ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 888.152

Classif. internat. : B41M

Mis en lecture le : 16 -07- 1981

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;

Vu le procès-verbal dressé le 27 mars *19* 81 *à* 15 *h.* 15

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* la Sté dite : MITSUI TOATSU CHEMICALS INCORPORATED,
No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo (Japon),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

T. 40 - D

un brevet d'invention pour : Révélateur de couleur pour feuilles d'enregistrement sensibles à la pression,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées au Japon le 28 mars 1980, n° 39098/1980, le 31 mars 1980, n° 40395/1980, le 4 avril 1980, n° 43547/1980 et le 8 avril 1980, n° 45198/1980

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 avril *19* 81

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :
Le Directeur

L. SALPETEUR

P

FMT-311
B. 74 443 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED

ayant pour objet: **Révélateur de couleur pour feuilles d'enregistrement sensibles à la pression**

Qualification proposée: **BREVET D'INVENTION**

Priorité de quatre demandes de brevet déposées au Japon, le 28 mars 1980 sous le n° 39098/1980, le 31 mars 1980 sous le n° 40395/1980, le 4 avril 1980 sous le n° 43547/1980 et le 8 avril 1980 sous le n° 45198/1980

La présente invention concerne un révélateur ou développateur de couleur pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression. De manière plus spécifique, la présente invention concerne un perfectionnement à un produit de condensation phénol-formaldéhyde utilisé comme révélateur ou développateur de couleur pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression.

Dans l'ensemble, une matière en forme de feuille d'enregistrement sensible à la pression est constituée d'une feuille revêtue sur l'une de ses surfaces de microcapsules contenant une solution d'un composé organique donneur d'électrons (appelé colorant sensible à la pression) dans un solvant hydrophobe non volatil (que l'on appellera dans la suite du présent mémoire feuille ''CB'', c'est-à-dire feuille à dos revêtu) et d'une seconde feuille revêtue sur l'une de ses surfaces d'une composition de revêtement aqueuse contenant un développateur ou révélateur de couleur acceptant les électrons (que l'on appellera dans la suite du présent mémoire feuille ''CF'', c'est-à-dire à surface frontale revêtue). Lorsque les deux feuilles sont amenées à coïncider avec leur surface revêtue

se faisant mutuellement face et que l'on y applique une pression d'impression à l'aide de la bille d'un porte-plume à bille, d'une machine à écrire et analogues, les microcapsules sont rompues et la solution de colorant sensible à la pression qui s'y trouve, entre en contact avec le développateur ou révélateur de couleur pour former une marque colorée. Par conséquent, en utilisant diverses combinaisons de la couche à microcapsules et de la couche à révélateur de couleur, on peut produire, à un certain moment, des copies multiples, ou bien on peut former une marque colorée par l'intermédiaire d'une seule feuille d'enregistrement sensible à la pression (que l'on appellera dans la suite du présent mémoire feuille ''SC'' c'est-à-dire autocontenue ou autonome).

A titre d'exemples de colorants sensibles à la pression que l'on peut utiliser pour la confection de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression telles que décrites plu haut, on peut citer les colorants du type triphénylméthane, les colorants acylleuco phénothiaziniques, les colorants du type fluorane, les colorants leuco-auraminiques, les colorants spiropyraniques et analogues.

D'autre part, on peut utiliser des acides inorganiques solides, comme l'argile acide et l'argile activée, des produits de condensation de phénol et de formaldéhyde, des sels de métaux de dérivés de l'acide

salicylique, etc, à titre de développateurs ou révélateurs de couleur électrophiles.

Parmi ces révélateurs ou développateurs de couleur, les produits de condensation de phénol et de formaldéhyde décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 672 935 et dans le brevet japonais publié N° 18 868/1972, etc., sont d'un usage très répandu en raison des excellentes propriétés dont ils font preuve, comme (1) leur excellent comportement de révélation de la couleur, (2) leur excellente aptitude à se laisser appliquer sur un support (ou propriétés rhéologiques) lorsqu'ils se trouvent en suspension aqueuse et (3) l'excellente résistance à l'eau des feuilles qui en sont revêtues. De manière plus spécifique, un produit de condensation de p-phénylphénol et de formaldéhyde est d'utilisation très répandue comme révélateur de couleur pour des matières en forme de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, du type à feuilles multiples et on fait largement appel à un produit de co-condensation de p-alkylphénol, de phénol et de formaldéhyde, tel que celui décrit dans la demande de brevet japonais mise à la disposition du public, N° 84 308/1976, à titre de révélateur de couleur pour des matières en forme de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuille unique.

Cependant, on a remarqué que les produits de condensation de p-phénylphénol et de formaldéhyde présentaient cependant divers défauts comme révélateurs de

couleur pour des matières en forme de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuilles multiples. Ces défauts comprennent ceux qui suivent : (1) son aptitude au développement de la couleur n'est pas suffisante, plus particulièrement en ce qui concerne la vitesse du développement ou de la révélation de la couleur. Plus particulièrement, la densité initiale de la coloration noire au cours de la réaction avec un colorant sensible à la pression, du type fluorane, comme le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane est faible et, aux basses températures, son aptitude au développement de couleur (la vitesse du développement ou de la révélation de la couleur) est très médiocre; (2) un jaunissement marqué se produit au cours d'une exposition à la lumière; (3) un jaunissement marqué se produit en atmosphère d'un gaz oxydant, tel que NO_x; (4) il possède une médiocre stabilité aux solvants (le phénomène se manifeste par une image colorée qui disparaît lors de la mise en contact avec des plastifiants comme des esters du type phtalate, l'essence et des solvants organiques contenant de l'oxygène, comme des alcools de cétone). Il est, par conséquent, souhaitable de perfectionner ce développateur ou révélateur de couleur eu égard à ces défauts.

Dans le cas de produits de co-condensation de p-alkylphénol, de phénol et de formaldéhyde, que l'on utilise comme révélateurs de couleur pour des matières en forme de feuilles d'enregistrement sensibles à la

pression du type à feuille unique, il est également souhaitable (1) d'éliminer le maculage ou fond (développement de couleur spontané) en cours de conservation et de fortement augmenter son comportement de développement ou révélation de couleur et (2) d'inhiber le jaunissement de feuilles revêtues au cours de leur conservation.

Il existe également une forte demande de développateurs ou révélateurs de couleur de haute qualité que l'on puisse utiliser pour la confection de matières en forme de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, tant des types à feuille unique qu'à feuilles multiples.

On a déjà proposé diverses techniques perfectionnées pour tenter de parvenir aux objectifs souhaités. Par exemple, les brevets de la technique antérieure décrivent (1) une combinaison de (a) un produit de condensation d'un phénol bifonctionnel p-substitué et de formaldéhyde et de (b) l'argile du type kaolin et de (c) un sel de métal bivalent, tel que le chlorure de zinc (voir le brevet canadien N° 842 709 et le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° Q3 516 845); (2) une combinaison d'un polymère de formaldéhyde et de phénol p-substitué (essentiellement un polymère de formaldéhyde et de p-phénylphénol) et d'un sel de métal oléosoluble, tel que l'acétylacétonate de zinc ou l'abiétate de zinc (voir brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 723 156); (3) l'utilisation, à titre de

révélateur de couleur, d'un polymère novolaque de formaldéhyde et de phénol modifié au zinc, obtenu en soumettant un polymère de formaldéhyde et de phénol p-substitué (essentiellement un polymère de formaldéhyde et de p-phénylphénol) à une réaction en thermofusion avec de l'hydroxy-benzoate de zinc, de l'acétylacétonate de zinc, du dibenzoate de zinc, etc. (voir les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 732 120 et 3 737 410); (4) l'utilisation, à titre de révélateur de couleur, d'une résine novolaque d'aldéhyde et de phénol modifiée par un métal, obtenue en soumettant un polymère de formaldéhyde et de phénol p-substitué à une réaction en thermofusion avec des alcanoates de zinc, possédant de 1 à 3 atomes de carbone (voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 7 025 490); et (5) un sel d'un métal polyvalent d'un produit de cocondensation d'au moins un phénol bifonctionnel p-substitué (spécifiquement le p-phénylphénol, le p-tert-octylphénol, le p-tert-butylphénol) et d'au moins un phénol trifonctionnel ou d'un phénol supérieur (spécifiquement le phénol, le bisphénol A, la bisphénolsulfone) (voir les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 216 300 et 4 216 299 et la demande de brevet japonais mise à la disposition du publique N° 59 519/1978).

Au surplus, les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 165 102 et 4 165 103 décrivent une résine modifiée au zinc, obtenue en faisant réagir une résine

novolaque de formaldéhyde et de phénol (sensiblement une résine de novolaque de formaldéhyde et de p-alkylphénol) sur (A) de l'oxyde de zinc ou du carbonate de zinc et (B) du benzoate d'ammonium ou du formiate d'ammonium.

Parmi les combinaisons décrites dans le brevet canadien N° 842 709 et dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 516 845, la combinaison du polymère de phénol et de formaldéhyde, de kaolin et de chlorure de zinc a pour effet d'améliorer le comportement de développement de la couleur ou de révélation de la couleur ainsi que la solidité à la lumière de l'image colorée obtenue, mais elle n'est pas pratique en raison du fait que la forte acidité et l'hydrosolubilité du chlorure de zinc (1) épaississent nettement une composition de revêtement aqueuse contenant cette combinaison de manière à entraîner des difficultés lors de son application, (2) provoquent une perte de l'effet du liant de revêtement, entraînant une altération des propriétés surfaciques du papier (résistance à l'adhésion) et (3) entraînent un danger d'oxydation du chlorure de zinc.

Les résines de p-phénylphénol et de formaldéhyde modifiées à l'aide d'un métal décrites dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 723 156, 3 732 120 et 3 737 410, sont améliorées quant à la densité et à la solidité à la lumière d'une image colorée par rapport à celle obtenue avec un polymère de formaldéhyde et de p-phénylphénol non modifié, mais elles manifestent une

tendance accrue au jaunissement dans une atmosphère d'un gaz oxydant, tel que NO_x. Par conséquent, ces résines modifiées ne remplissent pas les conditions souhaitées.

Parmi les sels de métaux polyvalents de produits de condensation obtenus en faisant réagir au moins un phénol difonctionnel p-substitué et au moins un phénol trifonctionnel sur le formaldéhyde, comme décrit dans la demande de brevet japonais mise à la disposition du public N° 59 519/1978, seul un sel de métal polyvalent d'un produit de co-condensation comportant du p-phénylphénol à titre de base, peut manifester un comportement au développement de couleurs comparable à celui d'un produit de condensation de formaldéhyde et de p-phénylphénol d'utilisation très répandue à l'heure actuelle. Les feuilles d'enregistrement sensibles à la pression qui utilisent ces sels de métaux comme développateurs ou révélateurs de couleur, manifestent des comportements de jaunissement dans une atmosphère d'un gaz oxydant ou au cours de l'exposition à de la lumière dans la même ampleur que ou dans une ampleur supérieure à celle contenant un produit de condensation de p-phénylphénol et de formaldéhyde comme développateur ou révélateur de couleur. Par conséquent, l'emploi de ce type de révélateur de couleur n'a pas entraîné de perfectionnement sensible de la résistance au jaunissement. Au surplus, les sels de métaux polyvalents de

produits de co-condensation comportant des p-alkylphénol à titre de base, font preuve d'un mauvais comportement au développement ou à la révélation de la couleur et leurs vitesses de développement ou de révélation de la couleur ne sont pas suffisamment améliorées. Par conséquent, ces sels de métaux polyvalents sont de faible valeur utilitaire.

Les résines de p-octylphénol modifiées au zinc, obtenues par l'emploi d'oxyde de zinc ou de carbonate de zinc et de formiate d'ammonium ou de benzoate d'ammonium, telles que celles décrites dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 165 102 et 4 165 103 n'engendrent pas de densité suffisante du développement de la couleur et on a constaté qu'une image de teinte bleue obtenue par leur réaction sur la lactone du violet cristallisé subissait une évanescence spontanée précoce, engendrant un problème d'application pratique.

Par conséquent, ces développateurs ou révélateurs de couleur perfectionnés pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression décrits dans la littérature technique antérieure comportent leurs propres défauts et ne peuvent pleinement satisfaire les demandes des consommateurs.

La présente invention a donc plus particulièrement pour objet un développateur ou révélateur de couleur pour des matières en forme de feuille d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuilles multiples, qui possède diverses propriétés améliorées, parmi

lesquelles on peut citer :

(1) le comportement au développement de la couleur, avant tout la vitesse du développement de la couleur (en particulier dans le cas de la coloration noire obtenue par la réaction sur le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane à titre de colorant sensible à la pression principale) est notablement amélioré, permettant l'obtention d'une copie à haute densité de couleur immédiatement après le développement et la révélation de la couleur, la densité finale de la couleur développée étant fortement améliorée;

(2) le comportement au développement ou à la révélation de la couleur aux basses températures est nettement amélioré ;

(3) la solidité à la lumière d'une image colorée est remarquablement améliorée ;

(4) la résistance au solvant de l'image colorée est bien meilleure ;

(5) la tendance au jaunissement d'une feuille d'enregistrement sensible à la pression contenant le développateur ou révélateur de couleur susmentionné au cours de l'exposition à de la lumière et en atmosphère d'un gaz oxydant est remarquablement réduite et sa stabilité à la conservation est excellente.

La présente invention a également pour objet un développateur ou révélateur de couleur qui engendre bien moins de phénomène de maculage de la couleur (phénomène d'apparition de fond par développement ou révélation spontanée de couleur au cours du revêtement

et de la conservation) et qui manifeste un comportement au développement ou à la révélation de couleur nettement amélioré (quant à la vitesse du développement de la révélation de couleur et à la densité finale) lorsque l'on utilise dans des matières en forme de feuille d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuille unique.

La présente invention a également pour objet le développateur ou révélateur de couleur qui permet d'abaisser le coût ou prix de revient lorsque l'on l'applique sur des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression.

