

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 547 827

②1 N° d'enregistrement national : **82 21755**

⑤1 Int Cl³ : C 09 D 11/16; B 43 K 29/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24 décembre 1982.

③0 Priorité : JP, 25 décembre 1981, n° 56-212257; 28 janvier 1982, n° 57-11999; 19 avril 1982, n° 57-56625 et 57-56626; 30 avril 1982, n° 57-63737 et 57-63736; 28 mai 1982, n° 57-91106; 11 juin 1982, n° 57-100050; 10 novembre 1982, n° 57-197404; 26 novembre 1982, n° 57-207372; 1^{er} décembre 1982, n° 57-211083 et 57-211084.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 52 du 28 décembre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : PENTEL KABUSHIKI KAISHA. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Masahiro Iwata, Yushi Miyashita et Yuichi Taka.

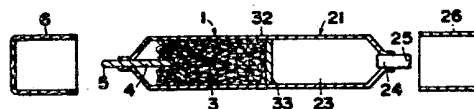
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bonnet-Thirion et G. Foldés.

⑤4 Encre et effaceur pour cette encre.

⑤7 L'invention propose une encre colorée comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons qui fait apparaître une couleur sous l'action dudit révélateur et un solvant qui n'inhibe pas la réaction de développement de couleur, ainsi qu'un effaceur, permettant d'effacer l'écriture tracée de cette encre colorée, comprenant un composé désensibilisateur qui rend incolore ledit colorant donneur d'électrons.

L'invention propose également un ensemble d'instruments à écrire 1,5 et à effacer 21, 25 avec un réservoir d'encre 3 et un réservoir de solution à effacer 23.



FR 2 547 827 - A1

La présente invention a trait à un nouveau procédé d'écriture et d'effacement. Plus particulièrement, elle a trait à une encre du type système colorant incolore révélateur permettant d'obtenir une écriture foncée et nette et un produit d'effacement ou "effaceur" permettant d'effacer aisément ce qui a été tracé avec ladite encre. Elle concerne encore en 5 ensemble d'un instrument à écrire utilisant ladite encre et d'un instrument à effacer utilisant ledit effaceur.

On a déjà mis au point divers procédés pour l'effacement d'écriture à l'encre. Par exemple, il existe (1) un 10 procédé suivant lequel l'écriture tracée avec de l'encre comportant un colorant facile à décolorer est effacée au moyen d'un agent décolorant et (2) un procédé suivant lequel on incorpore un colorant à une matière à haut poids moléculaire caoutchouteuse, on dissout la matière résultante dans 15 un solvant pour obtenir de l'encre, et l'on efface l'écriture tracée de cette encre avec une gomme. Toutefois, ces procédés ont les inconvénients suivants. Selon le procédé (1), les traces d'écriture à l'encre effacée sont susceptibles de jaunir et la stabilité dans le temps de l'agent décolorant 20 est médiocre. Selon le procédé (2), du fait que la viscosité de l'encre est fortement accrue, il devient nécessaire d'utiliser une structure de stylo à bille sous pression et, en outre, l'efficacité d'effacement ne semble pas absolument satisfaisante.

25 On a déjà proposé un procédé d'écriture mettant en oeuvre une réaction réversible dans laquelle un développement de couleur est provoqué par un transfert d'électrons entre un révélateur comportant un groupe hydroxyle phénolique et un composé organique donneur d'électrons incolore (colorant 30 incolore) qui acquiert une couleur sous l'action dudit révélateur, et ce développement de couleur provoqué par le transfert d'électrons est inhibé par un désensibilisateur constitué par un composé polaire, ce qui rend incolore le colorant coloré. Par exemple, la publication de brevet JA 21649/1973 35 décrit une matière à écrire composée d'un colorant (colorant incolore) comportant dans sa molécule une structure de compo-

sant révélateur, d'un composé (révélateur) comportant un groupe hydroxyle acide dans sa molécule et d'un solvant polaire (désensibilisateur). Cette matière à écrire est destinée à fournir une encre à usage particulier qui est incolore
5 juste avant l'écriture et donne une écriture visible par évaporation du solvant polaire après l'écriture. Attendu que l'écriture n'est pas discernable lorsqu'elle est tracée, cette matière à écrire ne convient pas comme encre pour des instruments à écrire usuels. Il est encore décrit dans la publication de brevet JA 48085/1976 un colorant pour instruments à
10 écrire constitué par un composé organique donneur d'électrons (colorant incolore), un composé comportant un groupe hydroxyle phénolique (révélateur) et un composé non volatil (désensibilisateur) qui désensibilise la réaction de développement de couleur entre ces deux composés. L'écriture tracée
15 avec un tel colorant se colore sitôt tracée. Toutefois, quand le révélateur présent dans le tracé est éliminé par évaporation par chauffage ou par lavage à l'eau, l'écriture est rendue incolore ou décolorée. Une telle technique d'effacement
20 n'est pas simple par rapport à l'utilisation d'une gomme ou d'un liquide d'effacement. Ce colorant ne convient donc pas comme encre effaçable pour instruments à écrire usuels. En outre, il ne permet pas d'obtenir une écriture stable et bon teint susceptible de ne pas pâlir ou se décolorer au cours du
25 temps comme l'encre usuelle.

La présente invention a pour buts de proposer :

- un procédé original d'écriture et d'effacement qui permette d'obtenir une écriture plus foncée et plus nette que celle tracée au crayon ainsi que d'effacer aisément cette
30 écriture quand besoin est;

- une encre capable de donner une écriture stable et grand teint non susceptible de pâlir ou de se décolorer au cours du temps comme l'écriture à l'encre usuelle, ainsi qu'un effaceur capable d'effacer aisément et complètement
35 l'écriture tracée avec cette encre;

- un ensemble d'un instrument à écrire qui permette de tracer à l'encre une écriture nette, et d'un instrument à

effacer qui permette d'effacer aisément et complètement cette écriture quand besoin est.

La demanderesse a constaté que lorsqu'on écrit à l'aide d'encre colorée comportant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique et un colorant incolore donneur d'électrons capable d'acquérir une couleur sous l'action dudit révélateur dissous dans un solvant qui n'inhibe pas la réaction de développement de couleur entre ledit révélateur et ledit colorant incolore, on peut obtenir une écriture foncée et nette semblable à celle tracée à l'encre usuelle; cette écriture ne risque pas de pâlir ni de se décolorer au cours du temps sous l'effet d'un désensibilisateur parce que l'encre ne contient nullement de composés polaires désensibilisateurs, c'est-à-dire de désensibilisateurs rendant incolore le colorant développé; et l'écriture tracée de cette encre peut être aisément et complètement effacée par un effaceur comportant un composé polaire désensibilisateur.

Suivant un aspect de la présente invention, il est prévu un procédé d'écriture et d'effacement comportant l'écriture avec de l'encre colorée comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons capable de se colorer sous l'action dudit révélateur et un solvant qui n'inhibe pas la réaction de développement de couleur entre ledit révélateur et ledit colorant incolore, puis l'effacement de l'écriture tracée à ladite encre colorée au moyen d'un effaceur comprenant un composant polaire désensibilisateur qui rend incolore ledit colorant donneur d'électrons coloré.

Suivant un autre aspect de la présente invention, il est prévu un ensemble d'une encre et d'un effaceur pour cette encre. Ladite encre est une encre du type système colorant incolore révélateur comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons capable d'acquérir une couleur sous l'action dudit révélateur et un solvant qui n'inhibe pas la réaction de développement de couleur entre ledit révélateur et ledit colorant incolore. En vue d'obtenir une écriture stable et bon teint non susceptible de pâlir ni de se décolorer à l'exposition des agents

extérieurs tels que chaleur, lumière, eau etc., notamment après écriture, il est préférable d'utiliser comme révélateur une résine phénolique du type novolaque et comme solvant un ether monophénylique d'alcool aromatique et/ou d'éthylène-glycol. Ledit effaceur d'encre comprend un composé polaire désensibilisateur, c'es-à-dire un désensibilisateur qui rend incolore l'encre colorée. On peut utiliser comme désensibilisateur un composé polaire liquide. Toutefois, en vue de s'opposer à la réapparition de l'écriture effacée et de pouvoir
10 ré-écrire de la même encre sur les surfaces venant de subir l'effacement, il est préférable d'utiliser comme effaceur une solution d'un composé polaire désensibilisateur faiblement volatil dissous dans un solvant volatil à point d'ébullition non supérieur à 160°C, ce composé polaire étant solide à la
15 température ordinaire et ayant un point de fusion de 60°C ou plus, mais une pression de vapeur de 1 mm Hg ou moins à 150°C.

Suivant un autre aspect encore de la présente invention, il est prévu un ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer. Ledit instrument à écrire est
20 composé d'un premier barillet, d'un réservoir d'encre prévu dans ce premier barillet, d'un organe de canalisation d'encre pour l'amenée d'encre dudit réservoir d'encre à la pointe dudit premier barillet et d'un bec à écrire prévu à la pointe dudit organe de canalisation d'encre. Ladite encre est une
25 encre colorée comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons capable d'acquérir une couleur sous l'action dudit révélateur et un solvant n'inhibant la réaction de développement de couleur entre ledit révélateur et ledit colorant incolore. Ledit
30 instrument à effacer est composé d'un second barillet, d'un réservoir de liquide à effacer prévu dans ledit second barillet, d'un organe de canalisation poreux pour l'amenée d'un liquide à effacer dudit réservoir de liquide à effacer à la
pointe dudit second barillet, et d'une pièce d'application de
35 liquide à effacer formée en faisant dépasser ledit organe de canalisation poreux à la pointe du second barillet. Ledit liquide à effacer comprend un composé polaire désensibilisa-

teur qui rend incolore ladite encre colorée.

Ledit instrument à écrire peut être sous la forme d'un instrument à écrire du type crayon feutre. Ledit organe de canalisation d'encre peut être formé d'une mèche en feutre
5 ou fibreuse, et le bec à écrire peut être formé en faisant dépasser cette mèche à la pointe du premier barillet.

En variante, ledit instrument à écrire peut être sous la forme d'un instrument à écrire du type stylo à bille. Ledit organe de canalisation d'encre peut alors être formé
10 d'une douille traversée par un trou, et le bec à écrire être formé d'une bille à écrire tourillonnant dans la douille, d'où elle dépasse en partie.

Le barillet de l'instrument à écrire et celui de l'instrument à effacer peuvent être réalisés séparément, mais
15 peuvent aussi être formés d'un seul barillet divisé en deux compartiments par une cloison. Dans ce cas, on prévoit dans un compartiment du barillet, le réservoir d'encre et dans l'autre compartiment du barillet, le réservoir de liquide à effacer.

20 L'instrument à effacer peut être un article moulé solide préparé par dispersion uniforme de microcapsules dans une matrice d'agent solidifiant, solidification de la dispersion et moulage. Lesdites microcapsules renferment en tant que matière formant noyau un liquide à effacer, lequel
25 contient un composé polaire désensibilisateur qui rend incolore ladite encre colorée.

On comprendra mieux l'invention d'après la description détaillée donnée ci-dessous en référence aux dessins annexés, sur lesquels:

30 la figure 1 est une vue en coupe d'une réalisation d'instrument à écrire, du type crayon feutre, appartenant à un ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la présente invention;

les figures 2a et 2b sont des vues en coupe d'une
35 autre réalisation d'instrument à écrire, du type à pointe-bille, appartenant à un ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer, selon la présente invention;

la figure 3 est une vue en coupe d'une autre réalisation d'instrument à écrire appartenant à un ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la présente invention;

5 les figures 4 et 5 sont des vues en coupe de réalisation d'ensembles d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la présente invention dans lesquelles un moyen à écrire et un moyen à effacer sont prévus aux extrémités opposées d'un barillet;

10 la figure 6 est une vue en perspective d'une autre réalisation d'instrument à effacer composé d'un article moulé solide et appartenant à un ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la présente invention;

les figures 7 et 8 sont des vues en coupe d'autres
15 réalisations d'ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la présente invention dans lesquelles l'instrument à effacer, composé d'un article moulé solide, est prévu à l'extrémité arrière de l'instrument à écrire.

