solvant de loin préféré est un solvant mixte constitué d'éther dibenzylique et d'huile "Magnaflux".

Les microcapsules utilisées pour la solution d'un révélateur chromogène à base d'une résine acide dans un solvant peuvent être formées à partir de gélatine comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.041.289, à partir d'un polymère d'urée/formaldéhyde comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.001.140, à partir de capsules à parois d'alcool polyvinylique à charge de résorcinol/formaldéhyde comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.755.190 ou à partir de différents polymères de mélamine/formaldéhyde comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.100.103.

En outre, la présente invention fournit un jeu pour copies multiples sensible à la pression comprenant une feuille réceptrice d'enregistrement du type décrit ci-

La présente invention sera décrite ci-après en se référant à un certain nombre d'exemples qui n'en limitent toutefois nullement le cadre.

Exemple 1 - Préparation de bleu de pyridyle

Pendant 3 heures, à une température de 65-70°C, dans un ballon réactionnel, on mélange ensemble 0,21 mole d'anhydride quinolinique et 0,33 mole de 1-éthyl-2-méthylindole. Ensuite, on refroidit le mélange réactionnel et on le lave avec du benzène (ou du chlorobenzène) pour obtenir 0,19 mole de (1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)(3-carboxypyridin-2-yl)cétone et son isomère.

Pendant 2 heures, à une température de 60-65°C, on agite 58 g (ensemble ; 0,188 mole) de (1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)(3-carboxypyridin-2-yl)cétone et de son isomère avec 35,3 g (0,188 mole) de N,N-diéthyl-m-phénétidine et 250 ml d'anhydride acétique. On verse le mélange réactionnel dans 500 ml d'eau et on hydrolyse l'anhydride acétique en ajoutant lentement 450 ml d'hydroxyde d'ammonium à 29%. Après agitation pendant 2 heures, on filtre le solide obtenu et on le lave avec de l'eau, 200 ml d'eau/méthanol à 40% et 50 ml d'éther de pétrole (point d'ébullition : 60-110°C). Ensuite, on sèche le solide dans un four à 75°C jusqu'à un poids constant pour obtenir un mélange 9:1 de 7-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro(3,4-b)pyridin-5-one et de 5-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-5-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro(3,4-b)pyridin-7-one (80,5 g, 90%, point de fusion : environ 134-137°C).

Exemple 2 - Préparation d'une "feuille réceptrice d'enregistrement CF" au bleu de pyridyle.

(a) On dissout 1 g de bleu de pyridyle dans 150 ml d'acétone puis, dans la solution ainsi obtenue, on mélange 70 g de carbonate de calcium précipité, 20 g du pigment "Cabolite 100" (pigment de résine d'urée/formaldéhyde ; brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.988.522) et 10 g d'oxyde de zinc ("Green Seal 8" de "New Jersey Zinc Co.", E.U.A.) et on laisse ensuite sécher la dispersion ainsi obtenue dans une hotte.

(b) On complète ensuite le produit de l'étape (a) en une formulation de coulée avec les ingrédients et dans les proportions ci-après :

	Parties en poids		% en poids à se
	à l'état humide	à l'état sec	
Produit de l'étape (a)	84	84	83,4
"Penford Gum 260" (amidon de maïs modifié)	100	10	9,9
Latex "Dow 620" (latex carboxylé de sty- rène/butadiène)	12	6	6,0
"Tamol 731" (solution à 25% du sel de sodium d'un acide carbo- xylique polymère vendu par "Rohm & Haas")	3	0,75	0,7
Eau	250		
	<u>449</u>	<u>100,75</u>	<u>100</u>

(c) Au moyen d'une barre de "Mayer" n° 12, on coule la formulation ainsi obtenue sur une feuille de papier bond à 15,42 kg, puis on sèche. Le poids de la couche sèche est de 2,04 kg par rame de 500 feuilles mesurant 63,5 x 96,5 cm.

Exemple 3-Préparation d'une "feuille réceptrice d'enregistrement CF" à la lactone de violet cristallisé.