Ces objectifs de la présente invention sont atteints par l'emploi, à titre de développateur ou de révélateur de couleur pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, d'un produit de co-condensation obtenu par la co-condensation d'un intermédiaire de réaction constitué d'un phénol p-substitué et d'un phénol trifonctionnel ou d'un phénol supérieur, dans des conditions neutres ou acides ou d'un sel de métal polyvalent du produit de co-condensation précité, ledit intermédiaire de réaction étant obtenu en faisant réagir le phénol p-substitué précité dans des conditions acides ou alcalines, sur du formaldéhyde ou une substance capable d'engendrer du formaldéhyde.

Le révélateur de couleur pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, conforme à la présente

invention est constitué d'un produit de co-condensation de formaldéhyde, d'un phénol p-substitué et d'un phénol trifonctionnel ou d'un phénol supérieur, obtenu en faisant réagir au moins un phénol p-substitué de la formule générale (I)



(I),

dans laquelle R représente un groupe alkyle possédant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle possédant de 6 à 12 atomes de carbone, un groupe aralkyle possédant de 7 à 12 atomes de carbone, un groupe aryle possédant de 6 à 12 atomes de carbone, ou un atome d'halogène,

dans des conditions acides ou alcalines, sur au moins un équivalent molaire de formaldéhyde ou d'une substance capable d'engendrer du formaldéhyde et en faisant réagir l'intermédiaire de réaction ainsi obtenu sur un phénol trifonctionnel ou un phénol supérieur (c'est-à-dire un dérivé de phénol possédant au moins 3 sites réactifs) sur le formaldéhyde, dans des conditions neutres ou acides et/ou un sel de métal polyvalent du produit de co-condensation ainsi obtenu.

Ainsi que cela est nécessaire, le révélateur de couleur est finement pulvérisé et ensuite micropulvérisé à l'état humide, en présence d'un agent dispersant pour engendrer une suspension aqueuse. Divers ingrédients

pour l'ajustement de ses propriétés comme révélateur de couleur pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, sont mélangés à la suspension aqueuse afin de préparer une composition de revêtement aqueuse. La composition de revêtement est étalée sur un support, tel que du papier et séchée de façon à engendrer une feuille de développateur ou de révélateur de la couleur pour feuilles d'enregistrement sensibles à la pression.

Le révélateur de couleur conforme à la présente invention est un révélateur ou développateur de couleur nouveau à haute performance que l'on peut utiliser tant dans les matières d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuilles multiples que dans des matières d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuille unique.

Dans le révélateur conforme à la présente invention, on évite le recours au p-phénylphénol coûteux à titre de matière de départ et il est possible de se servir de p-alkylphénols, de p-aralkylphénols, de p-cycloalkylphénols, de bisphénol et de phénol que l'on peut obtenir à faible coût et en quantité importante comme dérivé de la pétrochimie. Par conséquent, on peut utiliser de très diverses matières pour engendrer le révélateur de couleur et le coût de la production peut être réduit. Ceci a une grande importance industrielle en ce sens que cela entraîne finalement la mise sur le marché de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression d'un prix réduit.

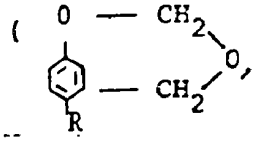
Le révélateur de couleur comprenant le produit de co-condensation de phénol p-substitué, d'un phénol trifonctionnel et d'un phénol supérieur et de formaldéhyde et le sel de métal du produit de co-condensation, manifeste un bien meilleur comportement que le produit de condensation de phénol et de formaldéhyde connu ou que son sel de métal. Un tel comportement s'obtient par l'effet de potentialisation de l'utilisation du produit de co-condensation obtenu par la réaction de l'intermédiaire de réaction formé entre le formaldéhyde et le phénol p-substitué, sur le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur et la conversion du produit de co-condensation ainsi obtenu en un sel de métal.

Le procédé de production du produit de co-condensation de formaldéhyde, d'un phénol trifonctionnel ou d'un phénol supérieur et de phénol p-substitué utilisé dans le révélateur de couleur conforme à l'invention, diffère fortement d'un procédé classique de production d'un produit de condensation de phénol et de formaldéhyde connu comme révélateur de couleur. Conformément à la condensation de phénol et de formaldéhyde par mise en oeuvre d'une technique classique, lorsqu'un phénol p-substitué et un phénol trifonctionnel ou un phénol supérieur sont co-condensés avec du formaldéhyde, dans les conditions acides, le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur qui possède une réactivité relativement élevée sur le formaldéhyde se condense préférentiellement et, par conséquent, la réaction de co-

condensation entre le phénol p-substitué et le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur ne se déroule pas dans une mesure suffisante. Le produit de condensation ainsi obtenu est une composition possédant une répartition des poids moléculaires très large variant du monomère constitué de phénol non entré en réaction à un poids moléculaire élevé supérieur à 3000. Il en résulte un phénomène d'abaissement du point de fusion marqué parmi les ingrédients de la composition. Même lorsque le rapport du formaldéhyde au phénol p-substitué et au phénol trifonctionnel ou au phénol supérieur (F/P) est augmenté de manière à accroître le poids moléculaire moyen du produit de condensation, le produit de condensation ainsi obtenu possède un faible point de ramollissement. Un révélateur de couleur comprenant un tel produit de condensation ou un sel de métal d'un tel produit de condensation ne peut pas avoir un comportement au développement de couleur suffisant (vitesse du développement de couleur ou densité de couleur produite) parce qu'il contient d'importantes quantités de composants de poids moléculaire élevé possédant une faible solubilité dans les solvants pour les colorants et des monomères phénoliques ne possédant pas d'aptitude de révélation ou de développement de la couleur. Au surplus, la conversion du produit de condensation en son sel de métal n'entraîne pas de forte amélioration du comportement.

Etant donné que le rapport du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur au phénol p-substitué est augmenté, le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur peut se condenser en une structure de gel tridimensionnel au cours des premières étapes de la réaction en fonction des conditions réactionnelles, si bien que le mélange réactionnel entier peut être soumis à une gélification.

Au contraire, le produit de co-condensation de phénol p-substitué, de phénol bifonctionnel ou de phénol supérieur et de formaldéhyde dans le révélateur de couleur conforme à l'invention, est un produit de co-condensation obtenu en faisant totalement réagir un phénol p-substitué sur une quantité équimolaire ou une quantité supérieure de formaldéhyde, dans des conditions alcalines ou acides et en faisant réagir l'intermédiaire de réaction ainsi obtenu sur un phénol trifonctionnel ou un phénol supérieur, dans les conditions neutres ou acides. L'intermédiaire de réaction formé entre le phénol p-substitué et une quantité équimolaire ou supérieure de formaldéhyde est une composition qui peut comporter au moins une mole de formaldéhyde en addition par mole de phénol p-substitué lorsque la réaction s'effectue dans les conditions acides. Le produit contient de grandes quantités de groupes fonctionnels réactifs, comme des groupes

méthylol et un groupe phénylbenzodioxanne 

un éther cyclique résultant de l'addition de 2 moles de formaldéhyde sur une mole du phénol p-substitué), outre des liaisons méthylène.

Lorsque la réaction de condensation s'effectue dans des conditions alcalines, l'intermédiaire de réaction est un phénol p-substitué sensiblement méthylolé.

Un tel intermédiaire de réaction se condense aisément sur le phénol trifonctionnel ou un phénol supérieur dans des conditions de neutralité ou d'acidité induisant une déshydrométhylénisation comme réaction principale. Par conséquent, il n'y a pas de formation de structure de gel tridimensionnelle par la réaction du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur sur le formaldéhyde, qui pouvait se produire lors de la mise en oeuvre du procédé de condensation connu. Le rapport du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur au phénol p-substitué peut, par conséquent, être établi à une quelconque valeur arbitraire, en considération des propriétés que doit posséder le produit comme développateur ou révélateur de couleur.

Le produit de co-condensation obtenu conformément au procédé suivant la présente invention possède des proportions accrues de composants possédant un poids moléculaire d'environ 300 à environ 1000 et manifeste une solubilité élevée dans des solvants ou des colorants,

en comparaison d'un produit de co-condensation obtenu en faisant réagir un mélange du phénol p-substitué et du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur sur le formaldéhyde. Au surplus, étant donné que le nombre de composants qui constituent le produit de co-condensation diminue, le degré du phénomène de cofusion des composants est réduit. Par conséquent, un produit de co-condensation possédant un point de ramollissement élevé peut être obtenu en utilisant le formaldéhyde en un rapport F/P relativement faible. Une autre caractéristique importante de l'invention réside dans le fait que la quantité des phénols non entrés en réaction possédant un caractère fortement sublimable, qui pose un problème de qualité lors de leur emploi pour la fabrication de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, peut être très fortement réduite.

Le produit de co-condensation de phénol p-substitué, de phénol trifonctionnel ou de phénol supérieur et de formaldéhyde conforme à l'invention manifeste un comportement remarquable comme révélateur de couleur en le convertissant en un sel de métal polyvalent par mise en oeuvre de divers procédés et on peut ainsi obtenir un développateur ou révélateur de couleur présentant un comportement extraordinairement excellent.

Le phénol p-substitué utilisé pour la production du révélateur ou développateur de couleur conforme à l'invention est un composé qui répond à la formule de

structure générale (I) précédemment indiquée. Comme exemples spécifiques de tels composés, on peut citer (I) des p-alkylphénols possédant un substituant du type alkyle comportant de 1 à 12 atomes de carbone, comme ceux qui suivent : p-crésol, p-éthylphénol, p-isopropylphénol, p-tert-butylphénol, p-sec-butylphénol, p-tert-amylphénol, p-hexylphénol, p-heptylphénol, p-tert-octylphénol, p-nonylphénol et p-dodécylphénol; (II) des p-cycloalkylphénols tels que le p-cyclohexylphénol; (III) des p-aralkylphénols possédant un substituant du type aralkyle comportant de 7 à 12 atomes de carbone, comme les suivants : p-benzylphénol, p-α-méthylbenzylphénol et p-α,α-diméthylbenzylphénol (que l'on appelle quelquefois p-cumylphénol); (IV) des p-arylphénols tels que le p-phénylphénol; et (V) des p-halophénols, tels que le p-chlorophénol et le p-bromophénol. Ces phénols p-substitués s'utilisent seuls ou en mélanges de deux ou de plus de deux de ces composés.

Parmi ces phénols p-substitués, on préfère le p-tert-butylphénol, le p-tert-octylphénol, le p-cyclohexylphénol et le p-α,α-diméthylbenzylphénol, en raison des propriétés de la teinte et des propriétés du développement et des révélataions de couleur de la résine obtenue. On préfère tout particulièrement le p-cyclohexylphénol et le p-α,α-diméthylbenzylphénol.

Le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur à utiliser de la condensation avec l'intermédiaire de

réaction du phénol p-substitué est un phénol possédant au moins 3 sites réactifs avec le formaldéhyde et, à titre d'exemples d'un tel produit, on peut citer les substances qui suivent : phénol, m-crésol, résorcinol, 4,4'-méthylènebiphénol, 4,4'-éthylidènebiphénol, 4,4'-isopropylidènebiphénol, 4,4'-butylidènebiphénol, 4,4'-cyclohexylidènebiphénol, 4,4'-dihydroxydiphényle, 2,2'-dihydroxydiphényle et biphénolsulfone. On peut utiliser ces phénols seuls ou en mélanges de deux ou de plus de deux d'entre eux. On préfère tout particulièrement le 4,4'-isopropylidènebiphénol et le 4,4'-cyclohexylidènebiphénol.

La substance capable d'engendrer du formaldéhyde, ou une source de formaldéhyde, peut être n'importe quel composé qui libère du formaldéhyde dans les conditions de production d'un intermédiaire entre le formaldéhyde et le phénol p-substitué. A titre d'exemples de tels produits, on peut citer la formaline, le paraformaldéhyde, le trioxanne et le tétroxanne.

L'acide utilisé pour la mise en oeuvre de la réaction peut être n'importe lequel des acides de Brönsted, comme l'acide sulfurique, l'acide p-toluène sulfonique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique et l'acide trichloracétique et des acides de Lewis, comme $ZnCl_2$ et $AlCl_3$. On préfère l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique en raison de la couleur du produit de condensation ainsi obtenu, de la quantité réduite d'acide subsistant dans le produit de condensation, etc.

A titre d'exemples d'alcalis utilisés dans la réaction, on peut citer des substances alcalines, comme l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de baryum, l'hydroxyde de magnésium et l'ammoniac.

Un solvant organique n'est pas toujours nécessaire pour cette réaction. Cependant, si on le souhaite, on peut effectuer la réaction dans un solvant capable de dissoudre le phénol p-substitué. Comme exemples de solvants qui conviennent, on peut citer des hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène et le xylène, des hydrocarbures paraffiniques, tels que le n-hexane et l'iso-octane, des hydrocarbures cycloparaffiniques tels que le cyclohexane et le méthylcyclohexane, des hydrocarbures halogénés, tels que le dichloréthane et le cycloéthane et des alcools, tels que le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol.

Dans le procédé de production du produit de co-condensation conforme à l'invention, la réaction du phénol p-substitué et du formaldéhyde pour produire l'intermédiaire de réaction se réalise dans des conditions acides ou des conditions alcalines, ainsi qu'on le décrira de manière plus spécifique ci-dessous.

(A) Lorsque l'intermédiaire de réaction obtenu en faisant réagir le phénol p-substitué sur le formaldéhyde dans des conditions acides mises en réaction sur le phénol trifonctionnel ou un phénol supérieur pour former le produit de co-condensation, la réaction se

réalise de la manière suivante : on utilise au moins un phénol p-substitué, 0,7 à 1,0 mole par mole de la quantité totale de phénols (la quantité combinée du phénol p-substitué et du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur utilisé dans la réaction subséquente), de formaldéhyde ou d'une substance capable d'engendrer du formaldéhyde, 0,2 à 10 parties en poids, par 100 parties en poids du phénol p-substitué et du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur combinés, d'un acide et éventuellement 50 à 500 parties en poids, par 100 parties en poids du phénol p-substitué d'un solvant organique. On réalise la réaction à une température de 70 à 130°C pendant 2 à 20 heures, de façon à engendrer un intermédiaire de réaction dans lequel de 70 à 100 % de formaldéhyde utilisé ont réagi sur le phénol p-substitué. L'intermédiaire de réaction ainsi obtenu est un produit possédant au moins une mole de formaldéhyde additionnée par mole de phénol p-substitué et contenant une importante quantité de groupes fonctionnels réactifs, comme des groupes méthylols et les groupes phénylbenzodioxanne susmentionnés, outre des liaisons méthylène.