On peut préparer l'encre à écrire utilisée selon la
20 présente invention en dissolvant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique et un composé organique donneur d'électrons (dit ci-après colorant incolore), capable d'acquérir une couleur sous l'action dudit révélateur, dans un solvant n'inhibant pas la réaction de développement de couleur entre
25 ledit révélateur et ledit colorant incolore.

Le système colorant incolore/révélateur ainsi préparé contient un colorant développé sous l'action du révélateur, et est de couleur foncée comme l'encre huileuse classique. On obtient ainsi une écriture foncée et nette. De
30 plus, l'écriture ne risque pas de pâlir ni de se décolorer au cours du temps sous l'effet d'un désensibilisateur parce que l'encre ne contient pas du tout de composés polaires, c'est-à-dire de désensibilisateur de nature à rendre incolore l'encre colorée.

35 Le révélateur contenant un groupe hydroxyle phénolique doit avoir une volatilité assez faible (de préférence à point d'ébullition de 320°C ou plus) pour que l'écriture ne

se décolore pas à la longue et être soluble dans un solvant convenant pour la préparation d'encre. Toute matière satisfaisant à ces conditions peut être utilisée, sans limitation particulière. A titre d'exemples de révélateurs convenant aux
5 fins de l'invention, on peut citer le p-nonylphénol, le 2,2'-méthylène-bis-p-nonylphénol, le 2,4-dinonylphénol, l'hydroquinone styrénée, l'alkylphénol styréné, le pyrocatechol nonylé, les novolaques alkylphénoliques, l'o-phénylphénol, le p-benzylphénol, le bisphénol A nonylé, le bisphénol A halogéné,
10 les novolaques alkylphénoliques halogénées et le 2,2'-méthylène-bis-p-chlorophénol.

Ces révélateurs peuvent être utilisés soit isolément, soit en mélange avec un ou plusieurs autres des révélateurs sus-énumérés.

15 Des exemples de colorants incolores capables de faire apparaître une couleur sous l'action du révélateur sont les composés organiques générateurs de couleur de la série des phtalides tels que lactone de violet cristallisé et lactone de vert malachite; les composés organiques générateurs
20 de couleur de la série des fluorannes tels que 3-diméthylamino-6-methoxyfluoranne, 3,6-diéthoxy-fluoranne, 1,2-benzo-6-diéthylaminofluoranne, 2-anilino -3-méthyl-6-pyrrolidino-fluoranne, 3',6'-bis(diéthylamino)-spiro(phthalan-1,9'-xanthine), et 1,1-bis(p-aminophényl)phtalanne et composés
25 organiques générateurs de couleur de la série des spiropyranes tels que di- β -naphtho-spiropyranne, xantho- β -naphtho-spiropyranne et benzo- β -naphthoisospiropyranne.

Une quantité de colorant incolore d'environ 1 à 40%, en poids rapporté à la quantité totale d'encre, est
30 préférée du double point de vue de la concentration et de la stabilité en dissolution de l'encre. Un rapport révélateur/-colorant incolore d'environ 1:3 à 20:1 est préféré du double point de vue de l'intensité de couleur et de la stabilité de coloration de l'encre.

35 Les solvants pour encre à utiliser selon la présente invention sont ceux capables de dissoudre le révélateur et le colorant incolore, mais non d'inhiber la réaction de dévelop-

pement de couleur apparaissant entre eux. On peut utiliser l'un quelconque de ces solvants sans limitation particulière. A titre d'exemple de solvants convenant aux fins de l'invention, on peut citer les solvants non polaires tels que 2-méthylpentane, hexane, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, heptane, méthylcyclohexane, éthylcyclohexane, toluène, xylène, diméthylbenzène, isopropylbenzène, décaline, tétraline, dodécylbenzène, cyclohexylbenzène, méthyl-naphthalène, dialkylarylméthanés et tétrachloréthylène.

10 De tels solvants pour encre peuvent être utilisés soit isolément, soit en mélange avec un ou plusieurs autres des solvants sus-énumérés. Une quantité de solvant d'environ 5 à 50%, en poids rapporté à la quantité totale d'encre, est préférée du double point de vue de la stabilité et des caractéristiques de fluidité de l'encre.

La demanderesse a découvert à la suite d'études ultérieures que, bien que le révélateur utilisé dans l'encre à système colorant incolore/révélateur selon la présente invention puisse fort bien être choisi parmi les divers composés sus-énumérés, la solidité de couleur de l'écriture est grandement influencée par la stabilité du révélateur présent dans l'écriture tracée à l'encre et que, parmi ces révélateurs, les résines phénoliques du type novolaques sont particulièrement préférées parce qu'elles demeurent présentes de manière stable dans l'écriture sans être évaporées ni éliminées par des agents extérieurs tels que chaleur, lumière, eau, etc. et sont par conséquent capables de donner une écriture bon teint qui conserve la même intensité de couleur que lorsqu'elle a été tracée.

30 La demanderesse a en outre constaté que, lorsqu'on utilise comme révélateur les résines phénoliques du type novolaque, les solvants préférés pour le révélateur et le colorant incolore sont les alcools aromatiques et l'éther monophénylique d'éthylène-glycol. Attendu que ces solvants sont des composés polaires, ils ont un effet désensibilisateur. Ils sembleraient donc devoir inhiber la réaction de développement de couleur dans le système colorant incolore/révélateur et ne pouvoir

donc être utilisés comme solvants pour de l'encre.

Toutefois, ces solvants polaires sont efficaces comme solvants pour l'encre selon la présente invention. La raison pour laquelle ils peuvent servir efficacement selon la présente 5 invention semble être la suivante : attendu que les résines phénoliques du type novolaque et le colorant incolore se dissolvent bien dans les alcools aromatiques et l'éther monophényliques d'éthylène-glycol et qu'ainsi la réaction de développement de couleur se trouve accélérée, cette réaction 10 intervient en priorité par rapport à l'effet désensibilisateur dont sont dotés les solvants polaires. Du fait que le colorant incolore et le révélateur se dissolvent bien dans de tels solvants polaires, on peut obtenir de l'encre pratiquement dotée de bonnes propriétés physiques et dans laquelle on 15 ne risque pas de voir des corps insolubles précipiter à la longue.

Des exemples des alcools aromatiques sont l'alcool benzylique, l'alcool β -phényléthylique, le 3-phényl-1-propanol- 4-phényl-2-butanol et le méthylphénylcarbinol. D'autre 20 part, la raison pour laquelle l'éther monophénylique d'éthylène-glycol est choisi parmi les glycols pour être utilisé est que son effet désensibilisateur est plus faible que celui des autres glycols.

Dans une réalisation préférée de l'encre du type 25 colorant incolore/révélateur précitée, c'est-à-dire de l'encre comportant comme révélateur une résine phénolique du type novolaque, la quantité préférée de colorant incolore est d'environ 10 à 30% en poids rapporté à la quantité totale d'encre, le rapport préféré révélateur de résine phénolique 30 du type novolaque/colorant incolore est d'environ 1:3 à 10:1, et la quantité préférée de solvant tel qu'alcool aromatique ou éther monophénylique d'éthylène-glycol est d'environ 25 à 50% en poids rapporté à la quantité totale d'encre.

Dans la réalisation ci-dessus du système colorant 35 incolore/révélateur comportant comme révélateur la résine phénolique du type novolaque, on peut encore augmenter la résistance à la décoloration et la solidité de la couleur,

lors d'une exposition prolongée à la lumière solaire, en ajoutant à l'encre et en y dissolvant un sel métallique d'un acide carboxylique aromatique. A titre d'exemples de sels métalliques d'acides carboxyliques aromatiques, on peut citer 5 ceux comportant au moins un groupe hydroxyle sur le noyau aromatique. Les sels métalliques d'acides carboxyliques aromatiques comportant ledit groupe hydroxyle en ortho sont particulièrement préférés. Des exemples des acides carboxyliques aromatiques sont l'acide salicylique, l'acide 5-tert-10 butylsalicylique, l'acide 3-phénylsalicylique, l'acide - 3-méthyl-5-tert-butylsalicylique, l'acide 3,5-di-tert-butylsalicylique, l'acide 3,5-diamylsalicylique, l'acide 3-cyclohexylsalicylique, l'acide 3-méthyl-5-isoamyl-salicylique, l'acide 5-isoamylsalicylique, l'acide 3,5-di-sec-butylsali-15 cylique, l'acide 5-nonylsalicylique, l'acide 2-hydroxy-3-methylbenzoïque, l'acide m-crésotinique, l'acide 5,5'-méthylènedisalicylique, l'acide 2,4-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque, l'acide 2,6-dihydroxybenzoïque, l'acide anacardique, l'acide 1-hydroxy-2-naphthoïque, l'acide 20 2-hydroxy-3-naphthoïque, l'acide 2-hydroxy-1-naphthoïque et l'acide 3-phényl-5-(α , α -diméthylbenzyl)-salicylique. Des exemples de métaux servant à former les sels métalliques d'acide carboxylique aromatique sont le zinc, l'aluminium, l'étain et le nickel. De tels sels métalliques d'acide carbo-25 xylique aromatique peuvent servir soit isolément, soit en mélange avec l'un ou plusieurs des autres sels métalliques d'acide carboxylique aromatique sus-énumérés. Ledit sel métallique d'acide carboxylique aromatique est utilisé en quantité allant de 0,1 à 20% en poids rapporté à la quantité 30 totale d'encre.

Dans la réalisation ci-dessus d'encre du type système colorant incolore/révéléateur utilisant le révéléateur de résine phénolique du type novolaque, il est possible dans certains cas que l'écriture effacée ait tendance à se recolo-35 rer légèrement en jaune lorsqu'on laisse des traces de marques à l'encre effacées séjourner longtemps après avoir effacé l'écriture tracée à l'encre avec l'effaceur affecté à

l'encre. On peut éviter presque complètement une telle légère recoloration après effacement, puis séjour prolongé, par addition à l'encre d'un triester-phosphite. En tant que triester-phosphites, ceux préférés sont ceux d'alcools à cinq 5 atomes de carbone ou plus. Des exemples de ces esters comportent le trinonylphényl-phosphite, le tricrésyl-phosphite, le dinonylphényl-2-éthylhexyl-phosphite, le tridodécylphényl-phosphite, le di-2-éthylhexyl-phényl-phosphite, le di-2-éthylhexyl-nonylphényl-phosphite, le dicrésyl 2-éthylhexyl- 10 phosphite, le dicrésyl-octyl-phosphite, le dicrésyl-nonylphényl-phosphite, l'o-biphényl-nonylphényl-phosphite, le tris-isopropylidène-phényl-phosphite et le tris-4,4'-méthylène-bisphényl-phosphite.

De tels triesters-phosphite peuvent être utilisés 15 soit isolément, soit en mélange avec un ou plusieurs des autres triester-phosphites sus-énumérés. Le triester est mis en oeuvre à raison d'au moins 0,2% en poids rapporté à la quantité totale d'encre. Les triester-phosphites liquides sont bien compatibles avec la résine phénolique du type 20 novolaque. Le triester peut donc être incorporé au solvant. Dans ce cas, le triester-phosphite liquide peut être utilisé à concurrence de 30% en poids rapporté à la quantité totale d'encre.

Eventuellement, une résine n'inhibant pas le 25 développement de la couleur peut être utilisée pour régler la viscosité de l'encre ou les propriétés d'immuableté de l'écriture. Des exemples de telles résines sont le polybutène, les copolymères styrène/butadiène, le polystyrène et les polyoléfines α .

30 Eventuellement, on peut aussi utiliser un lubrifiant tel que cire de paraffine, cire de polyoléfine ou savon métallique pour régler l'onctuosité de l'encre. Dans la préparation d'encre pour stylo-bille, on peut ajouter à l'encre, pour en régler la viscosité, de la polyvinyl-pyrrolidone, du 35 polyvinylbutyral, de l'éther polyvinylique, de l'acide oléique et des oléates.

En bref, l'encre utilisée selon la présente inven-

tion peut être aisément préparée par mélange du révélateur, du colorant incolore et du solvant de l'encre dans un appareil servant généralement à la fabrication d'encre, tel que malaxeur, moulin à encre à trois rouleaux ou agitateur chauffant.