On répète les procédés des étapes (a), (b) et (c) de l'exemple 2, avec cette exception que l'on remplace le bleu de pyridyle par de la lactone de violet cristallisé.

Exemple 4 - Autre procédé de préparation de la "feuille réceptrice d'enregistrement CF" au bleu de pyridyle.

(a) Pendant 45 minutes, dans un broyeur "Attritor", on broie 300 g de bleu de pyridyle, 600 g de carbonate de calcium, 300 g de "Penford Gum 230" ayant une teneur en solides de 10% (amidon de maïs modifié), 30 g de "Tamol 731" ayant une teneur en solides de 25%, ainsi que 1.200 g d'eau, tout en ajoutant quelques gouttes d'octanol pour réduire la formation de mousse.

(b) On complète ensuite le produit de l'étape (a) en une formulation de coulée avec les ingrédients et dans les proportions ci-après :

	<u>Parties en poids</u>		<u>% en poids à se</u>
	<u>à l'état</u>	<u>à l'état</u>	
	<u>humide</u>	<u>sec</u>	
Produit de l'étape (a)	6,3	2,0	3,0
Carbonate de calcium	43,4	43,4	65,8
Argile "Ansilex" (brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.586.523)	9,9	9,9	15,0
"Penford Gum 230"	66,0	6,6	10,0
Latex "Dow 620"	8,0	4,0	6,0
"Calgon T" (composition en poudre fondue de verre de phosphate de zinc/sodium)	0,1	0,1	0,1
Eau	110,3		
	<u>244,0</u>	<u>66,0</u>	<u>99,9</u>

Teneur en solides de la couche : 27%

Viscosité : 58 centipoises.

(c) Avec un dispositif d'enduction à la lame d'air, on coule la formulation ainsi obtenue sur une feuille de papier support à 15,42 kg, puis on sèche. Le poids à sec de la couche est d'environ 2,04 kg par rame de 500 feuilles mesurant 63,5 x 96,5 cm.

Exemple 5 - Autre procédé de préparation d'une "feuille réceptrice d'enregistrement CF" à la lactone de violet cristallisé.

On répète les procédés des étapes (a), (b) et (c) de l'exemple 4, avec cette exception que l'on remplace le bleu de pyridyle par de la lactone de violet cristallisé, tandis que l'on remplace également les 300 g de carbonate de calcium de l'étape (a) par 300 g de résinate de zinc.

La teneur en solides et la viscosité de la formulation de coulée sont respectivement de 27% et de 57 centipoises.

Exemple 6 - Préparation de "feuilles CB et CFB" à base de résines acides.

(a) On dissout 1.200 g d'une résine de p-phénylphénol dans 3.200 g d'éther dibenzyle et 1.600 g d'huile "Magnaflux" tout en chauffant et en agitant. Tout en poursuivant le chauffage et l'agitation, on dissout 200 g de "EMA 31" (copolymère d'éthylène et d'anhydride maléique d'un poids moléculaire compris entre 75.000 et 90.000) dans 1.800 g d'eau déminéralisée. On dilue la solution obtenue de "EMA" avec 6.000 g d'eau déminéralisée et on règle le pH à 4 avec une solution d'hydroxyde de sodium à 20%. Ensuite, on émulsionne la solution huileuse de résine de p-phénylphénol dans la solution de "EMA" avec un dissolvant "Cowles" à 25°C. On poursuit l'émulsification jusqu'à ce qu'on obtienne des goutte-

lettes d'huile d'une granularité moyenne d'environ 2 microns avec une granulométrie totale se situant entre environ 0,5 et 15 microns. Ensuite, on transfère l'émulsion ainsi obtenue dans un bain-marie réglé à une température de 55°C et, tout en agitant rapidement, on ajoute 1.000 g de "Resloom 714" à 80% (méthylol-méla mine étherifiée) dilué avec 1.000 g d'eau déminéralisée. On maintient le mélange obtenu à une température de 55°C pendant 2 heures tout en agitant constamment afin d'assurer la formation de capsules. Après 2 heures, on laisse s'équilibrer lentement la température avec la température ambiante. On poursuit l'agitation pendant 16 heures supplémentaires.