Ensuite, on ajoute au moins un phénol trifonctionnel ou un phénol supérieur au mélange réactionnel contenant l'intermédiaire de réaction et éventuellement le formaldéhyde ou sa substance source e t l'acide et on condense le produit de réaction intermédiaire du phénol p-substitué sur le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur.

La quantité du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur varie de 0,4 à 1,0 mole, de préférence de 0,5 à 0,9 mole, par mole du phénol p-substitué. Lorsque l'on ajoute l'acide en une quantité suffisante au milieu réactionnel de formation de l'interméidiaire susmentionné, il n'est pas nécessaire d'en ajouter de nouveau à ce moment. Cependant, on peut aussi ajouter une quantité nécessaire de l'acide à chaque étape. On réalise la réaction à une température de 80 à 120°C, pendant une durée qui fluctue de 0,5 à 10 heures. Après la réaction, on chauffe le mélange réactionnel pour chasser l'eau et le solvant et on obtient ainsi un produit de co-condensation de phénol p-substitué, de phénol trifonctionnel ou de phénol supérieur et de formaldéhyde. On micropulvérise le produit de co-condensation d'une manière classique en vue de l'utiliser comme révélateur ou développateur de couleur. On peut aussi précipiter le produit de co-condensation sous forme d'une fine poudre en le dissolvant dans 0,4 à 2,0 moles, par mole de ses groupes hydroxyle phénoliques, d'une solution aqueuse alcaline, telle qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium et en ajoutant ensuite une solution aqueuse d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, cette addition s'effectuant sous agitation.

Le rapport molaire du formaldéhyde aux phénols totaux (phénol p-substitué + phénol trifonctionnel ou phénol supérieur) (F/P) est choisi de façon à varier de

0,7 à 1,0.

(B) Lorsque l'intermédiaire de réaction obtenu en faisant réagir le phénol p-substitué et le formaldéhyde dans des conditions alcalines doit être mis en réaction sur le phénol trifonctionnel ou un phénol supérieur, on effectue la réaction comme suit :

on fait réagir 1 mole d'au moins 1 phénol p-substitué sur 0,8 à 2,0 moles, de préférence 1,2 à 1,7 mole, de formaldéhyde ou de substance source de formaldéhyde, en présence d'une substance alcaline (réaction que l'on appelle ''réaction de formation du résol'').

La réaction de formation du résol peut se réaliser en présence d'un solvant. Le solvant peut être n'importe lequel des solvants organiques illustrés plus haut. La quantité de solvant organique varie habituellement de 50 à 500 parties en poids, par 100 parties en poids du phénol p-substitué. De préférence, le solvant organique est un solvant capable de dissoudre le phénol-p-substitué dans les conditions de la réaction de formation du résol.

La quantité de la substance alcaline varie de 0,2 à 5,0 parties par 100 parties en poids du phénol p-substitué. Si on l'utilise en une quantité qui excède 5,0 parties en poids, sa neutralisation par un acide après la formation de réaction du résol entraîne indésirablement une précipitation d'une importante quantité d'un sel neutralisé.

La formation du résol s'effectue à une température de 60 à 120°C, habituellement à une température inférieure à la température d'ébullition d'un azéotrope de l'eau et du solvant organique utilisé, à la pression atmosphérique (ou sous des pressions réduites ou élevées) pendant une durée qui fluctue de 0,5 à 10 heures.

Après la réalisation de la réaction de formation du résol telle que décrite plus haut, on neutralise le mélange réactionnel jusqu'à un pH qui fluctue de 7 à 4 , à l'aide d'un acide, tel que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide oxalique et, si on le souhaite, on le soumet à une séparation et à un lavage à l'aide d'eau, de façon à séparer le sel neutralisé résultant. Ensuite, on ajoute le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur et on co-condense le résol du phénol p-substitué avec le phénol trifonctionnel ou le phénol supérieur.

La quantité de phénol trifonctionnelle ou de phénol supérieur utilisée dans la réaction de co-condensation varie de 0,4 à 2,0 moles, de préférence de 0,8 à 1,8 mole, par mole du phénol p-substitué utilisé dans la réaction de formation du résol. On l'a choisi de manière que le rapport molaire (F/P) du formaldéhyde ou de sa substance source aux phénols totaux (phénol p-substitué + phénol trifonctionnel ou phénol supérieur) varie de 0,5 à 0,9, de préférence de 0,6 à 0,8.

On utilise l'acide en une quantité qui varie de 0,1 à 5,0 parties en poids par 100 parties en poids du phénol p-substitué et du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur réunis.

On réalise la réaction de co-condensation à une température qui fluctue de 80 à 130°C pendant une période de 0,5 à 10 heures, tout en chassant par distillation l'eau formée du système réactionnel. Ensuite, on traite le mélange réactionnel de manière à le séparer de l'eau et du solvant et à former de cette manière le produit de co-condensation de phénol p-substitué, de phénol trifonctionnel ou supérieur et de formaldéhyde.

Le produit de co-condensation obtenu par mise en oeuvre de tels procédés peut être converti en sels polyvalents par mise en oeuvre de divers procédés connus, selon les besoins.

Les composés de métaux préférés utilisés pour la conversion du produit de co-condensation en sels de métaux polyvalents comprennent, par exemple, les chlorhydrates, nitrates, carbonates, sulfates, phosphates, formiates, acétates, propionates, benzoates, hydroxybenzoates, salicylates, isopropylates, acétylacétonates, oxydes et hydroxydes de métaux tels que le zinc, le calcium, l'aluminium, le magnésium, le baryum, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le nickel, l'étain, le fer, le cadmium et le zirconium. Les sels de zinc, les sels de magnésium et les sels d'aluminium sont particulièrement préférés en raison de propriétés de

développement ou de révélation de couleur de la résine obtenue.

Tous les procédés connus de formation de sel peuvent se mettre en oeuvre pour la conversion du produit de co-condensation en sel de métal polyvalent.

On donne ci-dessous quelques exemples de procédés de ce genre, sans pour autant qu'on s'y limite.

(1) Procédé qui comprend le chargement du produit de co-condensation, d'un composé d'ammonium, tel que l'hydrogénocarbonate d'ammonium, le carbonate d'ammonium et l'acétate d'ammonium et un sel de métal polyvalent (tel que le dibenzoate de zinc, l'hydroxybenzoate de zinc, le formiate de zinc, l'acétate de zinc, le propionate de zinc, l'acétate de magnésium ou le propionate de nickel) et la mise en oeuvre sur ces produits d'une réaction en thermofusion à une température de 120 à 200°C à l'air ou dans une atmosphère d'un gaz inerte, tel que l'azote ou l'hélium et le refroidissement subséquent du mélange réactionnel.

(2) Procédé conformément auquel on dissout le produit de co-condensation dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium et analogues et on ajoute ensuite une quantité appropriée d'une solution aqueuse d'un sel de métal polyvalent hydrosoluble (tel que le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium ou le sulfate de nickel) à la solution, de manière à réaliser la réaction de double décomposition et on filtre et on sèche ensuite le produit de la réaction.

(3) Procédé conformément auquel on dissout le produit de co-condensation dans un solvant organique hydrophile à faible point d'ébullition (tel que l'éthanol, le méthanol et l'acétone) contenant de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium et analogues, de façon à engendrer une solution d'un phénolate du produit de co-condensation, puis on ajoute une solution d'un sel de métal polyvalent, tel que le chlorure de zin, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium ou le chlorure de nickel, dans un solvant organique hydrophile, de façon à réaliser une double décomposition dans le solvant organique hydrophile et on décharge ensuite le produit dans de l'eau et on le sèche ou bien, après la mise en oeuvre de la double décomposition, on chauffe le produit de façon à chasser le solvant.

(4) Procédé conformément auquel on soumet le produit de co-condensation à une réaction en thermofusion avec de l'oxyde de zinc ou du carbonate de zinc, en présence d'un sel d'ammonium de l'acide benzoïque ou de l'acide formique.

En général, on micropulvérise le produit de co-condensation de phénol p-substitué , de phénol trifonctionnel ou de phénol supérieur et de formaldéhyde ou le sel de métal polyvalent du produit de co-condensation obtenu par les procédés illustrés ci-dessus, en présence d'un agent de dispersion, dans un appareil de pulvérisation du type humide, comme un broyeur à boulets, un concasseur ou un broyeur à sable, de façon à obtenir

une suspension aqueuse. On revêt un support, tel que du papier, de la suspension aqueuse et on le sèche pour engendrer une feuille de développement de révélation de couleur pour des matières d'enregistrement sensibles à la pression.

Dans le révélateur ou développateur conforme à l'invention, au fur et à mesure de l'élévation du rapport molaire du formaldéhyde aux phénols, le degré moyen de condensation de la résine de phénol tend à s'élever et la vitesse du développement de la révélation de couleur tend à diminuer. Le rapport molaire du formaldéhyde aux phénols est déterminé de telle manière que le produit de co-condensation ainsi obtenu ou son sel de métal polyvalent possède un point de ramollissement (mesuré par le procédé de bague et d'anneau décrit dans JIS K-2531) de 70 à 140°C, de préférence de 80 à 110°C. Si le point de ramollissement est inférieur à 70°C, les opérations de sa pulvérisation et de sa formation en une suspension aqueuse sont difficiles. D'autre part, lorsque le point de ramollissement excède 140°C, le comportement de révélation de développement de couleur du produit de condensation et de son sel de métal polyvalent est réduit au point qu'il n'est plus utilisable pour des applications pratiques. Pour la formation du sel de métal polyvalent du produit de co-condensation par les procédés illustrés ci-dessus,

la quantité de sel de métal polyvalent utilisée varie de 1 à 8 % en poids, de préférence de 2 à 6 % en poids, sous forme de métal sur base du poids du produit de co-condensation. Si la quantité de sel de métal est inférieure à 1 % en poids, l'effet d'élévation du comportement de développement de révélation de couleur par la formation de sel de métal est faible et si cette quantité excède 8 % en poids, il ne se produit plus de quelconque nouvel essai d'amélioration du comportement et le sel de métal résultant est difficile à former dans une suspension aqueuse.

Pour la fabrication d'une feuille d'enregistrement sensible à la pression, en utilisant le révélateur ou développateur de couleur conforme à l'invention, on prépare une composition de revêtement aqueuse contenant le révélateur de couleur suivant l'invention produit de la manière précédemment indiquée. Pour la préparation de la composition de revêtement aqueuse, non seulement l'agent de développement ou de révélation de couleur conforme à l'invention à titre d'ingrédient principal, mais également (1) un pigment inorganique ou organique, (2) un agent de dispersion du pigment, (3) un liant de revêtement et (4) d'autres additifs de diverses natures s'ajoutent dans l'ordre indiqué pour ajuster les propriétés surfaciques de la feuille d'enregistrement sensible à la pression.

A titre d'exemples du pigment inorganique ou organique (1) on peut citer le kaolin, la benzonite, le talc, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, l'oxyde d'aluminium (alumine), l'oxyde de silicium (silice), le blanc satiné, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc et une émulsion de polystyrène. A titre d'exemples de l'agent de dispersion du pigment (2), on peut citer le métaphosphate de sodium, l'hexaméthylphosphate de sodium, des sels du type polyphosphate, tels que le tripolyphosphate de sodium, le poly (acrylate de sodium) et le poly (carboxylate de sodium). A titre d'exemples du liant de revêtement (3) on peut citer des solutions aqueuses d'amidons modifiés, comme l'amidon oxydé, l'amidon traité à l'enzyme, l'amidon traité à l'urée-acide phosphorique et l'amidon alkylé, des solutions aqueuses de polymères synthétiques hydrosolubles, comme l'alcool polyvinylique, l'hydroxyéthyl cellulose, la carboxyméthyl cellulose et la méthyl cellulose, des latex de caoutchouc synthétique, tels que le latex de styrène-butadiène (SBR) et le latex de butadiène et de méthacrylate de butyle (MBR), une émulsion de polymère d'acétate de vinyle et une émulsion d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle. Comme exemples des autres additifs (4), on peut citer des agents de blanchiment fluorescents, des agents anti-mousse, des agents de réglage de la viscosité, des inhibiteurs de pulvérisation, des agents de réglage de la boue, des lubrifiants et des agents imperméabilisants.

Si on le souhaite, la composition de revêtement aqueuse peut également contenir un autre composant possédant une aptitude de développement ou de révélation de couleur, par exemple, (1) un acide solide inorganique naturel, tel que l'argile activée, (2) une résine phénolique, telle qu'un produit de condensation de p-phénylphénol et de formaldéhyde, (3) un sel de métal d'un acide salicylique substitué, tel que l'acide 3,5-di-α-méthylbenzylsalicylique ou l'acide 3-phényl-5-α,α-diméthylbenzylsalicylique ou (4) un dérivé d'acide sulfonique, tel que l'acide polystyrène sulfonique.

On prépare une feuille de développement ou de révélation de couleur pour une feuille d'enregistrement sensible à la pression, qui contient le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention en revêtant un support, tel que le papier, de la composition aqueuse résultante. La quantité de la composition de revêtement aqueuse est généralement de -0,5 g/m^2, de préférence de 1 à 8 g/m^2, sous forme de poids sec. Le comportement de révélation ou de développement de couleur de la feuille d'enregistrement sensible à la pression comportant une composition de revêtement aqueuse contenant, à titre de développateur ou de révélateur de couleur principale, le produit de co-condensation de phénol p-substitué, de phénol bifonctionnel ou de phénol supérieur et de formaldéhyde et/ou un sel de métal polyvalent de ce produit de co-condensation conforme à l'invention, dépend principalement

de la concentration de la composition de développement de révélation de couleur dans la composition de revêtement aqueuse et l'application du développateur ou du révélateur de couleur en une quantité supérieure à 10 g/m^2 est désavantageuse, à la fois du point de vue du comportement et de l'économie.