5 Lorsqu'on souhaite ajouter une résine et un lubrifiant, on peut ajouter ces composants à ceux précités et les mélanger de manière analogue.

 L'écriture tracée à l'encre ci-dessus est facile à effacer avec un composé polaire désensibilisateur tel qu'al-
10 cool, cétone, éther, amine ou amide. On pense que le complexe coloré formé par réaction entre le révélateur et le colorant incolore donneur d'électrons est décomposé par l'action désensibilisatrice du composé polaire, avec pour résultat de rendre l'écriture incolore. Lorsqu'on utilise comme effaceur
15 un composé polaire aisément vaporisable, on risque qu'une fois l'effaceur complètement éliminé par vaporisation de la surface effacée, le colorant donneur d'électrons précédemment rendu incolore réagisse à nouveau avec le révélateur, ce qui fait réapparaître l'écriture effacée. Par contre, quand le
20 composé polaire servant d'effaceur est difficilement vaporisable et demeure stable au cours du temps, ce composé possède un pouvoir d'effacement qui demeure stable longtemps après l'effacement et l'écriture effacée ne réapparaît plus. Toutefois, lorsqu'on tente d'écrire de la même encre sur la
25 surface effacée, sitôt après effacement, on risque que l'écriture fraîchement tracée ne soit rendue incolore par l'effaceur subsistant sur la surface effacée. En conséquence, pour effacer l'écriture de façon à pouvoir récrire de la même encre sitôt après effacement, il faut utiliser des composés
30 polaires qui soient solides à la température ordinaire, de sorte qu'en fusion ils exercent un effet désensibilisateur et peuvent effacer l'encre, mais qu'après évaporation du solvant, ils se solidifient et n'exercent plus l'effet désensibilisateur. Même lorsqu'on utilise de tels solvants polaires,
35 des composés peu volatils sont préférés afin de conférer un pouvoir d'effacement stable. En tant que composés polaires

satisfaisant à la condition nécessaire ci-dessus, on préfère des composés désensibilisateurs ayant un point de fusion de 60°C ou plus, mais une pression de vapeur de 1mm H ou moins, ou un point d'ébullition de 320°C ou plus. En tant qu'ex-
 5 emples de tels composés, on peut citer le diphényl phthalate, le diphényluréthane, le pentaérythritol tétraacétate, le pentaérythritol tétrabenzate, l'acide diphénylglycolique, le dibenzate d'éthylène-glycol, la N-phényl- β -naphthylamine, le phényl N-phénylanthranilate, le méthyl N-phénylanthranilate,
 10 la benzoguanamine, le 4,4'-méthylènebis(acétanilide), le 4,4'-sulfonyl-bis(acétanilide), le p-aminoacétanilide, la benzacétine, le 4-butoxy-N-hydroxy-benzèneacétamide, le 2,3-dihydro-2,2-diméthyl-7-benzo-furanol méthylcarbamate, la cotoïne, le diaminodiphénylméthane, la dianisidine, le
 15 4-(phénylméthyl phénol) carbamate, le galactitol, le diphényl-phthalate, le 4'-(méthylsulfamoyl)sulfanilylanilide, le 4,4'-tétraméthyl-
 thyl-diaminodiphénylméthane, la polyvinyl-pyrrolidone, l'acétate de polyvinyle, le copolymère N-vinylpyrrolidone/
 20 acétate de vinyle, les résines de cétone, l'oxyde d'oligo-N-méthylmorpholinium propylène, les polyacrylates, polyméthacrylates, polyesters, les résines urée/formaldéhyde, les résines
 d'éthylèneurée/formaldéhyde, les résines d'éthylène-urée/butyraldéhyde, le poly-N-butoxyméthyl-
 25 acrylamide et les copolymères vinylacétate/acide maléïque.

En tant que solvants pour la dissolution des composants désensibilisateurs ci-dessus, on préfère les solvants volatils bouillant à 160°C ou moins. A titre d'exemples de
 tels solvants, on peut citer le méthanol, l'éthanol, le
 30 propanol, le butanol, le tétrahydrofuranne, l'éther diisopropylique, l'acétone, la méthylisobutylcétone, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le toluène, le
 xylène, le 1,1,1-trichloroéthane, le trichloroéthylène, le perchloro-éthylène, la méthyléthylcétone, la méthylcello-
 35 solve, l'éthylcellosolve, le diméthylformamide, le 2-nitropropane et le dioxanne. Parmi ces solvants, les alcools, esters, éthers, cétones ou leurs mélanges sont particu-

lièrement préférés attendu qu'ils possèdent un fort pouvoir de dissolution d'écriture, ce qui facilite l'apparition entre l'encre et le désensibilisateur d'une réaction régulière provoquant un effacement rapide.

5 Dans la préparation d'un effaceur par dissolution dans le solvant ci-dessus d'un composé organique désensibilisateur solide aux températures ordinaires, il est préférable de dissoudre le composé organique désensibilisateur dans ledit solvant en proportion voulue pour obtenir une concentration 10 de 2 à 40% en poids.

En vue d'améliorer le pouvoir de fixation et les caractéristiques de migration de l'effaceur, on peut ajouter à la solution d'effaceur une résine ne s'opposant pas à la ré-écriture. Des exemples de telles résines sont les résines 15 de pétrole, le polystyrène ou les copolymères styrène/butadiène.

Pour effacer avec une telle solution d'effaceur de l'écriture tracée à l'encre du type colorant incolore/révélateur, on peut appliquer la solution d'effaceur sur l'écriture 20 avec un pinceau, etc. En variante, on utilise un récipient pour instrument à écrire du type à feutre, tel que stylo muni d'une mèche en feutre, qu'on remplit de la solution d'effaceur à utiliser.

Suivant un procédé simplifiant l'utilisation, on 25 met la solution d'effaceur sous microcapsules, on combine les microcapsules résultantes avec un agent solidifiant, et l'on utilise le solide résultant à la manière d'une gomme. La mise sous microcapsules de la solution d'effaceur peut être opérée par l'une quelconque des méthodes courantes telles que celles 30 de coacervation, de polymérisation in situ et de séchage au sein du liquide. Quand les capsules ont une granulométrie de 100 à 1000 μ et une épaisseur de membrane de 3 à 40 μ , elles sont faciles à rompre par léger frottement, ce qui permet d'appliquer efficacement la solution d'effaceur et de lui 35 conférer une excellente stabilité au cours du temps. Des exemples d'agents solidifiants précités pour combinaison aux capsules sont des agents solidifiants finement divisés tels

que gypse calciné, solutions de résine et cires telles que pastels et crayons pastels. Lors de la solidification de la capsule, on peut ajouter une charge telle que carbonate de calcium, talc ou argile ou des additifs tels que lubrifiant, 5 cire et huile afin d'ajuster le pouvoir couvrant et la concentration en solides.

Quand la solution d'effaceur est utilisée sous forme de liquide et appliquée sur de l'écriture sur papier, il peut y avoir pour inconvénient que la solution d'effaceur 10 s'infiltrer dans le verso du papier, effaçant ainsi l'écriture tracée sur ce verso sans effacer celle présente sur le recto. Pour supprimer cet inconvénient, il est indiqué d'ajuster la viscosité de la solution d'effaceur de façon qu'elle soit de 10 à 200 cP à 25°C.

15 En vue d'ajuster la viscosité de la solution d'effaceur, on peut ajuster la quantité de désensibilisateur non volatil à ajouter, on utilise un désensibilisateur à poids moléculaire élevé (de préférence de 1000 ou plus) à effet désensibilisateur relativement faible, mais exerçant un effet 20 épaississant, conjointement avec un désensibilisateur à faible poids moléculaire et à effet désensibilisateur accusé. Toutefois, une méthode préférée réside dans l'addition d'un composé organique à haut poids moléculaire tel qu'hydroxypropylcellulose, polyvinyl-butaryl, polyvinylpyrrolidone à 25 haut poids moléculaire, acéto-butyrate de cellulose ou copolymère éthylène/acétate de vinyle. Eventuellement, on peut avoir recours à un épaississant tel qu'huile de ricin hydrogénée, dibenzylidènesorbitol ou savon métallique.

Lorsque des traces de marques à l'encre effacées 30 sont exposées à la lumière solaire pendant un long temps après l'effacement d'écriture tracée à l'encre opéré à l'aide de la solution d'effaceur ci-dessus, particulièrement quand c'est une résine phénolique du type novolaque qui sert de révélateur dans l'encre, l'écriture a tendance à se recolorer 35 légèrement en brun jaunâtre. Pour éviter ce phénomène, il est souhaitable d'ajouter un absorbeur de lumière ultraviolette à la solution d'effaceur et de le dissoudre dans celle-ci. Les

absorbeurs de lumière ultraviolette convenant à cette fin sont ceux qui sont eux-mêmes incolores ou de couleur claire, qui ne subissent pratiquement pas de réaction de développement de couleur avec un colorant incolore mélangé avec l'encre et qui puissent se dissoudre dans la solution d'effaceur. On peut utiliser l'un quelconque de ces corps, sans limitation. A titre d'exemples de tels absorbeurs de lumière ultraviolette, on peut citer la 2-hydroxy-4-octyloxybenzophénone, le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone, la 2-hydroxy-4-hydroxybenzyl-
10 benzophénone, la 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butyl-phényl)-benzophénone, la 5-chlorobenzophénone, le 2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-méthylphényl)5-chlorobenzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole, le 4-tert-butylphényl salicylate, le p-octylphényl salicylate, l'octo-
15 xyphényl salicylate, le 2,2'-thiobis(4-tertoctylphénolate de nickel, le p-toluènesulfonate de nickel et l'octylbenzène-sulfonate de nickel. Ces absorbeurs de lumière ultraviolette peuvent servir soit isolément, soit en mélange avec un ou plusieurs autres des absorbeurs de lumière ultraviolette
20 sus-énumérés. L'absorbeur de lumière ultraviolette est utilisé de préférence à raison de 0,2 à 5% en poids rapporté à la quantité de solution d'effaceur.

Lorsqu'on efface de l'écriture tracée à l'encre sur du papier à l'aide de la solution d'effaceur ci-dessus, il arrive dans certains cas que le papier devienne excessivement
25 translucide ou même transparent parce qu'un désensibilisateur non volatil présent dans l'effaceur demeure sur le papier. Dans un tel cas, des traces de marques à l'encre effacées semblent légèrement noircies ou ressortent en blanc à la
30 reproduction diazoïque, attendu que la transparence du papier est accrue. Pour supprimer un tel inconvénient, il est souhaitable d'ajouter à la solution d'effaceur un aviveur fluorescent. On peut utiliser comme aviveur fluorescent toute matière elle-même incolore ou de couleur claire susceptible
35 de dissolution dans la solution d'effaceur. A titre d'exemples de tels aviveurs fluorescents, on peut citer ceux de naphthalimide tels que MIKAWHITE ACR concentré, MIKAWHITE AT

concentré, MIKAWHITE ATN concentré et MIKAWHITE BTN concentré (Produits de la Nippon Kayaku K.K.); ceux de pyrazoline tels que KAYCOLL C (produit de la Nisso Kako K.K.); ceux de stilbène : MIKEPHOL TB concentré, MIKEPHOL TA et MIKEPHOL TA 5 concentré (produits de la Misui Toatsu Kagaku K.K.); ceux de coumarine tels que KAYCOLL E (produit de la Nisso Kako K.K.) et WHITEFLUOR B (produit de la Sumitomo Kagaku K.K.); et ceux de bisoxasole tels que WHITEX SNK, WHITEX SNP et SHITEX NKR (produits de la Sumitomo Kagaku K.K.). L'aviveur fluorescent 10 est utilisé à raison de 0,001 à 2% en poids rapporté à la quantité de solution d'effaceur.

Lorsqu'on ne parvient pas à un bon équilibre entre l'effet blanchissant (qui empêche les traces de marques d'encre effacées de devenir noires) à l'effet s'opposant à la 15 copie en blanc lors de la reproduction diazoïque, il est préférable d'utiliser deux ou plusieurs aviveurs fluorescents en combinaison.