(b) On complète la solution de p-phénylphénol dans un solvant et en microcapsules en une formulation de coulée avec les ingrédients et dans les proportions ci-après :

	<u>Parties en poids</u>		<u>% en poids à sec</u>
	<u>à l'état humide</u>	<u>à l'état sec</u>	
Capsules de l'étape (a)	26,60	12,50	71,4
Amidon "Stilt"	3,20	3,12	17,9
Amidon "Stayco S"	6,30	0,63	3,6
Latex "Dow 638" (latex carboxylé de styrène/butadiène)	2,50	1,25	7,1
Eau	26,40		
	<u>65,00</u>	<u>17,50</u>	<u>100,00</u>

Teneur en solides de la couche : 27%

Viscosité : 68 centipoises.

(c) Au moyen d'un dispositif d'enduction à la lame d'air, on coule la formulation ainsi obtenue sur une feuille support en papier à 15,42 kg, puis on sèche. Le poids à sec de la couche est de 1,7 kg par rame de 500 feuilles mesurant 63,5 x 96,5 cm. En outre, on coule la

d'enregistrement préparées conformément aux procédés des exemples 4 et 5 pour obtenir des "feuilles CFB".

Exemple 7 - Préparation d'une autre "feuille CB" à base d'une résine acide.

(a) On prépare une solution huileuse de 1.400 g de résine de p-octylphénol dans 3.200 g d'éther dibenzylque et 1.600 g d'huile "Magnaflux" tout en chauffant et en agitant suffisamment pour assurer la dissolution. Ensuite, on enrobe la solution huileuse dans des microcapsules en adoptant le procédé décrit à l'étape (a) de l'exemple 6.

(b) et (c) On répète les procédés des étapes (b) et (c) de l'exemple 6, avec cette exception que l'on utilise 27,30 (au lieu de 26,60) parties en poids (à l'état humide) de capsules à la résine de p-octylphénol de l'étape (a), tandis que l'on utilise la formulation uniquement pour préparer des "feuilles CB".

Exemple 8 - Comparaison entre les feuilles réceptrices d'enregistrement au bleu de pyridyle et à la lactone de violet cristallisé.

On soumet des feuilles réceptrices d'enregistrement au bleu de pyridyle et à la lactone de violet cristallisé à l'essai d'intensité à la machine à écrire dans lequel on dactylographie un modèle type sur un jeu pour copies multiples comprenant une "feuille CF" et une "feuille CB", ainsi qu'éventuellement une "feuille intermédiaire CFB". De la sorte, on obtient une image en couleurs correspondant au modèle sur la "feuille CF" ou la "face CF" d'une "feuille CFB", tandis que l'on détermine l'intensité de l'image à l'aide d'un opacimètre.

L'intensité est une mesure du développement chromogène et elle est le rapport entre le pouvoir réfléchissant de l'image imprimée et celui de la zone non imprimée (I/I_0), ce rapport étant exprimé sous forme d'un pourcentage. Une haute valeur indique un faible développement chromogène, tandis qu'une faible valeur indique un haut développement chromogène.

Afin de comparer les feuilles réceptrices d'enregistrement au bleu de pyridyle et à la lactone de violet cristallisé, on détermine les intensités suivantes :

A - Intensité initiale, c'est-à-dire l'intensité d'une image imprimée 24 heures après son développement initial.

B - Intensité d'une image après exposition :

- (i) à la lumière fluorescente,
- (ii) à la lumière solaire naturelle,
- (iii) aux conditions ambiantes, ou
- (iv) à l'intérieur d'un four.

C - Intensité d'une image obtenue sur une feuille après exposition préalable :

- (i) à la lumière fluorescente,
- (ii) à la lumière solaire naturelle,
- (iii) aux conditions ambiantes, ou
- (iv) à l'intérieur d'un four.

