(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 532 461**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 13707**

(51) Int Cl³ : G 11 B 9/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 25 août 1983.

(30) Priorité JP, 25 août 1982, n° 148 428/1982; 28 août 1982, n° 149 414/1982; 25 septembre 1982, n° 167 012/1982.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *Société dite : KANZAKI PAPER MANUFACTURING COMPANY, LIMITED, société régie par les lois japonaises.* — JP.

(72) Inventeur(s) : Shioi Shunshuke, Matoba Gensuke et Miyake Makoto.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Ores.

(54) Matériaux d'enregistrement.

(57) La présente invention est relative à des matériaux d'enregistrement.

Ce matériau est caractérisé en ce que : *a.* un composé organique incolore ou légèrement coloré soluble dans l'huile et/ou fusible à chaud adhère à la surface du composé organique du phosphore-fer et/ou *b.* il y a une base organique qui n'est pas en contact avec le composé organique du phosphore-fer.

Application aux papiers à copies multiples.

FR 2 532 461 - A1

La présente invention est relative à des matériaux d'enregistrement produisant des images dues à un complexe formé à partir d'un composé métallique et d'un ligand et plus particulièrement à des matériaux d'enregistrement presque sans coloration des matériaux d'enregistrement, et ayant une excellente aptitude à former une couleur initiale. Le terme "de matériaux d'enregistrement" utilisé ici, comprend des matériaux qui sont employés pour préparer des feuilles d'enregistrement.

Ces dernières années, des papiers à copies multiples sensibles à la pression, des papiers d'enregistrement sensibles à la chaleur et des papiers d'enregistrement électrothermiques utilisant des matériaux d'enregistrement du type leuco, ont été largement mis en oeuvre comme feuilles d'enregistrement comprenant un matériau chromogène donneur d'électron (dénommé par la suite "agent chromogène"), comme le violet lactone cristallisé, le bleu de benzoyle-eucométhylène etc., et un matériau réactif accepteur d'électron (dénommé par la suite "accepteur de couleur"), comme de l'argile activée, de la résine phénol, un sel de métal polyvalent d'acide carboxylique aromatique, le 2,2-bis (4'-oxyphényl) propane, (bisphénol A), etc. Cependant, ces feuilles d'enregistrement n'ont trouvé aucune application pour des documents importants, parce que ces feuilles d'enregistrement offrent de sérieux inconvénients en ce que des images formées sur celles-ci ont une médiocre résistance à la lumière bien qu'elles soient nettes, que leur teinte varie avec le temps et qu'elles peuvent être obscurcies ou effacées par un marqueur, un ruban de cellophane ou similaires.

On connaît diverses sortes de feuilles d'enregistrement du type chélate, qui exploitent la réaction chromogène due à un complexe formé à partir d'un composé métallique et d'un ligand (par exemple, brevet US n° 3 912 831,

Publication de brevet japonais examinée (Kokoku, n° 5 617/1970 et n° 38 206/1970). Les feuilles d'enregistrement utilisant la formation d'un complexe, sont capables de produire des images qui manifestent une grande résistance à la lumière, dont la teinte varie à peine avec le temps et qui risquent peu d'être effacées par un marqueur, un ruban de cellophane ou similaires. Mais, de telles feuilles d'enregistrement ne réussissent pas, le plus souvent, à former des images ayant une haute intensité de l'image et même des feuilles d'enregistrement fournissant une intensité de l'image élevée, impliquent souvent l'utilisation d'un ligand ou d'un composé métallique qui est fortement coloré.

Les matériaux utilisés pour préparer un complexe comprennent des composés du fer. Ces composés, cependant, sont eux-mêmes de forte couleur brune. Lorsqu'ils sont utilisés pour produire des images nettes, le composé colore donc fortement la feuille d'enregistrement, fournissant des feuilles de médiocre valeur industrielle.

Ainsi qu'il est indiqué plus haut, des matérieux classiques d'enregistrement présentent des avantages et des inconvénients. On cherche donc à préparer un matériaux d'enregistrement offrant les avantages à la fois des matérieux du type leuco et du type chélate.

La demanderesse a étudié des matériaux d'enregistrement utilisant la formation d'un complexe, constaté que des images nettes sont obtenues presque sans coloration des matérieux d'enregistrement, par utilisation, à titre d'un composé métallique, d'un composé organique du phosphore et du fer ayant une liaison PO^- et/ou PS^- avec Fe^{3+} dans la molécule et a déjà déposé une demande de brevet (par exemple, GB 210 90 25A).