Le mode pratique d'utilisation de l'encre du type système colorant incolore/révéléateur et de l'effaceur associé 20 est le suivant. L'encre peut être utilisée au moyen d'instruments à écrire courants tels que stylos à feutre et à bille. La figure 1 représente un instrument à écrire 1 à structure de type feutre selon la présente invention. Dans un barillet 2 est prévu un réservoir d'encre 3. De l'encre arrive à 25 travers une mèche en feutre ou fibreuse 4 à un bec à écrire 5 prévu à la pointe du barillet. On obtient le bec à écrire en faisant dépasser la mèche 4 à la pointe du barillet 2. On voit en 6 un capuchon détachable du barillet 2.

La figure 2a représente un instrument à écrire à 30 structure du type bille selon la présente invention. Dans un barillet 12 est prévu un réservoir d'encre 13. A la pointe du réservoir d'encre est prévue une douille 14a traversée par un trou 14 formant passage d'encre. Une bille 15 formant le bec à écrire tourillonne dans la douille 14a dont elle dépasse 35 partiellement. En 16, on voit un capuchon détachable du barillet 12. Le fond du capuchon est garni d'un élastomère spongieux 17, comme représenté sur la figure 2a. La surface

exposée de la couche d'élastomère 17 est recouverte d'une pellicule de résine synthétique 18. Quand le capuchon 16 est enfilé sur la partie de bec à écrire du barillet, la bille de ce bec est retenue de manière à être enfermée, à travers 5 la pellicule 18, dans la couche d'élastomère 17 comme représenté sur la figure 2b. Du fait que la bille ou bec à écrire est retenue de cette manière, sa surface exposée est recouverte par la pellicule 18 de sorte que l'encre ne peut s'évaporer de sa surface exposée, laquelle demeure par 10 conséquent toujours mouillée d'encre. Ainsi, lorsqu'on retire le capuchon 16 et que l'on commence à écrire, le tracé n'est pas initialement defectueux du fait d'une arrivée d'encre insuffisante.

On peut utiliser la solution d'effaceur associée à 15 l'encre non seulement par badigeonnage au pinceau ou analogue sur l'écriture tracée, mais aussi en remplissant de cette solution un récipient pour instrument à écrire du type feutre, comme représenté sur la figure 3. La figure 3 représente un instrument à effacer 21. Dans un barillet 22 est prévu un 20 réservoir de solution à effacer 23. Cette solution parvient, à travers un organe de canalisation poreux 24 en feutre ou en résine fibreuse ou poreuse, à la pointe du barillet. La pièce 25 d'application de solution à effacer est obtenue en faisant dépasser l'organe de canalisation poreux à la pointe du 25 barillet 22. On voit en 26 un capuchon détachable du barillet 22.

Dans les réalisations ci-dessus, l'instrument à écrire et celui d'effacement sont réalisés sous forme de barillets séparés. Toutefois, on peut incorporer tant un 30 instrument à écrire à plume qu'un instrument à effacer à un même barillet, comme illustré par la figure 4. Sur la figure 4, un même barillet 32 est divisé en deux compartiments par une cloison 33. Dans un des compartiments du barillet 32 est prévu un réservoir d'encre 3. Dans l'autre compartiment du 35 barillet 32 est prévu un réservoir de solution à effacer 23. Par ailleurs, les structures sont semblables à celles de l'instrument à écrire à feutre selon la figure 1 et de

l'instrument à effacer selon la figure 3. Les pièces correspondantes portent, sur la figure 4, les mêmes références numériques que sur les figures 1 et 3.

La figure 5 représente une réalisation dans laquelle l'instrument à écrire à bille 11 selon la figure 2a et l'instrument à effacer 21 selon la figure 3 sont incorporés à un même barillet 32.

Comme indiqué plus haut, la solution à effacer selon la présente invention est sous microcapsules, lesquelles sont maintenues réunies au moyen d'un agent solidifiant et peuvent ensuite être utilisées, sous forme d'article moulé solide, comme une gomme. La figure 6 représente un effaceur 40 sous forme d'article moulé solide. Cet effaceur solide 40 présente une structure dans laquelle des microcapsules 41, renfermant la solution à effacer en tant que matière formant noyau, sont uniformément dispersées dans une matrice d'agent solidifiant 42. Cet effaceur solide 40 a l'aspect d'une gomme courante et est de préférence logé dans un étui en plastique 43 muni d'un capuchon détachable 44.

Lorsqu'on utilise l'effaceur sous forme d'article moulé solide 40, on peut le fixer au moyen d'un raccord 50 à l'extrémité arrière du barillet 2' de l'instrument à écrire du type à feutre 1 comme représenté sur la figure 7. On peut aussi fixer cet effaceur solide 40, au moyen du raccord 50, sur l'extrémité arrière du barillet 12' de l'instrument à écrire du type à bille 11 comme représenté sur la figure 8. Les autres composants représentés sur les figures 7 et 8 sont les mêmes que sur les figures 1 et 2a. Ils sont désignés par les mêmes références numériques que sur les figures 1 et 2a et l'on s'abstiendra de les décrire à nouveau.

La présente invention est illustrée par les exemples et exemples comparés ci-dessous. Les proportions sont indiquées dans les exemples et exemples comparés en parties en poids.

35

Exemple 1

Préparation d'encre :

- résine novolaque p-octylphénolique (révélateur) 20 parties

- p-nonylphénol (révélateur)	30	"
- lactone de violet cristallisé (colorant incolore)	15	"
- décaline (solvant)	25	"

5 On dissout le mélange ci-dessus en le chauffant à 100°C pendant une heure, et on le filtre pour éliminer les petites quantités de corps insolubles en vue d'obtenir une encre de couleur bleue. On remplit de cette encre un stylo à bille (de type E selon la norme industrielle japonaise (NIJ) 10 6-6039-1980 pour caractères minces). On trace un trait sur du papier (papier à écrire A selon la NIJ P-3201) avec le stylo à bille ci-dessus. Le trait se trace uniment avec cette encre comme avec l'encre pour stylo à bille usuelle, et l'on obtient un trait bleu net. On laisse le trait séjourner 10 jours 15 à 50°C et l'on constate qu'il est bon teint et ne se décolore pas.

On efface complètement ce trait en le frottant doucement avec du papier imbibé d'une solution à 30% d'adipate de dioctyle (effaceur) dans de l'acétone. Même après séjour 20 du papier à 50°C pendant 10 jours, le trait effacé ne réapparaît pas. L'effaceur s'avère donc assurer un effacement stable.

Exemple 2

Préparation de l'encre :

25 - 2,2'-méthylènebis-p-chlorophénol (révélateur)	3 parties
- 2-méthyl-4-nonylphénol (révélateur)	5 "
- 2-anilino-3-méthyl-6-pyrrolidinofluoranne (colorant incolore)	2 parties
- tétrachloréthylène (solvant)	6 "
30 - alcool benzylique (solvant)	2 "

On dissout le mélange ci-dessus en le portant à 100°C pendant une heure, et on le filtre pour éliminer les petites quantités de corps insolubles afin d'obtenir une encre de couleur noire. On remplit de cette encre une pièce 35 de stylo à feutre huileux (MM50, produit de la Pentel K.K.). On trace un trait sur du papier (papier à écrire A) avec le stylo ci-dessus, et l'on obtient un trait noir net. On laisse

ce trait séjourner à 10°C pendant 10 jours, et l'on constate qu'il est bon teint et ne se décolore pas.

Préparation de l'effaceur :

- diphényl-phtalate (désensibilisateur) 15 parties
- 5 - résine de polyester (désensibilisateur) (VYLON 200, produit de la Toyo Boseki K.K.) 5 "
- toluène (solvant) 80 "

On mélange ensuite les composants ci-dessus et on les dissout en les agitant à 50°C pendant une heure pour 10 obtenir une solution d'effaceur. On remplit de cette solution d'effaceur une pièce de stylo à feutre huileux (F50, produit de la Pentel K.K.) pour obtenir un instrument à effacer. Lorsqu'on frotte trois ou quatre fois avec cet instrument à effacer le trait tracé avec l'encre noire ci-dessus, on 15 efface complètement ce trait. Une minute après l'effacement, on tente de récrire avec l'encre noire ci-dessus sur la surface effacée et l'on trace un trait noir net. Le trait retracé ne se décolore pas au bout de 10 jours. Le trait effacé ne réapparaît pas.

20

Exemple 3

Préparation d'encre :

- Résine phénolique de type novolaque (TAMANOL PA, produit de l'Arakawa Kagaku K.K.) (révélateur) 30 parties
- 25 - colorant de fluoranne incolore (BK-14, produit de la Yamada Kagaku Kogyo K.K.) 20 "
- alcool benzylique (solvant) 20 "
- éther monophénylique d'éthylène-glycol (solvant) 30 "

30 On dissout le mélange ci-dessus en le portant à 100°C pendant une heure, et l'on filtre pour éliminer les petites quantités de corps insolubles afin d'obtenir une encore selon la présente invention de couleur noire.

On remplit de cette encre un stylo bille (type E 35 pour caractères minces). On trace avec ce stylo un trait sur du papier (papier à écrire A). On examine l'écriture sitôt tracée. On la laisse ensuite séjourner à 50°C pendant 7

jours, et l'on examine aussi la modification qu'elle subit au cours du temps. Les résultats sont portés dans le tableau 1.

Préparation de l'effaceur :

- copolymère N-vinyl pyrrolidone/acétate de
5 vinyle (désensibilisateur) 7,5 parties
 - éthanol (solvant) 89,5 "
 - polyvinylpyrrolidone à haut poids moléculaire
(à poids moléculaire moyen de 360 000)
(modificateur de viscosité) 3 "
- 10 On dissout les composants ci-dessus en agitant pour préparer une solution d'effaceur. On remplit de cette solution d'effaceur une pièce du stylo à feutre huileux (M-10, produit de la Pentel K.K.). On frotte un peu avec cet effaceur l'écriture sus-citée tracée à l'encre noire ci-dessus, 15 et l'on constate qu'elle est nettement effacée.

Exemple comparé 1

Préparation d'encre :

- bisphénol F (révélateur) 30 parties
- colorant de fluoranne incolore (BK-14) 20 "
- 20 - alcool benzylique (solvant) 20 "
- éther monophénylique d'éthylène-glycol
(solvant) 30 "

On prépare de l'encre de la même manière que dans l'exemple 3 sauf qu'on utilise comme révélateur le bisphénol 25 F au lieu de la résine phénolique de type novolaque de l'exemple 3. On examine l'écriture sitôt tracée et sa modification au cours du temps. Les résultats sont portés dans le tableau 1.

Exemple comparé 2

30 Préparation d'encre :

- Résine phénolique du type novolaque (TAMANOL PA)
(révélateur) 30 parties
- colorant de fluoranne incolore (BK-14) 20 "
- éther monobutylique de diéthylène-glycol
35 (solvant) 30 "

On prépare de l'encre de la même manière que dans l'exemple 3 sauf qu'on utilise comme solvant l'éther monobu-

tylique de diéthylène-glycol au lieu de l'alcool benzylique et de l'éther monophénylique d'éthylène-glycol de l'exemple 3. On examine l'écriture sitôt tracée ainsi que sa modification au cours du temps. Les résultats sont portés dans le 5 tableau 1.

Tableau 1

	Ecriture sitôt tracée	Après séjour de 7 jours à 50°C
10 Exemple 3	trait noir net	presque inchangé
Exemple comparé 1	trait noir net	décoloré à 90%*
Exemple comparé 2	presque incolore	environ trait noir

15

* Note : calcul basé sur la mesure de la valeur Y (réflectance) au moyen de l'appareil de mesure de différence de couleur de Hunter. Par exemple, à supposer que la valeur Y du papier soit de 70%, celle de l'écriture sitôt tracée est 20 de 56% et la différence entre les deux est de 14%. Lorsqu'au bout d'un certain temps la valeur Y de l'écriture devient de 63% et que la différence entre les valeurs Y du papier et de l'écriture devient de 7%, on dit qu'il y a décoloration à 50%. Pareillement, quand la valeur Y de l'écriture devient de 25 70% et que la différence entre les valeurs Y du papier et de l'écriture devient nulle, on dit qu'il y a décoloration à 100%.