Le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention possède un comportement bien meilleur /comportement de révélation ou de développement de couleur (la vitesse de développement de la révélation de couleur est supérieure et la densité de la couleur développée révélée est supérieure), résistance aux conditions atmosphériques, résistance à l'huile/ que celui des développateurs ou révélateurs de couleur connus pour des matières d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuilles multiples ou à feuille unique et peut engendrer des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression possédant des valeurs commercialisables très supérieures.

En vue de son utilisation dans des matières d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuilles multiples, le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention possède les caractéristiques suivantes :

(1) il possède un excellent comportement de révélation de développement de couleur à la fois quant à la vitesse du développement ou de la révélation de couleur et quant à la densité finale atteinte de la

couleur développée ou révélée et présente une aptitude de développement ou de révélation de couleur très améliorée aux basses températures;

(2) la résistance au jaunissement d'une feuille revêtue du développateur ou du révélateur de couleur augmente et le degré de maculage ou de coloration par suite d'oxydation au cours d'une exposition à de la lumière et dans une atmosphère d'un gaz oxydant est bien inférieure au même degré que l'on pouvait obtenir dans le cas d'un produit de condensation de p-phénylphénol de formaldéhyde utilisé jusqu'à présent;

(3) une image colorée développée par la réaction du développateur ou du révélateur de couleur sur un colorant possède d'excellentes caractéristiques de solidité;

(4) le produit a une excellente stabilité aux solvants; par exemple, le degré d'évanescence d'une image colorée par contact avec de l'essence ou un solvant organique contenant de l'oxygène, tel que le phtalate de dioxyle, est fortement réduit;

(5) l'image colorée possède une excellente résistance à l'eau.

Par conséquent, par l'utilisation du développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention, on peut obtenir des matières d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuilles multiples possédant des propriétés globales nettement supérieures à celle des

matières d'enregistrement sensibles à la pression, en forme de feuille classique.

Au surplus, pour l'utilisation dans des matières en feuilles d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuille unique, le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention manifeste un bien meilleur comportement de développement de révélation de couleur (tant par la vitesse de la révélation du développement de couleur que par la densité finale obtenue de la couleur développée révélée) et possède une meilleure stabilité à la conservation que le produit de co-condensation de p-octylphénol, de phénol et de formaldéhyde antérieurement utilisé et, conformément à l'invention, on peut obtenir les matières en feuilles d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuille unique possédant une excellente qualité. Etant donné qu'une matière en feuille d'enregistrement sensible à la pression du type à feuille unique, ou qu'une feuille d'enregistrement sensible à la pression autonome, contient des microcapsules d'une solution d'un colorant sensible à la pression dans un solvant hydrophobe non volatil et de fines particules d'un développateur révélateur de couleur, qui sont présentes en contact mutuel sur la même surface, il se pose un problème de révélation ou de développement de couleur spontané (auquel on se réfère sous le terme de ''maculage'' ou ''formation de fond'') au cours du revêtement ou de la conservation (plus particulièrement dans des conditions de température élevée et d'humidité élevée) et, par conséquent,

une technique de revêtement d'un niveau de complexité élevé est nécessaire.

Le maculage se révèle être fortement prononcé dans des conditions de chaleur humide et ce degré de maculage fluctue fortement avec le type de développateur ou de révélateur de couleur mis en oeuvre. Le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention se caractérise par le fait que grâce à son comportement de développement ou de révélation de couleur bien supérieur à celui des divers développateurs ou révélateurs de couleur proposés jusqu'à présent, il possède une tendance bien plus réduite au développement spontané de couleur dans des conditions de chaleur humide. Par conséquent, le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention a rendu possible d'élargir le domaine d'utilisation des matières en feuilles d'enregistrement sensibles à la pression du type à feuille unique ou autonome, dont l'application se limitait jusqu'à présent, par suite des performances de développement ou de révélation de couleur limitée des développateurs ou révélateurs classiques.

Les exemples qui suivent, les exemples comparatifs et les exemples de référence illustrent la présente invention de manière plus spécifique mais sans pour autant la limiter d'une quelconque façon.

Dans les exemples de référence , on a préparer des suspensions aqueuses de développateurs ou révélateurs de couleur, des compositions de revêtement aqueuses et

de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression (feuilles CF et feuilles BC) par mise en oeuvre des procédés qui suivent et on a mesuré les propriétés des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression obtenues par mise en oeuvre des procédés suivants.

I. Préparation d'une suspension aqueuse d'un révélateur de couleur.

On a dispersé 40 parties en poids de chacun des révélateurs de couleur obtenus dans les exemples ou dans les exemples comparatifs, 2,0 parties en poids d'un surfactif anionique polymère et 58 parties en poids d'eau, à l'aide d'un broyeur à sable, de façon à engendrer une suspension aqueuse possédant un calibre moyen des particules de 2 microns.

II. Préparation d'une composition de revêtement aqueuse.

On a préparé une composition de revêtement aqueuse en utilisant la suspension aqueuse du développateur ou révélateur de couleur, telle que préparée dans le paragraphe I en respectant la composition suivante :

	(Parties en poids)
Argile du type kaolin	13
Carbonate de calcium	2
Métaphosphate de sodium	0,1
Amidon oxydé	15 (solution aqueuse à 15 %)
Latex de styrène-butadiène	2,5 (dispersion aqueuse à 50 %)
Suspension aqueuse du développateur ou révélateur de couleur	6,0
Eau	13,9
Total	52,5

III. Production d'une feuille d'enregistrement sensible à la pression.

(a) Procédé de production d'une feuille CF (feuille pour une matière en feuille d'enregistrement sensible à la pression du type à feuilles multiples) :

on a revêtu une feuille d'un papier disponible dans le commerce, de qualité fine, possédant une base pondérale de 50 g/m^2 , d'une composition de revêtement aqueuse préparée de la manière décrite au paragraphe II ci-dessus, à l'aide d'un enducteur à barre et on l'a séchée de façon que le poids à sec de la composition de revêtement fût de 6,0 g/m^2 , de façon à engendrer une feuille CF ;

(b) feuille SC (matière en feuille d'enregistrement sensible à la pression, du type à feuille unique) :

(1) on a revêtu une feuille de papier de qualité fine, possédant une base pondérale de 50 g/m^2 , d'un mélange (100:10 rapport des substances sèches) de microcapsules contenant de fines gouttelettes liquides de diisopropyl naphtalène contenant en solution 3 parties en poids de lactone de violet cristallisé (obtenu par le procédé de coacervation G-A) et une solution aqueuse d'amidon oxydé et on a séché le tout de façon que la quantité sèche du revêtement fût de 5 g/m^2. Ensuite, on a revêtu la partie supérieure de la couche précitée, de la composition de revêtement

aqueuse contenant le développateur ou révélateur de couleur préparé de la manière décrite en II ci-dessus, de façon à obtenir une feuille SC capable de produire une couleur bleue;

(2) on a préparé une feuille SC capable de produire une teinte noire de la même manière que celle décrite en (1) ci-dessus, sauf que l'on a utilisé des microcapsules contenant du diisopropyl naphtalène contenant en solution 5 % de 3-diéthylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane, au lieu des microcapsules utilisées en (1) ci-dessus.

IV. Procédés de mesure des diverses propriétés des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression

(a) Comportement au développement de révélation de couleur de la feuille CF (développement de révélation de couleur par impressions à la machine à écrire et au rouleau de calandrage)

i) développement de révélation de couleur par impression à la machine à écrire (T.I)

Afin de mesurer le comportement de la feuille CF à développer une couleur avec une feuille CB formatrice d'une couleur bleue et avec une feuille CB formatrice d'une couleur noire que l'on utilise généralement, on a déposé la feuille CF et (a) une feuille CB formatrice de couleur bleue disponible dans le commerce contenant de la lactone de violet cristallisé à titre de colorant sensible à la pression principale ou (b) une feuille CB formatrice de couleur noire disponible

dans le commerce contenant du 3-diéthylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane comme colorant sensible à la pression principale, l'une par-dessus l'autre avec leur surface revêtue se faisant mutuellement face et on a appliqué une pression d'impression à l'aide d'une machine à écrire électrique pour engendrer une couleur. On a déterminé la densité de la couleur engendrée en mesurant la réflectance de la feuille CF à l'aide d'un colorimètre Hunter modèle TSS (vendu et fabriqué par la société Toyo Seiki Co., Ltd., Japon) possédant un filtre de teinte ambre. On a mesuré la densité initiale de la couleur développée 15 secondes après le développement de couleur par l'impression à la machine à écrire et on a mesuré la densité finale de la couleur développée, 48 heures après le développement de couleur. La densité de la couleur développée s'exprime en réflectance (%) et les valeurs de la réflectance inférieure indiquent des couleurs développées de densité supérieure. Au surplus, lorsque la densité initiale de la couleur développée est supérieure et que la différence entre la densité initiale et la densité finale est faible, la vitesse du développement de la révélation de couleur est élevée et le comportement de développement de révélation de couleur est meilleure dans les applications pratiques.

Afin d'examiner l'évanescence spontanée précoce de l'image colorée, on a mesuré la densité de la couleur

développée 10 jours après le développement de couleur. Lorsque la valeur de la réflectance devient élevée par mesure après 10 jours, cela signifie que l'image colorée a tendance à subir une évanescence précoce.

ii) Révélation au développement de couleur par impression au rouleau de calandrage (C.I)

On a séparément posé l'une sur l'autre une feuille CF et la feuille CB formatrice de couleur bleue avec leurs surfaces revêtue se faisant mutuellement face et on a appliqué une pression à l'aide d'un rouleau ou cylindre de calandrage sous une charge de 100 kg/cm^2 , de façon à engendrer une couleur. On a mesuré la densité de la couleur développée, 1 heure après le développement de la couleur à l'aide du colorimètre Hunter possédant un filtre ambre et on l'a exprimée en réflectance (%).

On a conservé les feuilles d'enregistrement sensibles à la pression et les feuilles CB utilisées et on a effectué des essais de développement de couleur dans une chambre à température constante et à humidité constante à conditionnement d'air à 20°C et à 65 % d'humidité relative (RH) selon la norme JIS P8111-1976 (pré-traitement de feuilles d'essai). Au surplus, avant les essais de développement de la couleur, on a réglé l'humidité des feuilles CF et SC pendant un jour et une nuit dans la chambre à température constante et à humidité constante susmentionnée.

iii) Développabilité de la couleur à basse température

La développabilité de la couleur d'une feuille d'enregistrement sensible à la pression tend à diminuer aux basses températures et cette tendance est particulièrement remarquable lors de la formation d'une couleur noire. Ce désavantage a exclu la commercialisation répandue de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression dans les régions à climat froid.

On a testé à 10°C le développement de couleur noire de la feuille CF dont le comportement de développement dépend fortement de la température par impression à la machine à écrire. Avant de procéder à l'essai, on a maintenu tant la feuille CB que la feuille CF à température réglée pendant un jour et une nuit dans une chambre à température constante à 10°C.

(b) Résistance au jaunissement de la feuille CF

i) Résistance au jaunissement de la feuille CF par exposition à la lumière solaire directe

On a exposé la feuille CF à la lumière solaire directe pendant 10 heures et on a mesuré la réflectance du papier CF à l'aide du colorimètre Hunter possédant un filtre bleu, avant et après l'exposition à la lumière solaire. Les valeurs de réflectance élevée sont l'indication de plus faibles degrés de jaunissement dus à la lumière.

ii) Résistance au jaunissement de la feuille CF en atmosphère de gaz oxydant (résistance au jaunissement au cours de la conservation)

Afin d'examiner le degré de jaunissement de la surface de la feuille CF au cours d'une conservation à long terme, en particulier au cours d'une conservation en atmosphère d'un gaz oxydant, on a exposé la feuille CF pendant 45 minutes à une atmosphère d'un gaz NO_x et on a mesuré sa réflectance (en utilisant un filtre ambre) avant et après l'exposition au gaz, conformément à la norme JIS L-1055-1961 (procédé pour tester le degré de solidité à l'oxyde d'azote gazeux de colorants et de teintures).

Des valeurs de réflectance élevée indiquent un moindre jaunissement de la surface de la feuille après exposition à NO_x .

(c) Résistance à l'évanescence à la lumière de la feuille CF sur laquelle on a développé une couleur

On a exposé la feuille CF sur laquelle on avait développé une couleur par impression à la machine à écrire de la manière décrite plus haut, pendant 2 heures à l'action d'un fadéomètre à arc de carbone ultra-violet (fabriqué par Suga Testing Machine Co., Ltd.) et on a mesuré sa réflectance (en utilisant un filtre ambre) avant et après l'exposition. Des valeurs de réflectance inférieure indiquent que l'image colorée conserve une couleur profonde après exposition à de la lumière.

(d) Résistance aux solvants de la feuille CF sur laquelle on a développé une couleur

i) Résistance à l'évanescence de la couleur provoquée par des plastifiants

On a préparé des microcapsules contenant du phtalate de dioctyle (DOP), un plastifiant d'utilisation largement répandue pour des résines de chlorure de vinyle, préparé par le procédé de coacervation G-A connu et on en a revêtu un papier de qualité fine possédant une base pondérale de 40 g/m^2 et on les a séchées de façon à ce que la quantité sèche du revêtement fût de 4,0 g/m^2, de façon à former une feuille de DOP. On a superposé la surface microcapsulaire de la feuille de DOP à une surface colorée en bleu de la feuille CF (la teinte de couleur bleue ayant été développée par impression à la machine à écrire) et on a soumis l'ensemble à un passage dans la calandre sous une pression linéaire de 100 kg/cm^2, de façon à provoquer la migration du DOP dans les microcapsules vers la surface colorée de la feuille CF. On a mesuré la réflectance (en utilisant un filtre ambre) de la feuille CF un jour plus tard.