Cependant, on a constaté que ces matériaux d'enregistrement fournissent des images dont l'aptitude à former une couleur initiale est légèrement inférieure, bien qu'elles soient nettes.

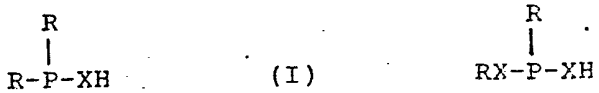
Un objet de la présente invention est de fournir un matériau d'enregistrement de type chélate ayant une excellente blancheur, sans qu'il y ait coloration des matériaux d'enregistrement, même avec utilisation d'un composé du fer relativement peu coûteux à titre de composé métallique.

Un autre objet de la présente invention est de fournir un matériau d'enregistrement du type chélate, qui peut produire, en une courte période de temps, des images nettes de forte résistance à la lumière, dont la teinte varie à peine avec le temps, qui sont très peu effaçables avec un marqueur, un ruban de cellophane ou similaires et dont les aptitudes à former une couleur à la fois initiale et finale, sont extrêmement améliorées.

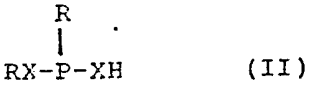
Tous ces objets ainsi que d'autres, sont décrits maintenant.

Dans un matériau d'enregistrement produisant des images dues à un complexe formé à partir d'un composé organique du phosphore et du fer ayant une liaison PO^- et/ou PS^- avec Fe^{3+} dans la molécule et un ligand qui réagit avec le composé organique de phosphore et de fer, un matériau d'enregistrement conforme à la présente invention, caractérisé en ce que (a) un composé organique incolore ou légèrement coloré soluble dans l'huile et/ou pouvant fondre à la chaleur, adhère à la surface du composé organique du phosphore-fer et/ou (b) une base organique est présente de façon à ne pas être en contact avec le composé organique du fer et du phosphore.

Des composés organiques du phosphore et du fer ayant une liaison PO^- et/ou PS^- avec Fe^{3+} dans la molécule (dénommée par la suite "composé PF") sont, par exemple, ceux dont l'un des composants est au moins un des composés organiques du phosphore représentés par les formules suivantes (I) à (XVIII) ci-après, dans lesquelles l'atome d'hydrogène de P-OH ou P-SH est remplacé par Fe^{3+}.



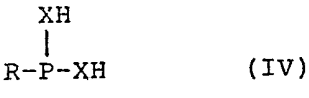
(I)



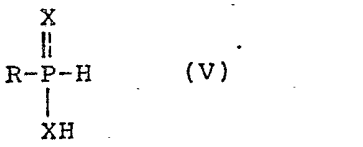
(II)



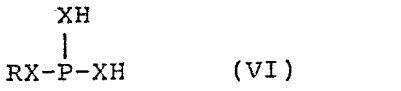
(III)



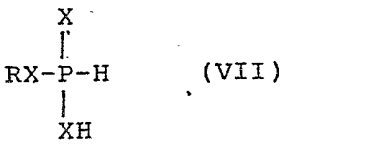
(IV)



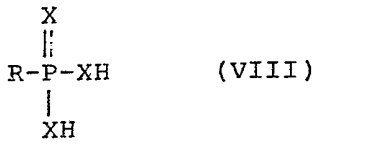
(V)



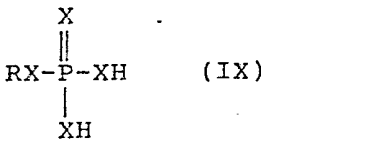
(VI)



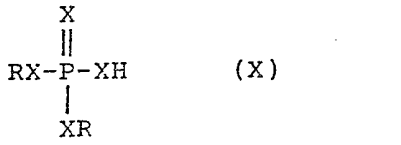
(VII)



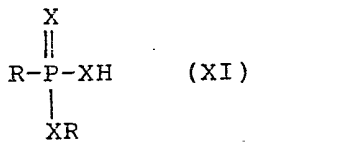
(VIII)



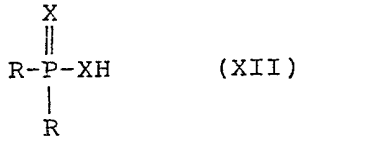
(IX)