Comme on le voit d'après le tableau 1, on peut tracer un trait net avec l'encre de l'exemple 3 selon la 30 présente invention aussi bien qu'avec une encre huileuse pour stylo à bille. Le trait tracé ne se décolore pas lors de l'essai rigoureux de séjour à 50°C pendant 7 jours. Cette encre convient donc comme encre pouvant donner une écriture bon teint. D'autre part, il n'y a pas de différence, lors de 35 l'écriture, entre les résultats de l'exemple comparé 1 et de l'exemple 3, mais l'écriture de l'exemple comparé a tendance à se décolorer au cours du temps. De ces faits, il découle nettement qu'une encre comportant comme révélateur la résine

phénolique de type novolaque donne une couleur stable, c'est-à-dire une écriture de couleur plus résistante que l'encre comportant du bisphénol A seul comme révélateur. L'écriture de l'exemple comparé 2 est presque incolore lors de l'écriture et illisible. Ce résultat est dû, croit-on, à ce qu'une réaction de développement de couleur entre le révélateur et le colorant incolore est inhibée parce qu'on utilise comme solvant un composé polaire à effet désensibilisateur accusé. Après l'évaporation du solvant, l'écriture devient foncée et l'on ne note guère sa décoloration au cours du temps, parce qu'on utilise comme révélateur la résistance phénolique de type novolaque.

Exemple 4

Préparation d'encre :

15 - résine phénolique de type novolaque (TAMANOL)		
(révélateur)	30 parties	
- colorant de fluoranne incolore (PSD 150, produit de la Nisso Kako K.K.)	25	"
- alcool -phényléthylque (solvant)	43	"
20 - acide oléique (lubrifiant)	2	"

On dissout le mélange ci-dessus en le portant à 100°C pendant une heure et l'on filtre pour éliminer les petites quantités de corps isolubles afin d'obtenir une encre selon la présente invention de couleur noire.

On applique cette encre sur du papier (papier à écrire A) par méthode d'application au couteau pour préparer un échantillon. On détermine le degré de décoloration subi par cet échantillon après essai de 5 heures au moyen d'un décolorimètre et après séjour de 7 jours à 50°C ainsi que les modifications de couleur après 10 heures d'immersion dans l'eau. Les résultats sont portés dans le tableau 2.

Exemple comparé 3

Préparation d'encre :

- nonylphénol (révélateur)	30 parties	
35 - colorant de fluoranne incolore (PSD 150)	25	"
- alcool B-phényléthylque	43	"
- acide oléique (lubrifiant)	2	"

- On procède comme dans l'exemple 4 sauf qu'on utilise comme révélateur du nonylphénol au lieu de la résine phénolique du type novolaque de l'exemple 4. On détermine le degré de décoloration subi par un échantillon après essai de 5 heures à l'aide d'un décolorimètre et après séjour de 7 jours à 50°C, ainsi que les changements de couleur après 10 heures d'immersion dans l'eau. On soumet simultanément à l'essai l'encre de l'exemple comparé 1 et de l'encre huileuse pour stylo à bille du commerce (produit de la corporation A).
- 10 Les résultats sont portés dans le tableau 2.

(TABLEAU 2 page suivante)

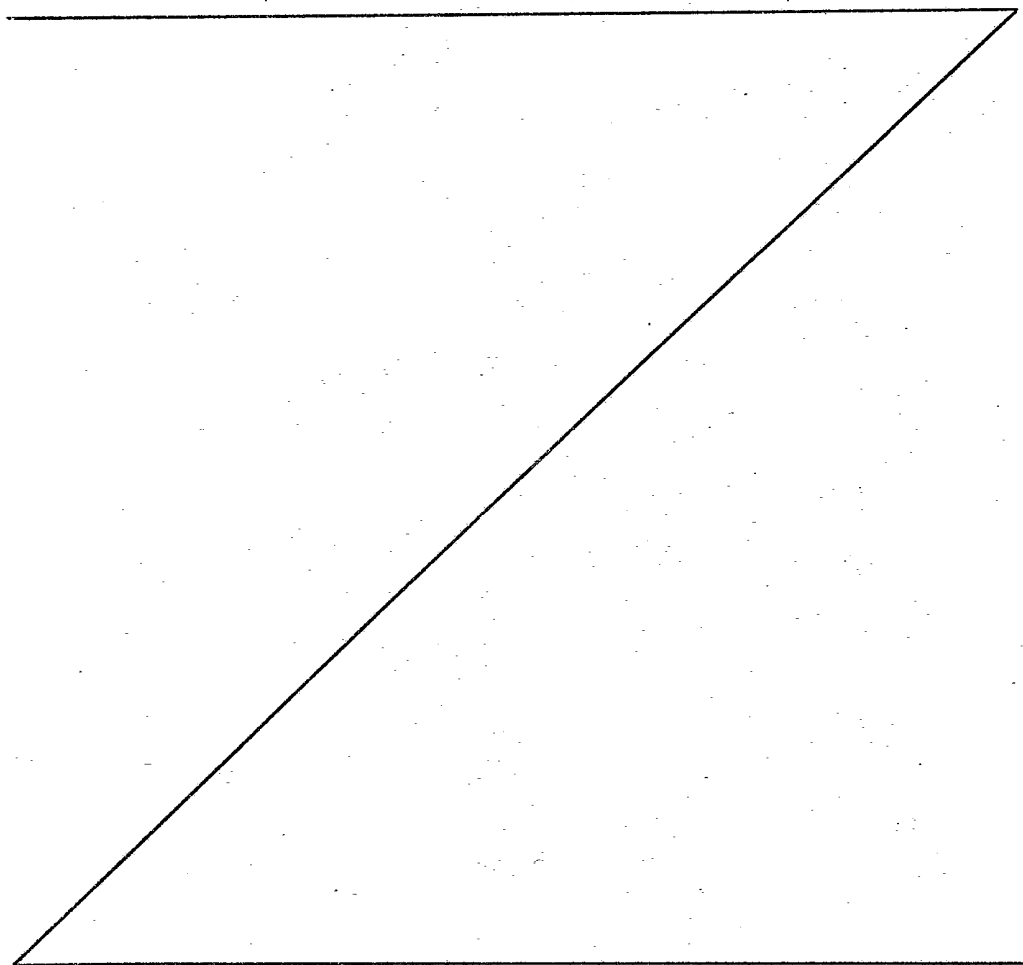


TABLEAU 2

	Degré de décoloration après essai de 5 h mesuré au décolorimètre NBS*	Degré de décoloration après séjour de 7 jours à 50°C, NBS*	Changement de couleur après 10 h d'immer- sion dans l'eau
Exemple 4	2,1	0,1	Pas de changement
Exemple compara- tif 1	40,1	42,1	Forte décoloration
Exemple compara- tif 2	60,3	58,5	Forte décoloration
Encre huileuse du commerce pour stylo à bille	3,2	0,09	Contours un peu brouillés

*) NBS = National Bureau of Standards (?)

Comme le montre le tableau 2, le degré de décoloration subi par l'encre de l'exemple 4 selon la présente invention est comparable à celui de l'encre huileuse du commerce pour stylo à bille. A l'essai de changements de couleur après 5 10 heures d'immersion dans l'eau, la couleur de l'encre de l'exemple 4 résiste mieux que celle de l'encre huileuse du commerce pour stylo à bille. Les encres des exemples comparés 1 et 3, dans lesquels on utilise comme révélateur du bisphénol F seul ou du p-nonylphénol seul, sont susceptibles de 10 décoloration et ne permettent pas d'obtenir une écriture bon teint.

On a soumis les écritures tracées avec les encres préparées selon l'exemple 4 et les exemples comparés 1 à 3 à un nombre limité de frottements avec l'effaceur préparé dans 15 l'exemple 3. Chacune de ces écritures se prête à l'effacement.

Exemple 5

Préparation d'encre :

- p-nonylphénol (révélateur) 3 parties
- lactone de violet cristallisé (colorant incolore) 1,5 "
- 20 - cyclohexylbenzène (solvant) 2,5 "
- résine phénolique de type novolaque
(HITANOL # 1501, produit de la Hatchi Kasei K.K.) (révélateur et modificateur de viscosité) 2 "

25 On a mélangé ensemble les composants ci-dessus et agité à 100°C pendant 30 minutes pour préparer une encre bleue.

On a rempli de cette encre un stylo à bille (de type NIJ S 6039-1980 E pour caractères moyens) pour confectionner un 30 instrument à écrire dont l'écriture se prête à l'effacement par l'effaceur selon la présente invention.

Préparation d'effaceur :

- 4,4'-méthylènebis(acétanilide) (point de fusion 236°C) (désensibilisateur) 2 g
- 35 - méthanol (solvant) 4 g
- éthanol (solvant) 4 g

On a mélangé ensemble les composants ci-dessus et

agit   à 50  C pendant une heure pour préparer une solution d'effaceur selon la présente invention. On a rempli de cette solution d'effaceur une pièce de stylo à feutre huileux (MM50) pour confectionner un instrument à effacer. On a
 5 frotté doucement un nombre limité de fois avec cet instrument l'écriture tracée avec le stylo à bille ci-dessus. L'écriture s'est trouvée complètement effacée. 20 secondes après l'effacement, on a tenté de récrire sur la surface effacée avec le même stylo à bille et l'on a obtenu une écriture nette qui
 10 n'a pas disparu au cours du temps.

A titre comparatif, on a préparé une solution d'effaceur en procédant comme ci-dessus sauf qu'on a substitué de la triéthanolamine au 4,4'-méthylènebis(acétanilide). On frotte doucement un nombre limité de fois l'écriture tracée à
 15 l'aide du stylo à bille ci-dessus avec cette solution à effacer. L'écriture se trouve complètement effacée. Toutefois, lorsqu'on tente de récrire avec le même stylo à bille sur la surface effacée une minute, cinq minutes, une heure et un jour après l'effacement, l'écriture s'efface instantanément dans
 20 chaque cas.

Exemple 6

Préparation d'effaceur :

- acétate de polyvinyle (GOSENYL E50Z2, produit de la Nippon Gosei K.K.) (désensibilisateur) 3 g
- 25 - résine de cétone (HILAC 110H, produit de la Hitachi Kasei K.K.) (désensibilisateur) 1 g
- acétate d'éthyle (solvant) 5 g
- méthanol (solvant) 5 g

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on
 30 les dissout par chauffage pour préparer une solution d'effaceur selon la présente invention. On remplit de cette solution à effacer une pièce de stylo à feutre huileux (MM50) pour confectionner un instrument à effacer. On frotte doucement un nombre limité de fois, avec cet instrument à
 35 effacer, l'écriture tracée avec le stylo à bille obtenu dans l'exemple 5. L'écriture s'efface complètement. 30 secondes après l'effacement on tente de récrire sur la surface effacée

avec le même stylo à bille. L'écriture nette obtenue ne s'efface pas au cours du temps.

Exemple 7

Préparation d'effaceur :

- 5 - résine de cétone (HILAC 111, point de ramollissement :
100°C, produit de la Hitachi Kasei K.K.)
(désensibilisateur) 5 g
- toluène (solvant) 25 g

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on
10 les dissout par chauffage pour préparer une solution d'effaceur selon la présente invention. On met 9 g de cette solution d'effaceur en émulsion dans 30 g d'une solution aqueuse à 10% de gélatine et l'on ajoute 30 g d'une solution aqueuse à 10% de gomme arabique. On agite le mélange à grande vitesse
15 pour l'émulsifier. On ajoute ensuite 140 ml d'eau tiède à 40°C et l'on agite le mélange à vitesse moyenne. On lui ajoute goutte à goutte de l'acide acétique à 10% pour ajuster le pH à 4,1. On maintient cette dispersion à 40°C pendant deux heures, puis on la ramène lentement à 5°C. On lui ajoute
20 ensuite 0,5 ml de glutaraldéhyde, puis on laisse le mélange reposer une nuit, on décante, on lave à l'eau tiède et l'on sèche à l'air pour obtenir 10,5 g de microcapsules ayant une granulométrie de 10 à 50 μ et renfermant ladite solution d'effaceur en tant que matière formant noyau.