Lorsque la réflectance après l'essai est inférieure et que sa différence avec la réflectance finale de la couleur développée au cours du développement de couleur par l'impression à la machine à écrire est plus faible, la tendance à l'évanescence de la couleur provoquée par le plastifiant est inférieure, entraînant une moindre fréquence de trouble de disparition d'image

qui se produit, par exemple, au cours de la conservation à long terme de feuilles d'enregistrement sensibles à la pression (sur lesquelles on a formé une couleur) dans des dossiers en résine de chlorure de vinyle.

ii) Evanescence de la couleur provoquée par l'essence

On a plongé une feuille CF sur laquelle on avait développé une teinte bleue pendant une seconde dans de l'essence et on a qualitativement observé le degré de disparition de l'image colorée. Le degré de disparation de l'image colorée s'exprime comme suit :

○ : pas de changement

Δ : disparition dans une certaine mesure

X : disparition complète.

(e) Degré de maculage de la feuille SC dans un état de chaleur humide (résistance à la souillure par la chaleur humide)

On a conservé la feuille SC pendant 2 heures dans un récipient à température constante et à humidité constante à 50°C et à une humidité relative de 95 %. On a mesuré les réflectances avant et après l'essai (L_0 et L_1) à l'aide du colorimètre Hunter possédant un filtre ambre. Des valeurs de réflectance élevée après l'essai, indiquent de moindres degrés de maculage spontané dans des conditions de chaleur humide et une moindre formation d'un fond au cours de la conservation à long terme.

EXEMPLE 1

Dans un récipient de réaction en verre, on a fait réagir 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 59,0 g (1,57 moles) de paraformaldéhyde à 80 % et 4,5 g d'acide oxalique dihydraté, pendant 12 heures, sous reflux d'eau (100°C), de façon à former un intermédiaire de réaction. Après le déroulement de la réaction pendant 12 heures, 87 % du formaldéhyde mis en oeuvre étaient consommés. Le rapport molaire du formaldéhyde au p-tert-octylphénol (Fa/POP) était de 1,37:1. On a ajouté du phénol (70,5 g, 0,75 mole) à l'intermédiaire de réaction et on l'a fait réagir à 100°C pendant 2 heures. On a déshydraté le mélange de réaction à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite en le chauffant jusqu'à une température de 160°C, de manière à obtenir un produit de co-condensation de formaldéhyde et de p-tert-octylphénol transparent jaune pâle (point de ramollissement : 98°C).

EXEMPLE 2

Lorsque l'on a fait réagir 212 g (1 mole) de p-α,α-diméthylbenzylphénol, 110,3 g (1,36 moles) de formaline à 37 % et 10,6 g d'acide chlorhydrique à 10 %, pendant 6 heures, au reflux d'eau (100°C), on a obtenu un intermédiaire de réaction [rapport molaire du formaldéhyde au p-α,α-diméthylbenzylphénol (Fa/p-α,α-diméthylbenzylphénol) = 1,22 : 1] la réaction ayant consommé 90 % du formaldéhyde mis en oeuvre.

On a ajouté du phénol (56,4 g, 0,6 mole) à l'intermédiaire des réactions et on a laissé la réaction se poursuivre à 100°C pendant 1 heure. On a déshydraté le mélange réactionnel à la pression atmosphérique et ensuite, sous pression réduite en le chauffant jusqu'à une température de 165°C, de façon à obtenir un produit de co-condensation de formaldéhyde, de phénol et de p-α,α-diméthylbenzylphénol transparent jaune pâle (point de ramollissement : 92°C).

EXEMPLE 3

On a dissous 176 g (1 mole) de p-cyclohexylphénol, 54,0 g (1,44 moles) de paraformaldéhyde à 80 % et 0,8 g d'acide trichloracétique dans 200 ml d'isooctane et on a laissé la réaction se poursuivre pendant 5 heures au point d'ébullition (99°C) de l'isooctane. On a ainsi obtenu un intermédiaire de réaction ayant consommé 92 % du formaldéhyde mis en oeuvre (rapport molaire du formaldéhyde au p-cyclohexylphénol, Fa/PCHP = 1,32 : 1).

On a ajouté du phénol (75,2 g; 0,8 mole) à l'intermédiaire de réaction et on a laissé la réaction se poursuivre à 99°C pendant 2 heures. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 160°C, de façon à chasser l'eau et le solvant et a ainsi obtenir un produit de co-condensation de formaldéhyde, de phénol et de p-cyclohexylphénol transparent jaune pâle (point de ramollissement 105°C).

EXEMPLE 4

On a fait réagir 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 220 g (1 mole) de p-nonylphénol, 100,1 g (2,67 moles) de paraformaldéhyde à 80 % et 0,8 g d'acide p-toluène sulfonique, sous reflux d'eau, à 100°C, pendant 10 heures. On a ainsi obtenu un intermédiaire de réaction ayant consommé 85 % du formaldéhyde mis en oeuvre. On a ajouté du phénol (94 g; 1 mole) à l'intermédiaire de réaction et on a laissé la réaction se poursuivre pendant 3 heures. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel à 170°C, de manière à le déshydrater et a ainsi obtenir un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de p-nonylphénol de phénol et de formaldéhyde brun pâle.

EXEMPLE 5

On a dissous 176 g (1 mole) de p-cyclohexylphénol, 42,2 g (1,13 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 3,5 g d'acide oxalique dans 300 ml de cyclohexane et on a fait réagir ces composés pendant 14 heures au point d'ébullition du cyclohexane de manière à obtenir un intermédiaire de réaction ayant consommé 82 % du formaldéhyde mis en oeuvre. On a ajouté 83,4 g (0,31 mole) de 4,4'-cyclohexylidènediphénol et 23,5 g (0,25 mole) de phénol à l'intermédiaire de réaction et on a laissé la réaction se poursuivre pendant 4 heures. Ensuite, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 160°C de manière à chasser l'eau et le solvant et à ainsi obtenir un produit de co-condensation de formaldéhyde, phénol, de 4,4'-cyclohexylidènediphénol et de p-cyclohexylphénol

jaune pâle (point de ramollissement : 108°C).

EXEMPLE COMPARATIF 1

On a fait réagir 164 g (1 mole) de p-tert-amylphénol, 64 g (0,68 mole) de phénol, 47,8 g (1,27 moles) de paraformaldéhyde à 80 % et 2,11 g d'acide oxalique sous reflux d'eau, pendant 6 heures et on a ensuite chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 160°C de façon à le déshydrater et à achever la réaction. On a ainsi obtenu un produit de co-condensation de p-tert-amylphénol, de phénol et de formaldéhyde possédant un point de ramollissement de 94°C.

EXEMPLE COMPARATIF 2

On a fait réagir 212 g (1 mole) de p-α,α-diméthylbenzylphénol, de 54,6 g (0,58 mole) de phénol, de 50,4 g (1,34 moles) de paraformaldéhyde à 80 % et 2,7 g d'acide oxalique, sous reflux d'eau, pendant 6 heures et on a ensuite chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 170°C de façon à le déshydrater et à recueillir ainsi un produit de co-condensation de p-α,α-diméthylbenzylphénol, de phénol et de formaldéhyde transparent jaune pâle possédant un point de ramollissement de 90°C.

EXEMPLE COMPARATIF 3

On a introduit 375 g (1,8 mole de p-tert-octylphénol, 75 g (0,8 mole) de phénol, 50 g (0,22 mole) de 4,4'-isopropylidènebiphénol (bisphénol A), 215 g (2,65 moles) de formaline à 37 %, 10 g d'acide oxalique

et 100 g de xylène dans un réacteur et on a ensuite porté ces composés au reflux pendant 7 heures au point d'ébullition de l'azéotrope eau-xylène. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 170°C, tout en chassant l'eau et le solvant, de façon à obtenir ainsi un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol, de bisphénol A et de formaldéhyde possédant un point de ramollissement de 85°C.

EXEMPLE COMPARATIF 4

On a condensé 170 g (1 mole) de p-phénylphénol, 65 g (0,8 mole) de formaline à 37 %, 10 cc d'acide chlorhydrique concentré, 1,0 g d'acide oxalique dihydraté et 40 cc d'eau sous reflux d'eau, pendant 10 heures. On a ensuite chauffé le mélange réactionnel et on l'a déshydraté et on l'a chauffé jusqu'à 170°C de façon à achever la réaction. On a ainsi obtenu un produit de condensation de p-phénylphénol et de formaldéhyde possédant un point de ramollissement de 90°C.

EXEMPLE COMPARATIF 5

On a condensé 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 68,9 g (0,85 mole) de formaline à 37 % et 2,06 g d'oxyde p-toluène sulfonique, sous reflux d'eau, pendant 3 heures. On a ensuite déshydraté le mélange réactionnel en le chauffant pour achever la réaction. On a ainsi obtenu un produit de condensation de p-tert-octylphénol et de

formaldéhyde possédant un point de ramollissement de 101°C.

EXEMPLE DE REFERENCE 1

On a préparé des feuilles SC et des feuilles CF en utilisant les développateurs ou révélateurs de couleur produits dans les exemples 1 à 5 et les exemples comparatifs 1 à 5 et on a testé leur comportement dans des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression. Les résultats obtenus apparaissent dans le tableau 1.

Tableau 1

Révélateur de couleur	Comportement de la feuille SC								Comportement de la feuille CF							
	Densité de couleur						Résistance S.C.H.		Densité de couleur					Résistance au jaunissement		
	Bleue			Noire						Bleue		Noire				
	Non développé	TI, initiale	TI, finale	Non développé	TI, initiale	TI, finale	Bleue	Noire	Non développé	TI, initiale	TI, finale	TI, initiale	TI, finale	Non traité	Exposé à la L.S.	Exposé à NOx
EX. 1	88,0	64,5	54,4	87,5	60,2	53,5	82,4	81,8	89,5	57,8	52,0	56,7	48,7	83,2	74,9	74,2
EX. 2	88,0	66,0	53,0	87,5	61,0	51,5	83,2	82,0	89,5	58,0	50,2	57,0	47,7	83,2	76,3	76,2
EX. 3	88,0	64,8	52,9	87,5	60,9	52,0	82,8	81,3	89,5	56,9	51,0	55,8	48,0	83,2	75,8	76,1
EX. 4	88,0	65,3	54,0	87,5	61,8	53,4	81,8	80,4	89,5	58,5	52,2	56,1	49,0	83,1	74,7	73,2
EX. 5	87,9	65,9	52,8	87,5	60,7	51,3	83,4	81,2	89,5	57,5	50,1	56,4	48,5	83,2	74,1	75,8
CEX. 1	88,0	71,6	55,0	87,5	68,7	54,2	82,3	81,4	89,4	63,5	52,8	65,3	51,4	83,1	75,0	71,0
CEX. 2	88,0	73,4	53,8	87,4	72,0	52,2	82,0	81,0	89,5	64,0	51,3	64,7	49,7	83,2	74,8	73,8
CEX. 3	87,0	70,0	56,3	87,3	68,5	57,8	78,0	77,7	89,3	64,7	52,9	63,9	49,4	82,9	75,8	73,4
CEX. 4	86,0 (*1)	64,0	51,0	84,0 (*1)	65,8	50,5	57,3	56,1	89,0	54,6	48,0	61,0	45,8	82,7	59,8	62,0
CEX. 5	88,0	76,2	59,5	87,5	70,4	61,4	83,5	81,5	89,6	65,3	60,4	62,3	56,3	83,0	73,2	69,8

EX. = Exemple
CEX. = Exemple comparatif
S.C.H. = Souillure à la chaleur humide
L.S. = Lumière solaire.

(*) : Couleur pâle développée au cours du revêtement et du séchage de feuille SC (tant dans les développements bleus que noirs).

EXEMPLE 6

On a fait réagir 212 g (1 mole) de p-α,α-diméthylbenzylphénol, 121,6 g (1,5 mole) de formaline à 37 % et 1,06 g d'hydroxyde de sodium, à 80°C, pendant 4 heures dans un réacteur en verre. Le formaldéhyde mis en oeuvre fut totalement consommé (100 %) au cours de la réaction de formation du résol et on ne put déceler de formaldéhyde résiduel. On a ajouté une solution aqueuse à 5 % de HCl au résol ainsi obtenu (constitué principalement d'un produit monométhylolé et diméthylolé) de p-α,α-diméthylbenzylphénol, afin de neutraliser le mélange réactionnel jusqu'à un pH de 5. On l'a ensuite laissé au repos et on l'a séparé en une couche de p-α,α-diméthylbenzylphénol-résol et une couche aqueuse et on a séparé la couche aqueuse. On a ajouté du phénol, 100 g (1,06 moles) et 3,0 g d'acide oxalique déshydraté pour déclencher la réaction de co-condensation du p-α,α-diméthylbenzylphénol-résol avec le phénol. Tout en éliminant l'eau formée par distillation à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 170°C, de façon à obtenir 320 g d'un produit de co-condensation de p-α,α-diméthylbenzylphénol, de phénol et de formaldéhyde de teinte jaune pâle, possédant un point de ramollissement de 90°C.

EXEMPLE 7

On a dissous 176 g (1 mole) de p-cyclohexylphénol, 48,75 g (1,3 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 1,6 g d'hydroxyde de potassium dans 200 ml de cyclohexane et on a fait réagir les constituants au point d'ébullition du cyclohexane pendant 2 heures, sous agitation, de façon à obtenir un résol de p-cyclohexylphénol. Le résol était principalement constitué d'un produit monométhylolé et d'un produit diméthylolé du p-cyclohexylphénol et le formaldéhyde mis en oeuvre fut totalement consommé (100 %) au cours de la réaction de formation du résol et on ne put déceler de formaldéhyde résiduel.

On a ajouté de l'eau (200 ml) et une solution aqueuse à 10 % de HCl à la solution de résol/cyclohexane afin d'ajuster son pH à 5,5. On a ensuite convenablement agité la solution et on l'a laissée au repos afin de la laisser se séparer en une couche aqueuse et une couche huileuse. On a séparé la couche aqueuse. On a ajouté du phénol (94 g; 1 mole) et 27 g d'une solution aqueuse à 10 % de HCl à la couche huileuse neutralisée et on a chauffé le mélange afin de réaliser la réaction de co-condensation du p-cyclohexylphénol-résol et du phénol. On a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 165°C, tout en chassant l'eau et le solvant du type cyclohexane par distillation à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite. On a ainsi obtenu 278 g d'un produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde de teinte jaune pâle possédant un point de ramollissement de 101°C.