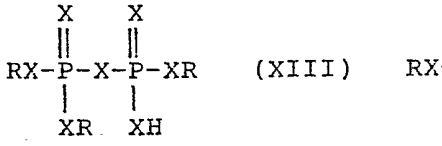
(X)



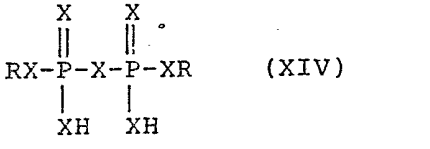
(XI)



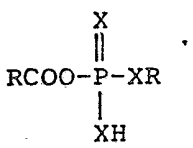
(XII)



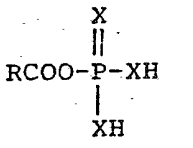
(XIII)



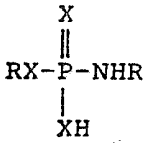
(XIV)



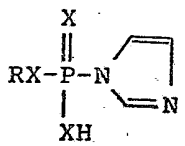
(XV)



(XVI)



(XVII)

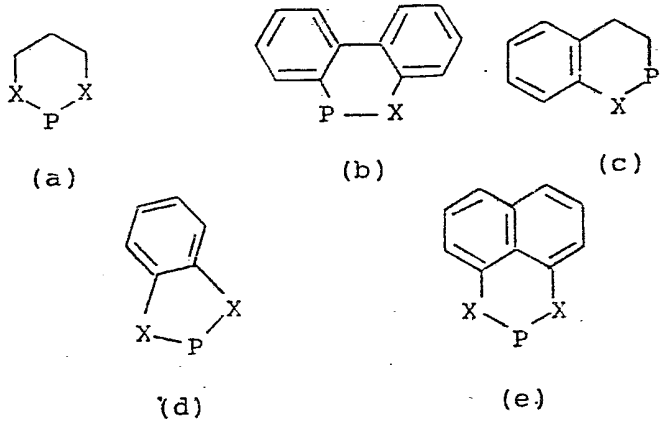


(XVIII)

Dans les formules ci-dessus, X est identique ou différent et représente un atome d'oxygène ou de souffre et R est identique ou différent et représente un groupe alkyle ou aryle.

Les groupes alkyles représentés par R comprennent un groupe alkyle saturé ou insaturé, avec ou sans substituant, le groupe alkyle étant un quelconque radical alkyle ou cycloalkyle à chaîne droite ou ramifiée. Des groupes alkyles préférés comprennent 1 à 22 atomes de carbone sans compter les atomes de carbone du substituant. Des groupes alkyles sont par exemple, les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, s-butyle, t-butyle, n-amyle, i-amyle, n-hexyle, t-octyle, n-décyle, n-dodécyle, n-tétradécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, décényle, dodécényle, tétradécényle, heptadécényle, octadécényle, décynyle, octadécynyle, cyclohexyle, etc. Parmi ces groupes alkyles, on préfère ceux qui ont 4 à 20 atomes de carbone à l'exception des atomes de carbone contenus dans le substituant et les plus préférés sont les groupes alkyles saturés ayant 8 à 20 atomes de carbone à l'exception des

atomes de carbone du substituant. Les groupes aryles représentés par R, comprennent des groupes substitués ou non et sont de préférence des groupes de 6 à 14 atomes de carbone à l'exception des atomes de carbone dans le substituant. De tels groupes aryles sont par exemples, les radicaux phényle, naphtyle, anthryle, etc. parmi lesquels on préfère des groupe phényle ou naphtyle substitués ou non. Le ou les groupes alkyles et/ou aryles peuvent former un cycle à 5 ou 6 éléments, un atome de phophore ou d'oxygène et/ou de soufre étant situé entre l'atome de phosphore et les groupes. Le groupe aryle peut former un cycle à 5 ou 6 éléments entre différentes positions dans le même noyau aromatique. Des exemples de cyles à 5 ou 6 éléments ci-dessus sont illustrés ci-après. Le cycle (a) est celui qui est formé par deux groupes alkyles, (b) est un cycle formé par deux groupes aryles et (c) est un cycle formé par un groupe alkyle et un groupe aryle. Les cycles (d) et (e) sont ceux qui sont formés avec une liaison entre différentes position dans le même cycle aromatique :



(a) (b) (c)

(d) (e)