25 On solidifie les microcapsules de la manière suivante.

- | | |
|----------------------------|--------------|
| - microcapsules | 10,5 parties |
| - cire de paraffine (54°C) | 2,0 " |
| - distéaryl-cétone | 6,0 " |
| 30 - cire microcristalline | 1,0 " |
| - huile durcie | 1,5 " |
| - talc | 3,0 " |

On mélange ensemble les composants ci-dessus. On fait fondre le mélange en le chauffant, on l'agite doucement,
35 on le coule dans un moule en forme de crayon et l'on refroidit pour solidifier. On démoule ensuite l'article façonné pour obtenir un effaceur sous forme solide. On frotte 7 ou 8

fois avec cet effaceur de l'écriture tracée avec le stylo à bille obtenu dans l'exemple 5 et l'on constate que l'écriture s'efface complètement. 30 secondes après l'effacement, on tente de récrire sur la surface effacée avec le même stylo à 5 bille et l'on obtient une écriture nette. Cette écriture ne s'efface pas au cours du temps. En outre, l'écriture précédemment effacée ne réapparaît pas.

Exemple 8

On procède à nouveau comme dans l'exemple 7 sauf 10 que, lors de la mise sous microcapsules de la solution d'effaceur de l'exemple 7, on opère l'émulsification sous agitation très douce. On obtient 10,5 g de microcapsules ayant une granulométrie de 150 à 300 μ et une épaisseur de membrane de 10 à 15 μ et renfermant la solution d'effaceur en 15 tant que matière formant noyau.

On prépare ensuite un effaceur solide à partir des microcapsules ci-dessus en procédant comme dans l'exemple 7. On frotte 3 à 4 fois avec cet effaceur de l'écriture tracée avec le stylo à bille obtenu dans l'exemple 5 et l'on constate qu'elle s'efface complètement. On tente de récrire avec 20 le même stylo à bille sur la surface effacée 30 secondes après l'effacement. L'écriture nette obtenue ne s'efface pas avec le temps. En outre, l'écriture que l'on a effacée ne réapparaît pas.

Exemple 9

Préparation d'effaceur :

- copolymère N-vinylpyrrolidone/acétate de
vinyle (3:7) (désensibilisateur) 7,5 parties
- éthanol (solvant) 87,5 "
- 30 - polyvinyl-pyrrolidone à haut poids moléculaire
(poids moléculaire moyen = 360 000)
(modificateur de viscosité) 0 à 8 "

On mélange ensemble les composants ci-dessus et l'on agite à 50°C pendant une heure pour préparer des effa- 35 ceurs d'encre ayant des viscosités différentes. On remplit une pièce de stylo à feutre huileux de chacun des effaceurs d'encre ci-dessus pour obtenir des instruments effaceurs. On

essaie comme suit l'efficacité d'effacement. On frotte un nombre limité de fois avec l'effaceur l'écriture tracée au stylo à bille (à encre bleue) obtenu dans l'exemple 5. On tente d'écrire avec le même stylo à bille sur les deux côtés d'un bloc-notes du commerce (utilisant du papier ministre filigrané). On détermine la possibilité d'effacement d'écriture sur le verso après effacement d'écriture tracée sur le recto. Les résultats sont portés dans le tableau 3.

Tableau 3

Quantité de poly-vinyl-pyrrolidone à haut poids moléculaire (parties)	Viscosité de ** l'effaceur (cp)	Efficacité d'effacement	Possibilité d'effacement sur le verso
0	8,5	excellente	oui
0,5	10	excellente	presque nulle *
2	22	excellente	nulle
3	38	excellente	"
5	80	excellente	"
7,5	200	bonne	"
8	235	pas bonne	"

Note : * L'écriture est légèrement brouillée.

** On mesure la viscosité à l'aide d'un viscosimètre de type EL (produit de la Tokyo Keiki K.K.) avec une vitesse de rotor de 10 tr/m, à 25°C.

On voit d'après les résultats ci-dessus que si la viscosité de l'effaceur est comprise entre 10 et 200 cP, on peut effacer efficacement l'écriture tracée au recto en évitant l'effacement de celle portée au verso.

Des traces de marques d'encre effacées ne réapparaissent pas, même au bout d'une semaine. On tente de réécrire sur la surface effacée, avec le même stylo à bille contenant de l'encre bleue, 90 secondes après l'effacement. On obtient une écriture nette. La partie réécrite ne pâlit pas même au bout d'une semaine.

Exemple 10

Préparation d'effaceur :

- Copolymère N-vinylpyrrolidone/acétate de vinyle
(3:7) (désensibilisateur) 15 parties
- 5 - éthanol (solvant) 85 "

On mélange ensemble les composants ci-dessus et l'on agite à 50°C pendant une heure pour préparer un effaceur d'encre. Attendu que la quantité de désensibilisateur présente dans cette solution est plus grande que celle prévue dans l'exemple 9, la solution a une viscosité de 22 cP à 25°C sans aucune addition de modificateur de viscosité.

On frotte doucement sur de l'écriture tracée recto verso sur un bloc-notes avec le stylo à bille (à encre bleue) obtenu dans l'exemple 5, un pinceau de manucure enduit d'une légère quantité de l'effaceur ci-dessus. L'écriture s'efface complètement. On tente de récrire avec le même stylo à bille à encre bleue, 2 minutes après l'effacement. On obtient une écriture nette. L'écriture tracée sur le verso du bloc-notes est légèrement brouillée à certains endroits, mais non effacée.

Exemple 11

Préparation d'effaceur :

- phtalate de diphenyle (désensibilisateur) 20 parties
- résine de polyester saturée
- 25 (VYLON-200, produit de la Toyo Boseki K.K.)
- (désensibilisateur à haut poids 10 "
- moléculaire)
- toluène (solvant) 70 "

On mélange ensemble les composants ci-dessus et l'on agite à 70°C pendant une heure pour préparer un effaceur d'encre ayant une viscosité de 35,4 cP à 25°C. On remplit une pièce de stylo à feutre huileux (M-10) de cet effaceur pour obtenir un instrument à effacer. On frotte un nombre limité de fois avec cet effaceur de l'écriture tracée recto verso sur un bloc-notes avec le stylo à bille à encre bleue obtenu dans l'exemple 5. L'écriture s'efface complètement. On tente de

récrire sur les traces effacées avec le même stylo à bille à encre bleue une minute après effacement. On obtient une écriture nette. L'écriture portée au verso du bloc-notes est légèrement brouillée en certains endroits, mais non effacée.

5

Exemple 12

Préparation d'encre :

	- résine novolaque p-crésol (révélateur)	30 parties
	- 4,4'-méthylènebisphénol (révélateur)	10 "
	- 2-anilino-3-méthyl-6-pyridinofluoranne	
10	(colorant incolore)	10 "
	- alcool benzylique (solvant)	30 "
	- méthylnaphtalène (solvant)	10 "

On mélange ensemble les composants ci-dessus. On dissout le mélange en le portant à 100°C pendant une heure et l'on filtre pour éliminer les faibles quantités de corps insolubles afin d'obtenir une encre de couleur noire. On remplit de cette encre un stylo à bille (de type E pour caractères minces). On trace un trait sur du papier (papier à écrire A) avec ce stylo à bille. Le trait se trace uniment avec cette encre comme avec l'encre pour stylo à bille classique. On obtient un trait noir net. On laisse séjourner trois mois le trait tracé et l'on constate qu'il tient sans se décolorer.

Préparation d'effaceur :

25	- résine d'éthylèneurée-formaldéhyde (désensibilisateur)	10 parties
	- acétate d'isobutyle (solvant)	85 "
	- acéto-butyrates de cellulose (modificateur de viscosité)	5 "

30 On mélange ensemble les composants ci-dessus et l'on agite à 70°C pendant une heure pour préparer un effaceur d'encre ayant une viscosité de 57,5 cP à 25°C. On remplit de cet effaceur une pièce de stylo à feutre huileux (M-10) pour obtenir un instrument à effacer. On frotte un nombre limité de fois avec cet effaceur de l'écriture tracée recto verso sur un bloc -notes avec le stylo à bille à encre noire ci-dessus. On tente de récrire avec le même stylo à bille à

encre noire une minute après l'effacement. On obtient une écriture nette. L'écriture portée au verso du bloc-notes demeure inchangée.

Exemple 13

5 Préparation d'encre :

- Résine phénolique de type novolaque
(TAMANOL PA) (révélateur) 25 parties
- lactone de violet cristallisé (colorant incolore) 20 "
- alcool benzylique (solvant) 30 "
- 10 - éther monophénylique d'éthylène-glycol (solvant) 20 "
- 5-tert-butylsalicylate de zinc 5 "

On prépare un stylo à bille à encre bleue de la même manière que dans l'exemple 12 en utilisant les composants ci-dessus. On tente d'écrire sur du papier avec ce stylo à bille au moyen d'un appareil à dessiner (charge : 200 g, vitesse : 7 cm/sec, inclinaison : 70°). On soumet l'écriture résultante à un essai de 5 heures au décolorimètre, et l'on détermine le degré de décoloration. Les résultats sont portés dans le tableau 4.

20 Exemple comparé 4.

Préparation d'encre :

- résine phénolique du type novolaque (TAMANOL PA) 30 parties
- lactone de violet cristallisé 20 "
- alcool benzylique 30 "
- 25 - éther monophénylique d'éthylène-glycol 20 "

On prépare de l'encre bleue de composition ci-dessus de la même manière que dans l'exemple 13 sauf que le 5-tert-butylsalicylate de zinc ne figure pas dans la composition d'encre de l'exemple 13. On détermine le degré de décoloration de l'écriture de la même manière que dans l'exemple 13. Simultanément, on détermine le degré de décoloration subi par de l'écriture tracée avec un stylo à bille à encre bleue huileuse du commerce. Les résultats sont portés dans le tableau 4.

35 Exemple 14

Préparation d'encre :

- résine phénolique du type novolaque (TAMANOL PA)
(révélateur) 25 parties

- colorant de fluoranne incolore (BK-14) 20 "
- alcool benzylique 20 "
- éther monophénylique d'éthylène-glycol 30 "
- 3-méthyl-5-tert-butylsalicylate de zinc 5 "

5 On prépare un stylo à bille à encre noire de la même manière que dans l'exemple 13 en utilisant les composants ci-dessus. On détermine le degré de décoloration subi par l'écriture tracée avec ce stylo à bille à encre noire de la même manière que dans l'exemple 13. Les résultats sont
10 portés dans le tableau 4.

Exemple comparé 5

Préparation d'encre :

- résine phénolique de type novolaque (TAMANOL PA) 30 parties
- colorant de fluoranne incolore (BK-14) 20 "
- 15 - alcool benzylique 20 "
- éther monophénylique d'éthylène-glycol 30 "

On prépare de l'encre noire de composition ci-dessus de la même manière que dans l'exemple 14 sauf que le 3-méthyl-5-tert-butylsalicylate de zinc ne figure pas dans la composition d'encre de l'exemple 14. On détermine le degré de décoloration subi par l'écriture tracée de cette encre de la même manière que dans l'exemple 14. On détermine simultanément le degré de décoloration subi par l'écriture tracée avec un stylo à pointe bille à encre noire du commerce (produit de la
25 corporation B). Les résultats sont portés dans le tableau 4.

Tableau 4

	Degré de décoloration après 5 h d'essai au décolorimètre, NBS
30 Exemple 13 (encre bleue)	2,5
Exemple comparé 4 (encre bleue)	7,0
Stylo à bille à feutre huileux du commerce (encre bleue)	2,3
Exemple 14 (encre noire)	1,3
35 Exemple comparé 5 (encre noire)	2,4
Stylo à bille à feutre huileux du commerce (encre noire)	1,2

On voit d'après le tableau 4 que la résistance à la décoloration d'écriture à l'encre est améliorée par addition à l'encre d'un sel métallique d'acide carboxylique aromatique et devient à peu près comparable à celle d'écriture tracée avec un stylo à bille à feutre huileux du commerce.

L'écriture tracée avec les encres des exemples 13 et 14 et exemples comparés 4 et 5 s'efface avec l'effaceur d'encre préparé dans l'exemple 3.