EXEMPLE 8

On a fait réagir 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 141,9 g (1,75 moles) de formaline à 37 % et 2,0 g d'hydroxyde de calcium à 90°C pendant 2 heures, dans un réacteur en verre, de façon à former un résol de p-tert-octylphénol. On a agité une solution aqueuse à 10 % d'acide sulfurique au résol de façon à ajuster son pH à 6. On a ensuite laissé reposer le mélange afin de provoquer sa séparation en une couche de p-tert-octylphénol-résol et une couche aqueuse. On a séparé la couche aqueuse et on a ajouté 200 g d'eau à la couche de résol. On a pleinement agité le mélange et on l'a ensuite laissé au repos. On a séparé la couche aqueuse.

On a ajouté du phénol (141 g; 1,5 moles) et 2,5 g d'acide oxalique dihydraté à la couche de résol et on a chauffé le mélange de façon à réaliser la réaction de co-condensation du p-tert-octylphénol-résol et du phénol. Tout en chassant l'eau formée et la matière volatile à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 160°C, de façon à obtenir 358 g d'un produit de cc-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol et de formaldéhyde possédant un point de ramollissement de 85°C.

EXEMPLE 9

On a dissous 150 g (1 mole) de p-tert-butylphénol, 48 g (1,28 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 3 g d'hydroxyde de sodium dans 200 g de benzène et on a

fait réagir le mélange à 80°C pendant 2 heures, de façon à engendrer un résol de p-tert-butylphénol.

On a ajouté de l'eau (200 g) et 27,5 g d'une solution aqueuse à 10 % de HCl à la solution de résol-benzène et on a complètement agité le mélange. On a ensuite laissé reposer le mélange et on en a séparé la couche aqueuse. On a ensuite ajouté 136,8 g (0,6 mole) de 4,4'-isopropylidènediphénol et 0,60 g d'acide p-toluène sulfonique à la couche de résol et on a chauffé le mélange de façon à réaliser la réaction de co-condensation du résol de p-tert-butylphénol et du 4,4'-isopropylidène diphénol. Tout en chassant le benzène et l'eau du système réactionnel à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 150°C, de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de 4,4'-isopropylidènediphénol et de formaldéhyde possédant un point de ramollissement de 125°C.

EXEMPLE COMPARATIF 6

On a condensé 212 g (1 mole) de p-α,α-diméthyl-benzylphénol, 47 g (0,5 mole) de phénol, 45,0 g (1,2 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 2,5 g d'acide oxalique dihydraté, sous reflux d'eau (100°C), pendant 6 heures. On a déshydraté le mélange réactionnel en le chauffant jusqu'à 170°C à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite de façon à achever la réaction et à obtenir ainsi un produit de co-

condensation de p-α,α-diméthylbenzylphénol, de phénol et de formaldéhyde transparent jaune pâle, possédant un point de ramollissement de 85°C.

EXEMPLE COMPARATIF 7

On a condensé 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 60 g (0,64 mole) de phénol, 121,0 g (1,5 mole) de formaline à 37 % et 1,5 g de HCl à 35 %, sous reflux d'eau, pendant 10 heures. On a déshydraté le mélange réactionnel en le chauffant jusqu'à 160°C à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol et de fomaldéhyde, de teinte jaune pâle, possédant un point de ramollissement de 102°C.

EXEMPLE COMPARATIF 8

On a versé 375 g (1,82 mole) de p-tert-octylphénol, 75 g (0,8 mole) de phénol, 50 g (0,22 mole) de 4,4'-isopropylidènediphénol, 215 g (2,7 moles) de formaline à 37 %, 10 g d'acide oxalique et 100 g de xylène dans un réacteur et on a ensuite porté ces ingrédients au reflux pendant 7 heures au point d'ébullition de l'azéotrope eau-xylène. On a ensuite traité un mélange de réaction de façon à en séparer l'eau et le solvant et on l'a chauffé jusqu'à 170°C de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de 4,4'-isopropylidènediphénol et de formaldéhyde possédant un point de ramollissement de 85°C.

EXEMPLE COMPARATIF 9

On a fait réagir 131,8 g (0,64 mole) de p-tert-octylphénol, 94 g (1 mole) de phénol, 56,0 g (1,5 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 4,4 g d'acide oxalique dihydraté, à la température d'ébullition de l'eau (100°C) pendant 6 heures. Pendant que l'on déshydratait le mélange réactionnel par chauffage, il devint très visqueux et commença à se gélifier. Par conséquent, l'on a arrêté la réaction. Le gel ainsi obtenu était un gel thermodurcissable qui était insoluble dans l'eau et dans un solvant organique.

EXEMPLE DE REFERENCE 2

On a préparé des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression (feuilles SC et CF) en utilisant les développateurs ou révélateurs de couleur obtenus dans les exemples 6 à 9 et les exemples comparatifs 6 à 8 et on les a testées pour la détermination de diverses propriétés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

Révélateur de couleur	Comportement de la feuille SC								Comportement de la feuille CF							
	Densité de couleur						Resistance S.C.H.		Densité de couleur					Résistance au jaunissement		
	Bleue			Noire						Bleue		Noire				
	Non développé	TI, initiale	TI, finale	Non développé	TI, initiale	TI, finale	Bleue	Noire	Non développé	TI, initiale	TI, finale	TI, initiale	TI, finale	Non traité	Exposé à la L.S.	Exposé à NOx
Ex. 6	88,0	60,2	50,3	87,5	56,8	49,5	82,8	81,2	89,5	55,8	48,2	54,0	47,7	83,2	75,9	75,6
Ex. 7	88,0	60,5	50,0	87,5	54,8	49,8	83,0	80,8	89,5	54,7	48,7	50,8	47,3	83,2	76,3	76,1
Ex. 8	88,0	60,0	52,2	87,5	54,6	52,9	81,8	80,6	89,5	55,7	50,5	52,1	48,5	83,2	75,9	72,3
Ex. 9	88,0	61,5	53,8	87,5	55,0	53,2	81,7	80,9	89,5	56,8	51,0	54,2	48,3	83,2	75,9	71,2
CEx. 6	87,7	72,8	54,0	87,3	71,5	52,4	81,9	80,5	89,5	64,2	51,6	67,8	50,1	83,2	74,8	73,7
CEx. 7	87,7	69,5	55,8	87,3	69,8	57,2	82,0	80,8	89,5	62,5	51,0	60,3	48,6	83,1	73,1	71,9
CEx. 8	87,0	70,0	56,3	87,3	68,5	57,8	78,0	77,7	89,3	64,7	52,9	63,9	49,4	82,9	75,8	73,4

EXEMPLE DE REFERENCE 3

On a répété l'exemple 8 et l'exemple comparatif 7, sauf que le p-tert-octylphénol et le phénol furent utilisés en proportions telles, que le rapport molaire du p-tert-octylphénol au phénol fut respectivement de 1:1,5 , 1:1 , 1,5:1 et 2:1.

Le tableau 3 résume les points de ramollissement et les propriétés des produits de co-condensation ainsi obtenus ainsi que le comportement au développement ou révélation de couleur de feuilles SC préparées en utilisant ces produits de co-condensation comme développateurs ou révélateurs de couleur.

Tableau 3

Révélateur de couleur	Rubrique	Rapport molaire du p-tert-octylphénol au phénol							
		1:1,5		1:1		1,5:1		2:1	
Ex. 8	F/P	0,75		0,75		0,75		0,75	
	Point de ramollissement (°C) du co-condensat	92		91		92		90	
	Propriété du co-condensat	Jaune pâle et transparent		Jaune pâle et transparent		Jaune pâle et transparent		Jaune pâle et transparent	
	Densité de couleur de la feuille SC (bleu TI)	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale
		61,0	52,8	60,8	53,5	60,0	55,2	61,0	56,0
CEx. 7	F/P	0,92		0,92		0,92		0,92	
	Point de ramollissement (°C) du co-condensat	-		94		95		91	
	Propriété du co-condensat	Gélifié au cours de la déshydratation		Microgels inclus		Jaune pâle et transparent		Jaune pâle et transparent	
	Densité de couleur de la feuille SC (bleu TI)	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale
		-	-	78,0	56,9	71,5	56,8	67,9	57,5

EXEMPLE 10

On a fait réagir 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 59,0 g (1,57 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 100,0 g d'acide oxalique dihydraté, sous reflux d'eau (100°C) pendant 10 heures, dans un réacteur en verre, de façon à former un intermédiaire de réaction.

Dix heures après l'amorce de la réaction, 89 % du formaldéhyde mis en oeuvre étaient consommés et on a ajouté 1,32 mole du formaldéhyde à 1,0 mole de p-tert-octylphénol. On a ajouté du phénol (70,5 g; 0,75 mole) à l'intermédiaire de réaction et on a laissé la réaction se dérouler à 100°C pendant 3 heures. On a déshydraté le mélange réactionnel par chauffage de ce dernier à 165°C à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol et de formaldéhyde de teinte pâle.

(Exemple 10-1)

On a ajouté un mélange de 18,75 g de benzoate de zinc et de 11,25 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium en l'espace d'une heure à 100 g du produit de co-condensation obtenu de la manière décrite plus haut, mélange que l'on a agité et maintenu à chaud dans un réacteur. On a ainsi obtenu un sel de zinc transparent jaune pâle du produit de co-condensation, qui possédait un point de ramollissement de 92°C.

(Exemple 10-2)

On a traité le produit de co-condensation de la même manière que celle décrite à l'exemple (10-1), sauf que l'on a utilisé 10,0 g de propionate de zinc et 8,5 g d'acétate d'ammonium au lieu du benzoate de zinc et de l'hydrogéno-carbonate d'ammonium. On a ainsi obtenu un sel de zinc (point de ramollissement : 96°C) du produit de co-condensation.

EXEMPLE 11

On a fait réagir 212 g (1 mole) de p-α,α-diméthylbenzylphénol, 106,4 g (1,31 mole) de formaline à 37 % et 6,3 g de HCl à 10 %, sous reflux d'eau (110°C), pendant 6 heures, de façon à obtenir un intermédiaire de réaction qui avait consommé 85 % du formaldéhyde mis en oeuvre (le rapport molaire du formaldéhyde ajouté au p-α,α-diméthylbenzylphénol était de 1,12).. On a ajouté du phénol (56,4 g; 0,6 mole) à l'intermédiaire de réaction et on a fait réagir les réactifs à 100°C pendant 1 heure. On a déshydraté le mélange réactionnel par le chauffage de ce dernier jusqu'à 165°C à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-α,α-diméthylbenzylphénol, de phénol et de formaldéhyde.

(Exemple 11-1)

On a graduellement aguté un mélange de 3,7 g d'oxyde de zinc (JIS N° 1) et de 5,7 g de formiate d'ammonium en l'espace de 1,5 heures à 100 g du

produit de co-condensation résultant qui était agité et maintenu à 170°C, de façon à ainsi obtenir un sel de zinc transparent et jaune pâle du produit de co-condensation, qui possédait un point de ramolissement de 98°C.

(Exemple 11-2)

On a traité le produit de co-condensation de la même manière que celle décrite à l'exemple (11-1) sauf que l'on a utilisé 18 g de propionate de zinc et 10 g de carbonate d'ammonium au lieu de l'oxyde de zinc et du formiate d'ammonium. On a ainsi obtenu un sel de zinc du produit de co-condensation, qui possédait un point de ramolissement de 97°C.

EXEMPLE 12

On a dissous 176 g (1 mole) de p-cyclohexylphénol, 42,2 g (1,13 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 3,0 g d'acide oxalique dans 300 ml de benzène et on a fait réagir le produit au point d'ébullition du benzène pendant 12 heures, de façon à obtenir un intermédiaire de réaction qui avait consommé 22 % du formaldéhyde mis en oeuvre. A l'intermédiaire de réaction ainsi obtenu, on a ajouté 57 g (0,25 mole) de 4,4'-isopropylidène diphénol et 23,5 g (0,25 mole) de phénol et on a poursuivi la réaction pendant 4 heures. On a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 160°C de façon à éliminer l'eau et le solvant et à ainsi obtenir un produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de

bisphénol A, de phénol et de formaldéhyde.

On a dissous100 g du produit de co-condensation ainsi obtenu dans une solution de 12 g d'hydroxyde de sodium dans 200 g de méthanol. On a maintenu la solution à 50°C et on y a ajouté, goutte à goutte et en l'espace d'environ 1 heure, 410 g d'une solution méthanolique à 5 % de chlorure de zinc ($ZnCl_2$), de façon à procéder à la réaction de double décomposition du zinc et d'un sel de sodium des groupes hydroxyle phénoliques dans le méthanol. On a introduit la solution méthanolique dans 4000 g d'eau froide à 5°C, sous agitation, de façon à provoquer la précipitation d'un sel de zinc du produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de bisphénol A, de phénol et de formaldéhyde que l'on a ensuite séparé par filtration, lavé à l'eau et séché de manière à l'obtenir sous la forme d'une fine poudre.

EXEMPLE 13

On a fait réagir 75 g (0,5 mole) de p-tert-butylphénol, 88 g (0,5 mole) de p-cyclohexylphénol, 0,33 g d'acide p-toluène sulfonique et 127,5 g (1,75 mole) de formaline à 37 %, sous reflux d'eau, pendant 6 heures de façon à obtenir un intermédiaire de réaction qui avait consommé 94 % du formaldéhyde mis en oeuvre.

On a ajouté du phénol (79,9 g; 0,85 mole) à l'intermédiaire de réaction et on a laissé la réaction se

poursuivre à 100°C pendant 1 heure. On a déshydraté le mélange réactionnel en le chauffant jusqu'à 170°C à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-tert-butylphénol, de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde.

On a ajouté, goutte à goutte et en l'espace de 2 heures, un mélange de 6,6 g de carbonate de zinc et de 15,0 g de benzoate d'ammonium à 100 g du produit de co-condensation ainsi obtenu, à 160°C, de façon à obtenir un sel de zinc du produit de co-condensation, qui possédait un point de ramollissement de 102°C.