Le dispositif utilisé pour les essais à la lumière fluorescente comprend une boîte à lumière contenant un banc de 18 lampes fluorescentes "lumière du jour" (longueur 53,3 cm ; wattage nominal : 13 watts) montées verticalement sur des supports centraux de 25,4 mm. On place les feuilles avec ou sans image à une distance de 2,5 à 3,8 cm des lampes

pendant 48 heures. On forme l'image avec une machine à écrire "IBM Executive" en utilisant un caractère à contre-hachures à 4 barres.

On effectue l'exposition des feuilles avec ou sans image à la lumière solaire naturelle en les plaçant pendant 48 heures dans une fenêtre orientée au sud. On forme les images avec une machine à écrire "IBM Memory" en utilisant un caractère "X".

On effectue l'exposition des feuilles avec ou sans image aux conditions ambiantes en les suspendant sur un mur de laboratoire pendant 7 et 9 semaines, périodes au cours desquelles on soumet les feuilles à un courant d'air, à la lumière naturelle et à la lumière fluorescente du local, à la température de l'air et à la teneur en humidité. On forme l'image avec une machine à écrire "IBM Selectric" en utilisant un caractère plein.

On effectue l'exposition des feuilles à l'intérieur d'un four pendant 3 semaines à une température de 60°C. On forme l'image avec une machine à écrire "IBM Executive" en utilisant un caractère à contre-hachures à 4 barres.

Les résultats obtenus sont les suivants :

<u>Feuille à base de résine acide</u>	<u>Feuille d'en- registrement</u>	<u>A</u>	<u>B(i)</u>	<u>(C(i))</u>
Exemple 6-CB	Exemple 4-CF	38	48	55
Exemple 6-CB	Exemple 5-CF	51	74	78
Exemple 6 et exemple 4-CFB	Exemple 6 et exemple 4-CFB	49	51	56
Exemple 6 et exemple 5-CFB	Exemple 6 et exemple 5-CFB	52	68	75



<u>Feuille à base de résine acide</u>	<u>Feuille d'en- registrement</u>	<u>A</u>	<u>B(ii)</u>	<u>C(ii)</u>
Exemple 6-CB	Exemple 2-CF	40	41	65
Exemple 7-CB	Exemple 2-CF	52	53	75
Exemple 6-CB	Exemple 3-CF	40	52	88
Exemple 7-CB	Exemple 3-CF	56	74	96
		<u>A</u>	<u>B(iii)</u>	<u>C(iii)</u>
				7 semaines
Exemple 6-CB	Exemple 4-CF	33	38	48
Exemple 7-CB	Exemple 4-CF	44	56	54
Exemple 6-CB	Exemple 5-CF	34	45	72
Exemple 7-CB	Exemple 5-CF	57	73	89
		<u>A</u>	<u>B(iii)</u>	<u>C(iii)</u>
				9 semaines
Exemple 6-CB	Exemple 4-CF	32	42	44
Exemple 6-CB	Exemple 5-CF	34	54	76
Exemple 6 et exemple 4-CFB	Exemple 6 et exemple 4-CFB	33	42	45
Exemple 6 et exemple 5-CFB	Exemple 6 et exemple 5-CFB	35	55	76
		<u>A</u>	<u>B(iv)</u>	<u>C(iv)</u>
Exemple 6-CB	Exemple 4-CF	40	49	52
Exemple 6-CB	Exemple 5-CF	48	49	75
Exemple 6 et exemple 4-CFB	Exemple 6 et exemple 4-CFB	48	45	51
Exemple 6 et exemple 5-CFB	Exemple 6 et exemple 5-CFB	51	51	68