Exemple 15

10	Préparation d'encre :		
	- résine phénolique de type novolaque (TAMANOL PA)		
	(révélateur)	25	parties
	- résine phénolique de type novolaque (TAMANOL		
	510, produit de l'Arakawa Kagaku K.K.)		
15	(révélateur)	5	"
	- colorant de fluoranne incolore (BK-14)	20	"
	- alcool benzylique	20	"
	- éther monophénylique d'éthylène-glycol	20	"
20	- trinonylphényl-phosphite	10	"

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on les dissout pour préparer une encre noire. On trace un trait de cette encre sur du papier. On laisse l'écriture résultante séjourner 7 jours à 50°C et l'on constate qu'elle demeure inchangée.

	Préparation d'effaceur :		
	- résine d'éthylèneurée-butyraldéhyde		
	(désensibilisateur)	10	parties
	- éthanol (solvant)	70	"
30	- dioxane (solvant)	18,5	"
	- polyvinylpyrrolidone à haut poids moléculaire		
	(poids moléculaire moyen de 360 000)		
	(modificateur de viscosité)	1,5	"

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on dissout pour obtenir une solution d'effaceur. On remplit de cette solution une pièce de stylo à feutre huileux (M-10) pour préparer un instrument à effacer. On frotte un nombre limité de fois l'écriture tracée à l'encre ci-dessus avec cet

instrument à effacer et elle s'efface nettement. On laisse le tracé effacé séjourner à 50°C pendant un mois, mais il ne se colore pas. En outre, l'écriture ne réapparaît pas.

Exemple comparé 6

5 Préparation d'encre :

- résine phénolique de type novolaque (TAMANOL PA) 25 parties
- résine phénolique de type novolaque
(TAMANOL 510) 5 "
- colorant de fluoranne incolore (BK-14) 20 "
- 10 - alcool benzylique 20 "
- éther monophénylique d'éthylène-glycol 30 "

On prépare de l'encre noire de composition ci-dessus de la même manière que dans l'exemple 15 sauf que le trionyl-phényl-phosphite ne figure pas dans la composition d'encre de
15 l'exemple 15. On laisse de l'écriture tracée de cette encre séjourner 7 jours à 50°C et l'on constate qu'elle demeure stable et sans aucun changement.

On efface cette écriture avec l'effaceur préparé dans l'exemple 15. On laisse le tracé effacé séjourner un mois à
20 50°C. On constate que l'écriture se recolore légèrement.

Exemple 16

Préparation de l'encre :

- résine phénolique de type novolaque (TAMANOL PA)
(révélateur) 30 parties
- 25 - colorant de fluoranne incolore (PSD150) 20 "
- alcool -phényléthylique (solvant) 45 "
- dicrésyl 2-éthylhexyl-phosphite 5 "

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on les dissout pour préparer une encre noire. On remplit de
30 cette encre un stylo à bille (de type E pour caractères minces). On tente d'écrire sur du papier avec ce stylo à bille. On obtient une écriture noire nette. On laisse cette écriture séjourner 7 jours à 50°C et l'on constate qu'elle demeure stable et sans aucun changement.

35 On efface cette écriture avec l'instrument à effacer préparé dans l'exemple 15. On laisse le tracé effacé séjour-

ner un mois à 50°C. On constate que le tracé effacé ne se colore pas.

Exemple comparé 7

Préparation d'encre :

- | | | |
|---|--|------------|
| 5 | - résine phénolique de type novolaque (TAMANOL PA) | |
| | (révélateur) | 30 parties |
| | - colorant de fluoranne incolore (PSD150) | 20 " |
| | - alcool -phényléthylrique (solvant) | 50 " |

On prépare de l'encre noire ayant la composition ci-dessus de la même manière que dans l'exemple 16 sauf que le dicrésyl 2-éthylhexyl-phosphite ne figure pas dans la composition de l'exemple 16. De l'écriture tracée de cette encre qu'on laisse séjourner 7 jours à 50°C s'avère stable et exempte de tout changement.

- 15 On efface cette écriture avec l'instrument à effacer préparé dans l'exemple 15. On laisse le tracé effacé séjourner un mois à 50°C. On constate que le tracé effacé se colore légèrement.

Exemple 17

20 Préparation d'encre :

- | | | |
|----|---|------------|
| | - résine phénolique du type novolaque (TAMANOL PA) | |
| | (révélateur) | 10 parties |
| | - résine phénolique du type novolaque | |
| | (précondensé p-crésol/formol) | 20 " |
| 25 | - colorant de fluoranne incolore (BK-14) | 15 " |
| | - lactone de violet cristallisé (colorant incolore) | 2 " |
| | - alcool benzylique (solvant) | 30 " |
| | - éther monophénylique d'éthylène-glycol (solvant) | 23 " |

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on les dissout pour préparer une encre noire. On remplit de cette encre un stylo à bille (de type E pour caractères minces) pour préparer un instrument à écrire.

Préparation d'effaceur :

- | | | |
|----|---|------------|
| | - résine d'éthylèneurée-butyraldéhyde | |
| 35 | (désensibilisateur) | 10 parties |
| | - éthanol (solvant) | 70 " |
| | - dioxane (solvant) | 16 " |
| | - salicylate d'octoxyphényle (absorbeur de lumière ultraviolette) | 4 " |

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on les dissout pour préparer une solution d'effaceur. On remplit de cette solution une pièce de stylo à feutre huileux (M-10) pour préparer un instrument à effacer. On frotte un nombre
 5 limité de fois l'écriture tracée de l'encre ci-dessus avec cet instrument à effacer et elle s'efface nettement. On soumet le tracé effacé à un essai de résistance à la lumière pendant 10 heures en utilisant un décolorimètre. On constate que l'écriture effacée ne réapparaît pas.

10 Exemple comparé 8

Préparation d'effaceur :

- résine d'éthylèneurée-butyraldéhyde	10 parties
- éthanol	70 "
- dioxane	20 "

15 On prépare une solution d'effaceur ayant la composition ci-dessus de la même manière que dans l'exemple 17 sauf que l'absorbeur de lumière ultraviolette ne figure pas dans la composition d'effaceur de l'exemple 17. On prépare un instrument à effacer du type à feutre.

20 On frotte avec cet instrument à effacer l'écriture tracée à l'encre noire préparée dans l'exemple 17, et elle s'efface nettement. On soumet le tracé effacé à un essai de résistance à la lumière de la même manière que dans l'exemple 17. On constate que l'écriture réapparaît avec une couleur
 25 jaune pâle.

Exemple 18

Préparation d'effaceur :

- copolymère N-vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (3:7) (désensibilisateur)	10 parties
30 - éthanol (solvant)	80 "
- méthylisobutylcétone (solvant)	8 "
- 2-(2'hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole (absorbeur de lumière ultraviolette)	2 "

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on
 35 les dissout pour préparer une solution d'effaceur. On remplit de cette solution d'effaceur une pièce de stylo à feutre huileux (M-10) pour préparer un instrument à effacer. On

frotte avec cet instrument à effacer l'écriture tracée à l'encre noire préparée dans l'exemple 17. L'écriture s'efface nettement. On soumet le tracé effacé à un essai de résistance à la lumière de la même manière que dans l'exemple 17. On

5 constate que l'écriture effacée ne réapparaît pas.

Exemple comparé 9

Préparation d'effaceur :

- Copolymère N-vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (3:7) 10 parties
- 10 - éthanol 80 "
- méthylisobutylcétone 10 "

On prépare une solution d'effaceur ayant la composition ci-dessus de la même manière que dans l'exemple 18 sauf que l'absorbéur de lumière ultraviolette ne figure pas

15 dans la composition d'effaceur de l'exemple 18. On prépare un instrument à effacer du type à feutre.

On frotte avec cet instrument à effacer de l'écriture tracée à l'encre noire préparée dans l'exemple 17. L'écriture s'efface nettement. On soumet le tracé effacé à un

20 essai de résistance à la lumière de la même manière que dans l'exemple 17. On constate que l'écriture effacée réapparaît avec une couleur jaune pâle.

Exemple 19

Préparation d'encre :

- 25 - résine phénolique de type novolaque (TAMANOL # 510) (révélateur) 25 parties
- résine phénolique de type novolaque (précondensé p-crésol/formol) 10 "
- lactone de violet cristallisé (colorant incolore) 20 "
- 30 - glycol phénylique (solvant) 20 "
- alcool benzylique (solvant) 25 "

On mélange ensemble les composants ci-dessous et on les dissout pour préparer une encre bleue. On remplit de cette encre un stylo à bille (de type E pour caractères

35 moyens) pour préparer un instrument à écrire.

Préparation d'effaceur :

- copolymère N-vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (3:7) (désensibilisateur) 10 parties

- éthanol (solvant) 80 parties
- dioxane (solvant) 8 parties
- polyvinylpyrrolidone à haut poids moléculaire (poids moléculaire moyen de 360 000) (modificateur de viscosité) 1,5 partie
- aviveur fluorescent de coumarine (WHITEFLUOR B, produit de la Sumitomo Kagaku K.K.) 0,01 partie
- 10 - aviveur fluorescent de naphthalimide (MIKAWHITE ACR concentré, produit de la Nippon Kayaku K.K.) 0,5 partie

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on les dissout pour préparer une solution d'effaceur. On remplit de cette solution une pièce de stylo à feutre huileux (M-10) pour préparer un instrument à effacer. On frotte un nombre limité de fois l'écriture tracée à l'encre bleue ci-dessus avec cet instrument à effacer. L'écriture s'efface nettement. La trace effacée est aussi blanche que le papier et on ne la remarque pas. On tente de récrire sur la surface effacée avec le même stylo à bille à encre bleue 60 secondes après l'effacement. On obtient une écriture nette. On tire copie du tracé effacé et du tracé récrit à des allures nominales allant de 4 à 7 à l'aide d'un copieur diazoïque (Recopy Superdry Model 455, produit de la Ricoh Co., Ltd.). Le tracé effacé et le tracé récrit ne se remarquent absolument pas.

Exemple comparé 10

On prépare un effaceur d'encre de la même manière que dans l'exemple 19 sauf qu'on supprime l'aviveur fluorescent. On prépare un instrument à effacer du type à feutre. On frotte avec cet instrument à effacer l'écriture tracée sur papier avec le stylo à bille à encre bleue préparée dans l'exemple 19. L'écriture s'efface, mais une tache du genre tache d'huile se remarque légèrement sur le tracé effacé. On tente de récrire sur le tracé effacé avec le même stylo à bille à encre bleue, 60 secondes après l'effacement. On obtient

une écriture nette. On copie le tracé effacé et le tracé récrit à des allures nominales allant de 4 à 7 à l'aide du même copieur diazoïque que dans l'exemple 19. Le tracé effacé et le tracé récrit ne se remarquent pas à une allure nominale allant de 4 à 5,5, mais le tracé apparaît avec une couleur blanchâtre à une allure nominale allant de 6 à 7.

Exemple 20

Préparation d'effaceur :

- résine d'éthylèneurée-butyraldéhyde		
10	(désensibilisateur)	10 parties
	- éthanol (solvant)	70 "
	- dioxane (solvant)	18 "
	- polyvinylpyrrolidone à haut poids moléculaire	
15	(poids moléculaire moyen de 360 000)	
	(modificateur de viscosité)	1,5 "
	- aviveur fluorescent de coumarine	
	(Kaycoll E, produit de la Nisso Kako K.K.)	0,05"

On mélange ensemble les composants ci-dessus et on dissout pour préparer une solution d'effaceur. On remplit de cette solution une pièce de stylo à feutre huileux (M-10) pour préparer un instrument à effacer. On frotte avec cet instrument à effacer de l'écriture tracée sur du papier tellière (de couleur ivoire), avec le stylo à bille à encre bleue préparé selon l'exemple 19. L'écriture s'efface complètement. Le lustre superficiel du papier demeure, autour du tracé effacé, sans modification sensible.

Exemple comparé 11

On prépare un effaceur d'encre de la même manière que dans l'exemple 20, sauf que l'on supprime l'aviveur fluorescent. On prépare un instrument à effacer à feutre. On frotte avec cet instrument à effacer l'écriture tracée sur du papier tellière (de couleur ivoire) avec le stylo à bille à encre bleue préparé dans l'exemple 19. L'écriture s'efface complètement, mais le lustre superficiel du papier se modifie autour du tracé effacé et la couleur ivoire se trouve légèrement accentuée. Ainsi, le tracé effacé se distingue des autres parties du papier.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'écriture et d'effacement, caractérisé en ce qu'il comporte l'écriture avec une encre colorée comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons capable de faire apparaître une couleur sous l'action dudit révélateur et un solvant qui n'inhibe pas la réaction de développement de couleur entre ledit révélateur et ledit colorant incolore, et l'effacement de l'écriture tracée de ladite encre colorée avec un effaceur comprenant un composé polaire désensibilisateur qui rend incolore ledit colorant donneur d'électrons développé.

2. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer, l'instrument à écrire (1; 11) étant composé d'un premier barillet (2; 12; 2'; 12'), d'un réservoir d'encre (3; 13) un organe de canalisation d'encre (4; 14, 14a) pour l'amenée d'encre du réservoir d'encre à la pointe du premier barillet et un bec à écrire (5; 15) prévu à la pointe de l'organe de canalisation d'encre, ladite encre étant de l'encre colorée comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons capable de faire apparaître une couleur sous l'action du révélateur et un solvant qui n'inhibe pas la réaction de développement de couleur entre le révélateur et le colorant incolore, et l'instrument à effacer (21) étant composé d'un second barillet (22), d'un réservoir de solution à effacer (23) prévu dans ce second barillet, d'un organe de canalisation poreux (24) pour l'amenée de solution à effacer du réservoir de solution à effacer à la pointe du second barillet et d'une pièce d'application de solution à effacer (25) formée en faisant dépasser partiellement l'organe de canalisation poreux à la pointe du second barillet, la solution d'effaceur comprenant un composé polaire désensibilisateur qui rend incolore ladite encre colorée.

3. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'instrument à écrire est un instrument à écrire du type à feutre (11), en ce que ledit organe de canalisation d'encre

est constitué par une mèche en feutre ou fibreuse (4), et en ce que le bec à écrire (5) est formé en faisant dépasser partiellement la mèche à la pointe du premier barillet (1).

4. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'instrument à écrire est un instrument à écrire du type à stylo à bille (11), en ce que ledit passage de canalisation d'encre est constitué par une douille (14a) traversée par un trou (14), et en ce que le bec à écrire est constitué par une
10 bille à écrire (15) tourillonnant dans ladite douille, d'où elle dépasse partiellement.

5. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit organe de canalisation poreux (4) de l'instrument à
15 écrire est constitué par du feutre, de la fibre ou une résine poreuse.

6. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit premier barillet de l'instrument à écrire et ledit
20 second barillet (21) de l'instrument à effacer sont constitués par un seul barillet (32) divisé en deux compartiments par une cloison (33), le réservoir d'encre (13) étant prévu dans un compartiment du barillet et le réservoir de solution à effacer (23) étant prévu dans l'autre compartiment du barillet.

25 7. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'un capuchon amovible (6; 16) est prévu du côté bec à écrire de l'instrument à écrire pour recouvrir le bec à écrire, et en ce qu'un capuchon amovible (26) est prévu du
30 côté de la pièce d'application de solution à effacer de l'instrument à écrire pour recouvrir cette pièce.

8. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit capuchon (16) recouvrant le bec à écrire (15) est
35 muni d'une couche d'élastomère spongieux (17) garnissant le fond du capuchon et d'une couche de pellicule de résine synthétique (18) recouvrant la face exposée de la couche d'élasto-

mère, et en ce que le bec à écrire (15) est retenu de façon à être enfermé, à travers ladite couche de pellicule, dans ladite couche d'élastomère quand le bec à écrire de l'instrument à écrire est recouvert par ledit capuchon.

5 9. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instrument à effacer, l'instrument à écrire étant composé d'un barillet (2), d'un réservoir d'encre (3) prévu dans ledit barillet, d'un organe de canalisation (4; 14, 14a) pour l'amenée d'encre du réservoir d'encre à la pointe du barillet
10 et d'un bec à écrire (5; 15) prévu à la pointe dudit organe de canalisation, ladite encre étant de l'encre colorée comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons capable de faire apparaître une couleur sous l'action du révélateur et un solvant qui
15 n'inhibe pas la réaction de développement de couleur entre le révélateur et le colorant ; l'instrument à effacer étant un article façonné solide (40) préparé en dispersant uniformément des microcapsules (41) dans une matrice d'agent solidifiant (42) pour les combiner ensemble et en façonnant la dispersion
20 résultante, les microcapsules contenant dans leur intérieur, en tant que matière formant noyau, une solution à effacer comprenant un composé polaire désensibilisateur qui rend incolore ladite encre colorée.

10. Ensemble d'un instrument à écrire et d'un instru-
25 ment à effacer selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit instrument à effacer solide (40) est prévu à l'extrémité du barillet (2') opposée au bec à écrire (5) de l'instrument à écrire.

11. Ensemble d'une encre et d'un effaceur pour cette
30 encre, caractérisé en ce que l'encre est de l'encre colorée comprenant un révélateur à groupe hydroxyle phénolique, un colorant incolore donneur d'électrons capable de faire apparaître une couleur sous l'action du révélateur et un solvant qui n'inhibe pas la réaction de développement de couleur
35 entre le révélateur et le colorant incolore, et en ce que l'effaceur comprend un composé polaire désensibilisateur qui rend incolore l'encre colorée.

12. Ensemble d'une encre et d'un effaceur pour cette encre selon la revendication 11, caractérisé en ce que le révélateur de l'encre est une résine phénolique de type novalaque, et en ce que le solvant de l'encre est un alcool
5 aromatique et/ou l'éther monophénylique d'éthylène-glycol.

13. Ensemble d'une encre et d'un effaceur pour cette encre selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'encre contient encore un sel métallique d'un acide carboxylique aromatique.

10 14. Ensemble d'une encre et d'un effaceur pour cette encre selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'encre contient encore un triester-phosphite.

15 15. Ensemble selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'effaceur est un composé polaire désensibilisateur liquide.

16. Ensemble selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'effaceur est une solution d'un composé polaire désensibilisateur dissous dans un solvant à point d'ébullition de 160°C ou moins, ledit composé polaire désensibilisateur
20 étant solide à la température ordinaire et ayant un point de fusion de 60°C ou plus et une pression de vapeur de 1 mm Hg ou moins à 150°C.

17. Ensemble selon la revendication 16, caractérisé en ce que la viscosité de la solution d'effaceur est ajustée
25 entre 10 et 200 cP à 25°C.

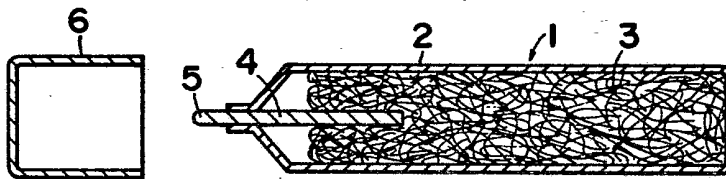
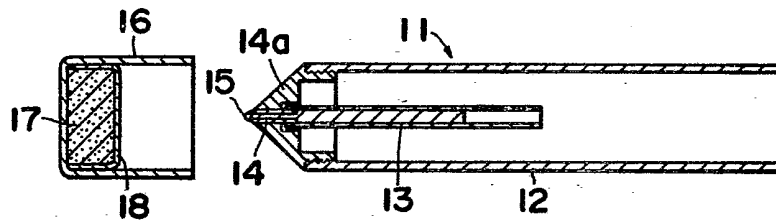
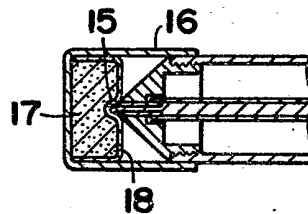
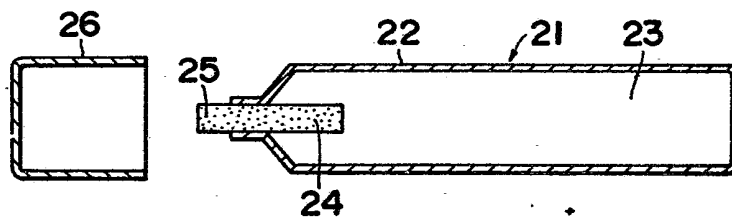
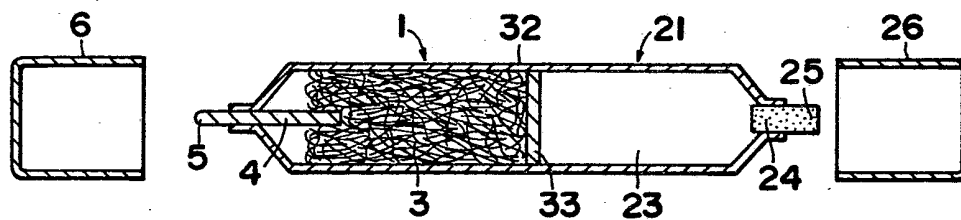
18. Ensemble selon la revendication 17, caractérisé en ce que le réglage de viscosité de la solution d'effaceur est opéré par addition d'un composé organique à haut poids moléculaire exerçant sur la solution un effet épaississant.

30 19. Ensemble selon la revendication 17, caractérisé en ce que la solution d'effaceur contient deux ou plusieurs composés désensibilisateurs dont l'un au moins est un composé désensibilisateur à haut poids moléculaire exerçant un effet épaississant et en ce que le réglage de la viscosité de la
35 solution est opéré par réglage de la quantité dudit composé désensibilisateur à haut poids moléculaire.

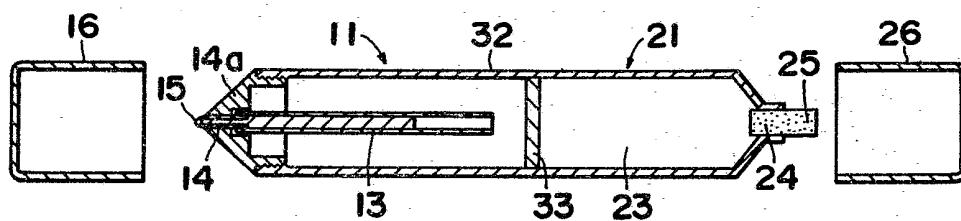
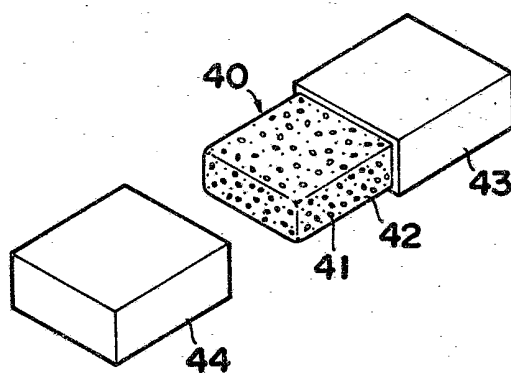
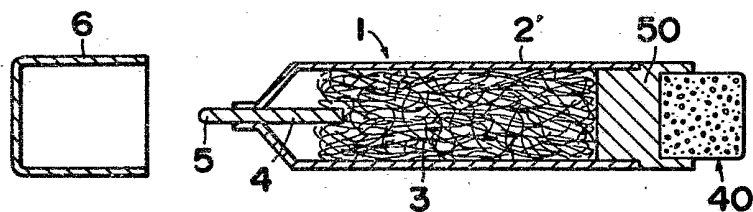
20. Ensemble selon la revendication 16, caractérisé en ce que la solution d'effaceur contient encore un aviveur fluorescent.

21. Ensemble selon la revendication 16, caractérisé en ce que la solution d'effaceur contient encore un absorbeur de lumière ultraviolette.

22. Ensemble selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'effaceur est un article façonné solide, préparé en dispersant uniformément des microcapsules renfermant, dans leur intérieur, une solution en tant que matière formant noyau, dans une matrice d'agent solidifiant pour les maintenir combinées et en façonnant la dispersion, la solution étant obtenue en dissolvant dans un solvant à point d'ébullition de 160°C ou moins, un composé polaire désensibilisateur qui est solide aux températures ordinaires et a un point de fusion de 60°C ou plus et une pression de vapeur de 1 mm Hg ou moins à 150°C.

FIG. 1 ^{1/2}**FIG. 2a****FIG. 2b****FIG. 3****FIG. 4**

2/2
FIG. 5

**FIG. 6****FIG. 7****FIG. 8**