EXEMPLE COMPARATIF 10

On a condensé 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 60 g (0,64 mole) de phénol, 121,0 g (1,49 mole) de formaline à 37 % et 1,5 g de HCl à 35 %, sous reflux d'eau, pendant 10 heures et on a déshydraté le mélange réactionnel en chauffant ce dernier jusqu'à 160°C à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol et de formaldéhyde. On a graduellement ajouté un mélange de 60 g de benzoate de zinc et 45 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium, en l'espace de 1 heure, au produit de co-condensation ainsi obtenu, de façon à obtenir un sel de zinc transparent

jaune pâle du produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol et de formaldéhyde.

EXEMPLE COMPARATIF 11

On a condensé 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 30 g (0,8 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 6 g d'acide oxalique dihydraté à 85°C, pendant 10 heures, dans un réacteur. On a déshydraté le mélange réactionnel en le chauffant jusqu'à 170°C de façon à obtenir un produit de condensation de p-tert-octylphénol et de formaldéhyde.

(Exemple comparatif 11-1)

On a graduellement ajouté un mélange de 12,75 g de benzoate de zinc et de 7,5 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium à 100 g du produit de condensation de p-tert-octylphénol et de formaldéhyde ainsi obtenu, à 170°C, de façon à recueillir un sel de zinc jaune du produit de condensation de p-tert-octylphénol et de formaldéhyde.

(Exemple comparatif 11-2)

On a ajouté un mélange de 6,5 g de formiate d'ammonium et de 3,65 g d'oxyde de zinc (JIS N° 1) en l'espace de 10 minutes à 100 g du produit de condensation de p-tert-octylphénol et de formaldéhyde, maintenu à 160°C et on a maintenu le mélange à 160-170°C pendant 1 heure, de façon à obtenir un sel de zinc transparent brun du produit de condensation de p-tert-octylphénol et de formaldéhyde.

(Exemple comparatif 12)

On a graduellement ajouté un mélange de 12,5 g de benzoate de zinc et de 5,5 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium à 100 g du produit de condensation de p-phénulphénol et de formaldéhyde obtenu à l'exemple comparatif 4 et maintenu à 170°C, de façon à faire réagir les ingrédients et à obtenir ainsi un sel de zinc vert du produit de condensation.

EXEMPLE DE REFERENCE 4

On a préparé des feuilles SC et CF en utilisant les développateurs ou révélateurs de couleur produits dans les exemples 10 à 13 et les exemples comparatifs 10 à 12 et on les a testées en ce qui concernait leur performance dans des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression. Les résultats obtenus apparaissent dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4

Révélateur de couleur	Comportement de la feuille SC														
	Densité de couleur										Résistance au solvant		Resistance à l'évan. de la f. à c.d.	Résistance au jaunissement	
		Bleue				Noire									
	Non développé	TI, initiale	TI, finale	TI, 10 j. plus tard	CI	TI, initiale	TI, finale	TI, 10 j. plus tard	CI		DOP	Essence		Non traité	Exposé à L.S. pendant 12 h.	Exposé à NOx
Ex.10-1	89,4	52,5	48,2	48,1	33,8	51,8	45,8	45,8	32,4		58,6	○	59,4	82,7	73,8	74,2
Ex.10-2	89,4	53,2	48,1	48,0	34,2	52,0	45,7	45,7	33,2		58,3	○	59,7	82,8	74,0	72,9
Ex.11-1	89,4	54,8	47,1	47,0	29,7	52,9	44,8	44,8	29,8		57,1	○	57,2	82,9	74,2	75,1
Ex.11-2	89,4	54,6	47,4	47,1	29,4	52,5	44,6	44,6	29,5		56,9	○	56,0	82,8	74,1	75,8
Ex.12	89,5	52,3	47,8	47,8	29,9	51,9	45,2	45,1	30,0		55,1	○	54,8	82,8	74,3	74,9
Ex.13	89,3	54,2	47,2	47,1	30,2	50,7	44,8	44,8	30,7		54,2	○	54,3	82,8	74,3	75,4
CEx.10	89,0	65,8	48,4	48,4	34,8	66,5	46,8	46,8	37,0		62,4	Δ	60,5	82,6	69,8	68,6
CEx. 11-1	89,1	51,3	(*1) 49,8	(*1) 58,4	48,5	52,3	45,3	45,2	36,5		65,8	Δ	70,4	82,6	62,4	64,9
CEx. 11-2	89,3	52,8	(*1) 50,2	(*1) 53,4	47,0	57,2	49,5	49,5	44,5		61,4	Δ	58,2	82,5	73,5	75,0
CEx.12	88,7	50,2	45,3	45,3	27,0	57,1	44,0	44,0	29,0		59,3	Δ	56,1	82,5	59,6	61,8

(*1) : Les images colorées avaient tendance à subir une évanescence précoce.

à l'évan. de la f. à c.d. = à l'évanescence de la feuille à couleur développée.

L.S. = lumière solaire.

Tableau 5

Révélateur de couleur	Comportement de la feuille SC							
	Densité de couleur						Resistance à la souillure due à la C.H.	
	Bleue			Noire				
	Non développée	TI, initiale	TI, finale	Non développée	TI, initiale	TI, finale	Bleue	Noire
Ex. 10-1	87,8	58,7	51,4	87,6	58,1	51,2	81,4	80,8
Ex. 10-2	87,8	59,1	51,5	87,6	58,3	51,1	81,7	80,4
Ex. 11-1	87,8	59,0	49,0	87,5	58,5	47,8	82,1	81,1
Ex. 11-2	87,8	58,6	48,8	87,6	58,4	47,6	81,8	80,4
Ex. 12	87,7	57,6	49,0	87,5	58,7	48,2	80,9	80,7
Ex. 13	87,8	58,2	48,6	87,6	59,7	49,8	81,8	79,9
CEx. 10	87,6	68,2	51,0	87,6	62,3	50,9	79,6	79,8
CEx. 11-1	87,6	60,3	58,2 (*1)	87,5	61,8	51,8	79,8	79,4
CEx. 11-2	87,7	59,8	54,3 (*1)	87,5	59,2	51,6	80,0	78,7
CEx. 12	85,3 (*2)	61,2	49,8	83,2 (*2)	61,1	49,1	55,6	55,8

(*1) : Les images colorées avaient tendance à subir une évanescence précoce.

(*2) : Il y avait tendance à la formation d'un fond (tendance au maculage spontané pâle) au cours du revêtement et du séchage de la feuille SC.

C.H. = chaleur humide.

EXEMPLE 14

On a condensé 212 g (1 mole) de p-α,α-diméthylbenzylphénol, 113,5 g (1,4 mole) de formaline à 37 % et 1,5 g d'hydroxyde de sodium à 85°C pendant 4 heures dans un réacteur, de façon à former un résol de p-α,α-diméthylbenzylphénol. Le résol était constitué d'un produit monométhylolé et d'un produit diméthylolé de p-α,α-diméthylbenzylphénol à titre de composants principaux et on n'a pas décelé de formaldéhyde non entré en réaction. On a agité une solution aqueuse à 5 % de HCl et 100 g d'eau au résol, afin d'ajuster le pH du mélange à 5. On a ensuite séparé le mélange en une couche de p-α,α-diméthylbenzylphénol-résol et en une couche aqueuse et on a écarté la couche aqueuse. On a ajouté du phénol (94 g; 1 mole) et 1,5 g d'acide oxalique dihydraté à la couche de résol et on a chauffé le mélange de façon à réaliser la réaction de condensation du résol et du phénol. Tout en éliminant l'eau formée et la matière volatile par distillation à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 170°C en l'espace de 3 heures, de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-α,α-diméthylbenzylphénol, de phénol et de formaldéhyde de teinte pâle.

On a graduellement agité, en l'espace d'une heure, un mélange de 20 g de benzoate de zinc et de 15 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium à 100 g du produit de co-condensation, maintenu à 170°C dans un réacteur, de façon à obtenir un sel de zinc transparent jaune pâle

du produit de co-condensation de p-α,α-diméthylbenzylphénol, de phénol et de formaldéhyde.

EXEMPLE 15

On a dissous 176 g (1 mole) de p-cyclohexylphénol, 53,6 g (1,43 mole) de paraformaldéhyde à 80 % et 1,8 g d'hydroxyde de potassium dans 200 g d'un mélange de cyclohexane et de benzène, en parties pondérales égales et on a fait réagir ces composés, sous agitation, pendant 5 heures, au point d'ébullition (80°C) de l'azéotrope cyclohexane-benzène, de façon à former un résol de p-cyclohexylphénol. Le résol était constitué d'un produit monométhylolé et d'un produit diméthylolé de p-cyclohexylphénol à titre de constituants principaux et le formaldéhyde mis en oeuvre dans les méthylolations fut consommé quantitativement.

On a ajouté une solution aqueuse à 5 % d'acide sulfurique au résol afin de le neutraliser jusqu'à un pH de 6 et on a ensuite séparé la couche aqueuse. On a ajouté 112,8 g (1,2 mole) de phénol et 11,6 g d'une solution aqueuse à 5 % de HCl et on a chauffé le tout pour réaliser la réaction de condensation entre le résol de p-cyclohexylphénol et le phénol. Tout en éliminant l'eau formée et le solvant par distillation à la pression atmosphérique et ensuite sous pression réduite, on a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 160°C en l'espace de 4 heures, de façon à obtenir 300 g

d'un produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde de teinte pâle.

(Exemple 15-1)

On a dissous 100 g du produit de co-condensation obtenu dans 200 g de méthanol contenant en solution 12 g (0,3 mole) d'hydroxyde de sodium. On a maintenu la solution à 50°C et on a ajouté, goutte à goutte 410 g d'une solution méthanolique à 5 % de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) à la solution, en l'espace d'environ 1 heure, de manière à réaliser la double décomposition de zinc et d'un sel de sodium des groupes hydroxyle phénoliques dans le méthanol. On a introduit la solution méthanolique dans 3000 g d'eau froide à 10°C sous agitation, de façon à précipiter un sel de métal du produit de co-condensation de p-cyclohexyl phénol, de phénol et de formaldéhyde, que l'on a ensuite séparé par filtration, lavé à l'eau et séché de manière à obtenir un sel de zinc du produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde, sous la forme d'une fine poudre blanche.

(Exemple 15-2)

On a ajouté, par fractions, un mélange pulvérulent de 10 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium et de 13 g d'acétate de zinc à 100 g du produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde ainsi obtenu, maintenu à 170°C sous agitation. On a ainsi obtenu un sel de zinc transparent jaune pâle du

produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde.

(Exemple 15-3)

On a graduellement ajouté un mélange de 3,7 g d'oxyde de zinc (JIS N° 1) et de 15,0 g de benzoate d'ammonium à 100 g du produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde susmentionné, maintenu à 170°C sous agitation et on a ensuite laissé la réaction se produire à une température de 165 à 170°C pendant 1,5 heures, de façon à obtenir un sel de zinc transparent jaune pâle du produit de co-condensation de p-cyclohexylphénol, de phénol et de formaldéhyde.

EXEMPLE 16

On a condensé 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 55,0 g (1,47 mole) de paraformaldéhyde à 80 %, 2,1 g d'hydroxyde de calcium et 200 g d'iso-octane, à 98°C, pendant 2 heures, dans un réacteur, de façon à former un résol de p-tert-octylphénol. Le résol était constitué d'un produit monométhylolé et d'un produit diméthylolé de p-tert-octylphénol à titre de composants principaux et le formaldéhyde avait réagi quantitativement. On a ajouté une solution aqueuse à 5 % de HCl et 200 g d'eau au mélange réactionnel contenant le résol, afin de le neutraliser jusqu'à un pH de 5,5. On l'a ensuite séparé en une solution iso-octanique du résol et en une couche aqueuse et on a séparé la couche aqueuse. On a ajouté du phénol (90 g; 0,96 mole) et 0,3 g d'acide

trichloracétique dans la solution de résol et on a traité le mélange de la même manière que celle décrite à l'exemple 15, de façon à obtenir 308 g d'un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol et de formaldéhyde de teinte jaune pâle. On a graduellement ajouté un mélange pulvérulent de 18 g de benzoate de zinc et de 10 g de carbonate d'ammonium, en l'espace d'une heure, à 100 g du produit de co-condensation ainsi obtenu, maintenu à 170°C sous agitation et la réalisation d'une réaction en thermofusion a permis l'obtention d'un sel de zinc transparent jaune pâle du produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol et de formaldéhyde.

EXEMPLE 17

On a condensé 150 g (1 mole) de p-tert-butylphénol, 129,7 g (1,6 mole) de formaline à 37 % et 2,25 g d'hydroxyde de sodium, à une température de 90 à 100°C pendant 6 heures, dans un réacteur, de façon à former un résol de p-tert-butylphénol. On a ajouté de l'eau (200 g) et une solution aqueuse à 10 % de HCl au mélange réactionnel contenant le résol, afin de le neutraliser jusqu'à un pH de 5,0. On a laissé reposer le mélange neutralisé et on a séparé la couche aqueuse. On a ajouté 131,5 g de 4,4'-cyclohexylidène du phénol et 2,3 g d'acide oxalique dihydraté au résidu et on a traité le mélange de la même manière que celle décrite

à l'exemple 14 de façon à obtenir un produit de co-condensation de p-tert-butylphénol, de 4,4'-cyclohexylidènediphénol et de formaldéhyde transparent brun pâle.

On a mélangé 100 g du produit de co-condensation qui était pulvérisé, 7,5 g de formiate de zinc et 10,0 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium et on a transféré le mélange pulvérulent dans un réacteur. On a chauffé le mélange sous agitation jusqu'à 160°C en l'espace de 2 heures, de façon à obtenir un sel de zinc transparent jaune du produit de co-condensation de p-tert-butylphénol, de 4,4'-cyclohexylidènediphénol et de formaldéhyde.