Des exemples de substituants pour les groupes alkyles, aryles et les groupes formant les cyles à 5 ou 6 membres, tous étant représentés par R, sont des atomes de chlore, brome, fluore et atomes d'halogène similaires ; des groupes cyano, hydroxyle, amino, carboxyle, sulfo, méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, t-butyle, n-hexyle, t-octyle, n-décyle, n-dodécyle, n-tétradécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, vinyle, décényle, cyclohexyle, méthoxyéthoxyéthyle, benzyle, anisyle, -méthylbenzyle, et autres groupes alkyles saturés ou non, substitués ou non à chaîne droite ou ramifiée ayant 1 à 20 atomes de carbone ; des groupes phényle, naphtyle, hydroxyphényle et groupes aryles substitués ou non analogues ; des groupes méthoxy, etoxy, propoxy, butoxy, méthoxyéthoxy et groupes alkoxyles substitués ou non similaires ; des groupes phénoxy, tolyloxy, naphtoxy, méthoxyphénoxy et groupes aryloxyles substitués ou non similaires ; des groupes méthoxycarbonyle, butoxycarbonyle, phénoxyméthoxycarbonyle et groupes alkoxycarbonyles substitués ou non analogues ; des groupes phénoxycarbonyle, tolyloxycarbonyle, méthoxyphénoxycarbonyle et groupes aryloxycarbonyles substitués ou non similaires ; des groupes formyle, acétyle, valéryle, stéaroyle, benzoyle, toluoyle, naphtoyle, p-méthoxybenzoyle et groupes acyles substitués ou non analogues ; des radicaux acétamido, benzoylamino, méthoxyacétamido et groupes acylamino substitués ou non similaires ; des groupes N-butylcarbamoyle, N,N-diéthylcarbamoyle, N-(4-méthoxy-n-butyl)carbamoyle et groupes carbamoyles susbstitués ou non analogues ; des groupes N-butylsulfamoyle,N,N-diéthyl-sulfamoyle, N-dodécylsyulfamoyle, n-(4-méthoxy-n-butyl) sulfamoyle et groupes sulfamoyles substitués ou non analogues ; des groupes méthylsulfonylamino, phénylsulfonyl-amino, méthoxyméthylsulfonylamino et groupes sulfonylamino substitués ou non similaires ; des groupes mésyle, tosyle, méthoxyméthanesulfonyle et groupes sulfonyles substitués ou

non analogues, etc. Parmi ces substituants, on préfère utiliser un atome d'halogène, un groupe cyano-, hydroxyle, carboxyle, amino-, sulfo-, alkyle ou cycloalkyle substitué ou non, à chaîne droite ou ramifiée ayant 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle, alkoxy, aryloxy, alkoxycarbonyle, aryloxycarbonyle, acyle ou acylamino substitué ou non. Parmi ceux-ci, on préfère les radicaux alkyles ou cycloalkyles substitués ou non, à chaîne droite ou ramifiée ayant 1 à 20 atomes de carbone et des groupes aryles substitués ou non.

Des exemples préférés des groupes représentés par R dans les formules des composés organiques du phosphore conformes à la présente invention, sont des groupes alkyles ou aryles (comprenant les radicaux phényle, naphtyle et anthryle) non substitués ou portant le substituant le plus avantageux indiqué plus haut et contenant 4 à 20 atomes de carbone, sans compter les atomes de carbone du substituant et 4 à 40 atomes de carbone en comptant ceux du substituant.

Parmi les groupes représentés par R, on préfère davantage les groupes alkyles (autres que les groupes insaturés) ou aryles (y compris les radicaux phényle et naphtyle) non-substitués ou portant le substituant le plus préféré indiqué plus haut contenant 6 à 20 atomes de carbone sans compter ceux du substituant et 6 à 30 atomes de carbone en comprenant ceux du substituant.

Conformément à la présente invention, des composés organiques utiles du phosphore comprennent un homopolymère formé à partir d'un monomère ayant une liaison P-OH et/ou P-SH, un copolymère formé à partir de ce monomère et d'un autre monomère et un oligomère de ceux-ci. Des exemples de monomère utile sont l'acide p-vinylphényle phosphonique et le phosphate de p-vinylphényle.

Les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention présentent une importante caractéristique en ce qu'il utilisent la réaction chromogène entre le composé PF et le ligand. On peut utiliser deux ou

plusieurs types de composés organiques du phosphore comprenant ceux qui présentent les formes identiques ou différentes données ci-dessus, en mélange, à titre de composant du composé PF.