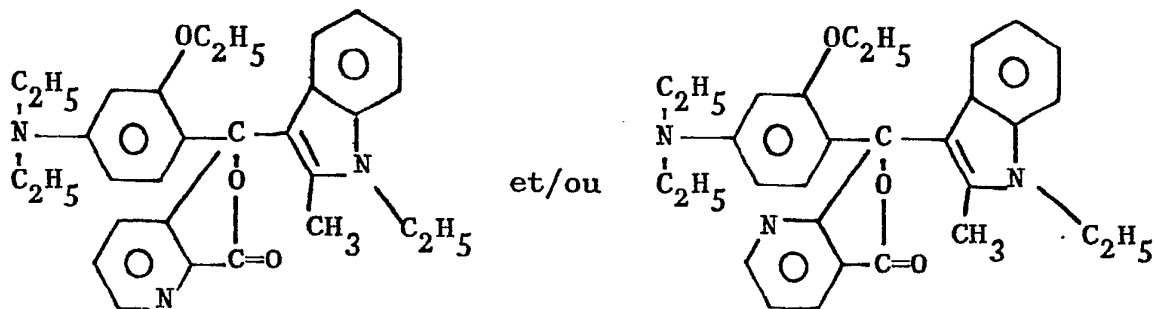
h

D'après les résultats ci-dessus, on peut constater clairement que la feuille réceptrice d'enregistrement de la présente invention apporte une importante amélioration comparativement à la feuille réceptrice d'enregistrement connu dans laquelle on utilise de la lactone de violet cristallisé à la même concentration. En particulier, on obtient une meilleure résistance à la dégradation, notamment à la détérioration atmosphérique, ainsi qu'une meilleure aptitude à obtenir une image ayant une meilleure intensité et une meilleure résistance à l'affaiblissement de teinte.

M

REVENDEICATIONS

1. Feuille réceptrice d'enregistrement comportant, sur une de ses faces, une couche d'un pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement sur lequel est adsorbée une matière chromogène de formule :



2. Feuille réceptrice d'enregistrement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le pigment est le carbonate de calcium.

3. Feuille réceptrice d'enregistrement suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'autre face de la feuille comporte une couche d'une solution d'un révélateur chromogène en microcapsules pouvant être brisées par pression.

4. Feuille réceptrice d'enregistrement suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'une solution d'un révélateur chromogène en microcapsules pouvant être brisées est coulée sur la même face de la feuille ou en ce qu'elle est répartie à l'intérieur de celle-ci.

5. Feuille réceptrice d'enregistrement suivant l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisée en ce que le révélateur chromogène est une résine novolaque acide.

6. Feuille réceptrice d'enregistrement suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la résine est une résine de p-phénylphénol/formaldéhyde ou une résine de p-octylphénol/formaldéhyde.

7. Feuille réceptrice d'enregistrement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la feuille comporte un support en papier.

8. Procédé de fabrication d'une feuille réceptrice d'enregistrement, caractérisé en ce qu'il consiste à adsorber une matière chromogène du type défini dans la revendication 1 sur un pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement, puis couler, sur une feuille, une formulation contenant le pigment ainsi obtenu.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'on effectue la coulée avec une barre de "Mayer" ou à la lame d'air.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la formulation contient un liant.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le liant est l'amidon.

12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le liant est un latex de styrène/butadiène.

13. Jeu pour copies multiples sensible à la pression, caractérisé en ce qu'il comprend une feuille réceptrice d'enregistrement du type défini suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.

14. Pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement sur lequel est adsorbée une matière chromogène du type défini dans la revendication 1.

15. Formulation de coulée contenant un pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement sur lequel est adsorbée une matière chromogène du type défini dans la revendication 1.

16. Feuille réceptrice d'enregistrement, en substance comme décrit dans la spécification ci-dessus en se référant à l'un ou l'autre des exemples.

17. Procédé de fabrication d'une feuille réceptrice d'enregistrement, en substance comme décrit dans la spécification ci-dessus en se référant à l'un ou l'autre des exemples.

18. Jeu pour copies multiples sensible à la pression, en substance comme décrit dans la spécification ci-dessus en se référant à l'un ou l'autre des exemples.

19. Pigment insoluble dans l'eau et pratiquement neutre chimiquement sur lequel est adsorbée une matière chromogène du type défini dans la revendication 1, en substance comme décrit dans la spécification ci-dessus en se référant à l'un ou l'autre des exemples.

20. Formulation de coulée, en substance comme décrit dans la spécification ci-dessus en se référant à l'un ou l'autre des exemples.

A handwritten signature or scribble consisting of several connected, wavy loops, resembling a stylized 'M' or a similar character.