EXEMPLE COMPARATIF 13

On a introduit 375 g (1,182 mole) de p-tert-octylphénol, 75 g (0,8 mole) de phénol, 50 g (0,22 mole) de 4,4'-isopropylidènediphénol, 196 g (2,42 moles) de formaline à 37 %, 10 g d'acide oxalique et 100 g de toluène dans un réacteur et on a chauffé le tout au reflux pendant 7 heures. On a traité le mélange réactionnel de façon à le débarrasser de l'eau et du solvant et on l'a ensuite chauffé jusqu'à 170°C de manière à former un produit de co-condensation de p-tert-octylphénol, de phénol, de bisphénol A et de formaldéhyde. On a ajouté un mélange de 37 g d'hydrogéno-carbonate d'ammonium et 44 g d'acétate de zinc par fractions de manière à former un sel de zinc du produit de co-condensation.

EXEMPLE COMPARATIF 14

On a condensé 206 g (1 mole) de p-tert-octylphénol, 90 g (0,96 mole) de phénol, 55,0 g (1,47 mole) de paraformaldéhyde à 80 %, 2,1 g d'hydroxyde de calcium et 300 g d'iso-octane, à 98°C, pendant 2 heures, dans un réacteur. On a ensuite ajouté 200 g d'eau et une solution aqueuse à 5% de HCl, afin d'ajuster le pH du mélange réactionnel à 6. On a séparé la couche aqueuse et on a condensé le résidu, dans des conditions acides, par addition de 0,3 g d'acide trifluoracétique. On a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 170°C, afin d'éliminer l'eau et le solvant et a obtenir ainsi un produit de co-condensation jaune. On a traité le produit de condensation de la même manière que celle décrite à l'exemple 16, de façon à obtenir un sel de zinc jaune verdâtre du produit de co-condensation.

EXEMPLE DE REFERENCE 5

On a préparé des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression (feuilles SC et CF) en utilisant les développateurs ou révélateurs de couleur obtenus dans les exemples 14 à 17 et les exemples comparatifs 13 et 14 et on les a testées quant à leur performance dans des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression. Les résultats sont présentés dans le tableau 6 (comportement des feuilles CF) et dans le tableau 7 (comportement des feuilles SC).

Tableau 6

Révélateur de couleur	Comportement de la feuille CF														
	Densité de couleur									Résistance au solvant		Resistance à l'évan. de la f. à c.d.	Résistance au jaunissement		
		Bleue				Noire									
	Non développé	TI, initiale	TI, finale	TI, 10 j. plus tard	CI	TI, initiale	TI, finale	TI, 10 j. plus tard	CI	DOP	Essence		Non traité	Exposé à L.S. pendant 12 h.	Exposé à NOx
Ex. 14	89,5	49,0	44,7	44,7	28,5	49,2	43,0	43,0	29,4	55,9	○	56,4	82,8	74,9	74,7
Ex. 15-1	89,5	48,0	44,3	44,3	28,4	48,0	42,8	42,9	29,8	57,2	○	53,8	82,9	74,7	72,8
Ex. 15-2	89,5	48,9	44,5	44,5	28,5	48,0	44,0	44,0	29,5	54,8	○	57,2	82,9	74,3	75,9
Ex. 15-3	89,5	49,5	45,0	44,9	29,3	48,5	44,1	44,1	30,4	53,6	○	52,8	83,0	74,5	75,4
Ex. 16	89,5	48,9	46,6	46,7	34,2	48,2	45,8	45,9	31,5	58,4	○	59,4	82,7	73,9	71,2
Ex. 17	89,4	50,0	44,8	44,8	33,8	49,8	43,9	43,9	30,1	56,9	○	57,4	82,8	74,4	74,3
CEx. 13	89,4	57,3	49,8	49,9	39,1	55,9	47,7	47,8	35,5	61,2	○	60,4	82,7	74,3	72,8
CEx. 14	89,0	63,8	53,2	53,5	48,0	66,0	50,7	50,9	45,8	64,3	Δ	62,8	82,4	72,6	72,6
Developer A(*1)	89,5	55,8	48,2	48,2	34,6	54,0	47,7	47,8	33,2	68,5	Δ	67,2	83,0	75,9	75,6

(*1) : Co-condensat de p-α,α-diméthylbenzylphénol/phénol/formaldéhyde obtenu à l'exemple 14, mais non converti en un sel de métal.

Tableau 7

Révélateur de couleur	Comportement de la feuille SC									
	Densité de couleur						Resistance à la souillure due à la c.h.		Aptitude au développement d'une couleur à basse température feuille CF (noir)	
	Bleue			Noire						
	Non développé	TI, initiale	TI, finale	Non développé	TI, initiale	TI, finale	Bleue	Noire	TI, initiale	TI, finale
Ex. 14	87,8	57,4	48,2	87,5	54,0	47,1	82,6	81,0	55,8	47,0
Ex. 15-1	87,9	56,8	47,9	87,6	53,9	46,8	81,8	80,9	54,9	46,8
Ex. 15-2	87,9	56,1	48,4	87,6	53,0	47,4	82,5	81,4	53,7	46,9
Ex. 15-3	87,9	57,1	48,5	87,6	54,2	47,8	81,8	80,6	54,5	47,4
Ex. 16	87,9	55,1	50,4	87,6	53,0	50,6	79,6	79,4	52,0	48,2
Ex. 17	87,8	58,2	48,2	87,7	55,0	47,4	81,4	81,2	55,4	47,4
CEx. 13	87,7	61,4	49,8	87,5	57,5	48,6	80,0	79,6	61,8	52,4
CEx. 14	87,8	71,4	51,8	87,4	70,9	52,0	82,4	81,4	74,0	61,0
Développat. A (*1)	88,0	60,2	50,3	87,5	56,8	49,5	82,8	81,2	57,8	52,0

(*1) : Co-condensat de p-α,α-diméthylbenzylphénol/phénol/formaldéhyde obtenu à l'exemple 14, mais non converti en un sel de métal.

EXEMPLE DE REFERENCE 5

On a répété l'exemple 16 ainsi que l'exemple comparatif 10, à l'exception que l'on a utilisé du p-tert-octylphénol et du phénol dans les proportions telles que le rapport molaire du p-tert-octylphénol au phénol fut respectivement de 1:1,5 , 1:1 , 1,5:1 et 2:1.

Le tableau 8 résume les points de ramollissement et les propriétés des sels de métaux du produit de co-condensation obtenus, ainsi que le comportement au développement de couleur de feuilles CF préparées en utilisant ces développateurs ou révélateurs de couleur.

Tableau 8

Révélateur de couleur	Rubrique	Rapport molaire du p-tert-octylphénol au phénol							
		1:1.5		1:1		1.5:1		2.0:1	
Ex. 16	F/P	0,70		0,70		0,70		0,70	
	Point de ramollissement (°C) du sel de métal	98		97		97		98	
	Propriété du sel de métal	Jaune pâle et transparent		Jaune pâle et transparent		Jaune pâle et transparent		Jaune pâle et transparent	
	Densité de couleur de la feuille SC (TI)	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale
		49.2	45.9	48.7	46.6	48.5	47.3	49.1	48.0
CEx. 10	F/P	0.90		0.90		0.90		0.90	
	Point de ramollissement du sel de métal	-		98		98		97	
	Propriété du sel de métal	Gélifié au cours de la préparation du condensat		Microgels jaunes inclus		Jaune et transparent		Jaune et transparent	
	Densité de couleur de la feuille SC(TI)	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale
		-	-	71.1	50.8	63.2	48.3	63.0	48.5

Les résultats indiqués dans les tableaux 1 à 8 démontrent les avantages suivants des développateurs ou révélateurs de couleur conformes à l'invention par rapport aux développateurs ou révélateurs classiques (un produit de condensation de phénol et de formaldéhyde et un sel de métal d'un produit de condensation de phénol et de formaldéhyde).

(1) Il possède un bon comportement de développement de révélation de couleur et immédiatement après le développement de la révélation de couleur, la teinte est profonde en densité.

(2) Le jaunissement de la feuille d'enregistrement sensible à la pression contenant le développateur ou révélateur de couleur est extrêmement réduit ou éliminé.

(3) Une image colorée formée en utilisant le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention possède une excellente résistance aux solvants.

(4) Une feuille SC contenant le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention ne manifeste que peu de tendance à un développement spontané de couleur (maculage) au cours du revêtement et de la conservation.

Il est, par conséquent, clair que le développateur ou révélateur de couleur conforme à l'invention possède des propriétés excellentes et bien équilibrées dont on peut tirer parti dans des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression qu'elles soient du type à feuille unique ou du type à feuilles multiples.

REVENDICATIONS

1. Développateur ou révélateur de couleur pour feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, caractérisé en ce qu'il est constitué par un produit de co-condensation obtenu par la co-condensation d'un intermédiaire de réaction d'un phénol p-substitué et d'un phénol tri-fonctionnel ou d'un phénol supérieur, dans des conditions neutres ou acides et/ou d'un sel de métal polyvalent dudit produit de co-condensation, ledit intermédiaire de réaction étant obtenu en faisant réagir le phénol p-substitué précité, dans des conditions acides ou alcalines, sur du formaldéhyde ou une substance capable d'engendrer du formaldéhyde.

2. Développateur ou révélateur de couleur suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le phénol p-substitué est un composé qui répond à la formule de structure générale (I) qui suit :



(I)

dans laquelle R représente un groupe alkyle possédant de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle possédant de 6 à 12 atomes de carbone, un groupe aralkyle possédant de 7 à 12 atomes de carbone, un groupe aryle possédant de 6 à 12 atomes de carbone ou un atome d'halogène.

3. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le phénol p-substitué est le p-tert-butylphénol, le p-tert-octylphénol, le p-cyclohexylphénol ou le p-α,α-diméthylbenzylphénol.

4. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le phénol tri-fonctionnel ou le phénol supérieur est le phénol, le 4,4'-isopropylidènebiphénol, le 4,4'-cyclohexylidène biphénol ou la 4,4'-bisphénol sulfone.

5. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité du phénol trifonctionnel ou du phénol supérieur varie de 0,3 à 2,0 moles par mole du phénol p-substitué.

6. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel de métal polyvalent du produit de co-condensation est un sel du produit de co-condensation et de zinc, de nickel, de magnésium, de calcium ou d'aluminium.

7. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en métal du sel de métal polyvalent du produit de co-condensation varie de 1,0 à 8,0 % en poids.

8. Développateur ou révélateur de couleur pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, caractérisé en ce qu'il est constitué par un produit de co-condensation obtenu par la co-condensation d'un intermédiaire de réaction d'un phénol p-substitué et d'un phénol tri-fonctionnel ou d'un phénol supérieur, dans des conditions neutres ou acides et/ou d'un sel de métal polyvalent du produit de co-condensation précité, ledit intermédiaire de réaction étant obtenu en faisant réagir le phénol p-substitué précité, dans des conditions acides, sur du formaldéhyde ou une substance capable d'engendrer du formaldéhyde.

9. Développateur ou révélateur de couleur suivant la revendication 8, caractérisé en ce que le phénol p-substitué est un composé représenté par la formule de structure générale (I) qui suit :



(I)

dans laquelle R représente un groupe alkyle possédant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle possédant de 6 à 12 atomes de carbone, un groupe aralkyle possédant de 7 à 12 atomes de carbone, un groupe aryle possédant de 6 à 12 atomes de carbone ou un atome d'halogène.

10. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que le phénol p-substitué est le p-tert-butylphénol ou p-tert-octylphénol, le p-cyclohexylphénol ou le p-α,α-diméthylbenzylphénol.

11. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 10, carctérisé en ce que le phénol tri-fonctionnel ou le phénol supérieur est le phénol, le 4,4'-isopropylidènebiphénol, le 4,4'-cyclohexylidène-biphénol ou la 4,4'-bisphénolsulfone.

12. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la quantité du phénol tri-fonctionnel et du phénol supérieur varie de 0,3 à 1,0 mole par mole du phénol p-substitué.

13. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que le sel de métal polyvalent du produit de co-condensation est un sel du produit de co-condensation avec le zinc, le nickel, le magnésium, le calcium ou l'aluminium.

14. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que la teneur en métal du sel de métal polyvalent du produit de co-condensation varie de 1,0 à 8,0 % en poids.

15. Développateur ou révélateur de couleur pour des feuilles d'enregistrement sensibles à la pression, caractérisé en ce qu'il est constitué du produit de la co-condensation obtenu par la co-condensation d'un intermédiaire de réaction d'un phénol p-substitué et d'un phénol tri-fonctionnel ou d'un phénol supérieur, dans des conditions neutres ou acides et/ou d'un sel de métal polyvalent du produit de co-condensation précité, ledit intermédiaire de réaction étant obtenu en faisant réagir le phénol p-substitué, dans des conditions alcalines sur du formaldéhyde ou une substance capable d'engendrer du formaldéhyde.

16. Développateur ou révélateur de couleur suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le phénol p-substitué est un composé représenté par la formule de structure générale (I) qui suit :



(I)

dans laquelle R représente un groupe alkyle possédant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle possédant de 6 à 12 atomes de carbone, un groupe aralkyle possédant de 7 à 12 atomes de carbone, un groupe aryle possédant de 6 à 12 atomes de carbone ou un atome d'halogène.

17. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 15 et 16, caractérisé en ce que le phénol p-substitué est le p-tert-butylphénol, le p-tert-octylphénol, le p-cyclohexylphénol ou le p-α,α-diméthylbenzylphénol.

18. Développateur ou révélateur de couleur suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le phénol tri-fonctionnel ou le phénol supérieur est le phénol, le 4,4'-isopropylidènediphénol, le 4,4'-cyclohexylidènebiphénol ou la 4,4'-bisphénol sulfone.

19. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la quantité du phénol tri-fonctionnel ou du phénol supérieur varie de 0,3 à 2,0 moles par mole du phénol p-substitué.

20. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que le sel de métal polyvalent du produit de co-condensation est un sel du produit de co-condensation avec le zinc, le nickel, le magnésium, le calcium ou l'aluminium.

21. Développateur ou révélateur de couleur suivant l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la teneur en métal du sel de métal polyvalent du produit de co-condensation varie de 1,0 à 8,0 % en poids.

BRUXELLES, le 27 MARS 1981

P. Pon Mitsui Toatsu Chemicals, Corporation

P Pon BUREAU VANDER HAEGHEN