On préfère industriellement utiliser, à titre de composant du composé PF, un composé organique du phosphore dans lequel X est un atome d'oxygène, parce que le composé est facilement disponible.

L'objet de la présente invention peut être accompli par la formation d'un complexe à partir du composé PF et du ligand. Les propriétés chromogènes des matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention sont remarquablement améliorées par l'utilisation d'un sel de fer composite, résultant de la réaction entre Fe^{3+} avec au moins l'un des composés organiques du phosphore représentés par les formules (I) à (XVIII) et au moins l'un des acides représentés par la formule ci-après :



(XIX)

dans laquelle R et X sont tels que définis plus haut et Y est un atome d'oxygène ou de soufre. Le sel de fer composite ci-dessus est dénommé par la suite en tant que "sel composite à deux composants".

Les acides de formule (XIX) comprennent un acide carboxylique, un thioacide et un acide dithioïque. Dans le cadre de la présente invention des acides carboxyliques utiles comprennent un homopolymère, copolymère et oligomère d'un monomère ayant un groupe carboxylique, comme l'acide p-vinylbenzoïque.

Parmi les acides de formule (XIX), on préfère ceux dans lesquels le groupe représenté par R est un groupe

alkyle ou aryle (comprenant les groupes phényle, naphtyle et anthryle) non substitué ou portant le substituant le plus préféré indiqué plus haut, comprenant 4 à 20 atomes de carbone sans compter les atomes de carbone du substituant et 6 à 30 atomes de carbone en les comptant. On préfère davantage des acides dans lesquels le groupe représenté par R est un groupe alkyle (autre qu'un groupe insaturé), ou aryle (comprenant les radicaux phényle et naphtyle) non substitué ou portant le substituant le plus avantageux indiqué plus haut, contenant 6 à 20 atomes de carbone sans compter les atomes de carbone du substituant et 12 à 24 en les comptant. Il est préféré du point de vue commercial, d'utiliser l'acide de formule (XIX) dans laquelle X et Y sont tous deux de l'oxygène, parce que ces acides sont facilement disponibles. Les acides les plus préférés sont par exemple, l'acide stéarique, benzoïque, 4-ter-butylbenzoïque, 4-n-pentylbenzoïque, 4-n-octylbenzoïque, 1-naphtoïque, etc.

Le rapport molaire de l'acide de formule (XIX) au composé organique du phosphore contenu dans le sel composite à deux composants ci-dessus n'est pas particulièrement limité. Cependant, lorsque l'acide est utilisé en excès, il est impossible de produire des matériaux d'enregistrement ayant une blancheur améliorée ainsi que cela est envisagé. L'acide est utilisé en une quantité allant de préférence jusqu'à 250 moles, pour 100 moles de composé organique du phosphore. Conformément à la présente invention, il est plus avantageux d'employer un sel de fer composite obtenu par une utilisation conjointe d'un composé organique du soufre ayant une liaison de type S-OH, dans la préparation du sel composite à deux composants, si bien qu'on obtient des matériaux d'enregistrement ayant une blancheur plus améliorée tout en possédant l'excellente aptitude à former une couleur du sel composite à deux composants. Ce sel de fer composite est dénommé par la suite en tant que "sel composite à trois composants".

Les composés organiques du soufre ayant une liaison de type S-OH comprennent un acide sulfonique, un acide sulfinique et un sulfate. Des composés organiques utiles du soufre, sont par exemple les acides benzènesulfonique, alkylbenzènesulfonique, naphtalènesulfonique, alkylnaphtalènesulfonique, polystyrènesulfonique, dialkylsulfosuccinique, alkylbenzènesulfinique, un sulfate d'alkyle, etc. Des groupes alkyles préférés sont des groupes alkyles saturés à chaîne droite, contenant 1 à 20 atomes de carbone, sans compter ceux du substituant.

Le rapport molaire du composé organique du soufre représente habituellement une quantité de préférence de 2 à 100 moles, de façon plus avantageuse de 5 à 30 moles, pour 100 moles de composé organique du phosphore.

Conformément à la présente invention, les procédés de préparation du composé PF (comprenant par la suite aussi les sels composites à deux composants et à trois composants) ne sont pas spécifiquement limités. Par exemple, on peut préparer le composé PF en mettant en contact une solution aqueuse du sel de métal alcalin, de préférence de sodium, du composé organique du phosphore, avec une solution aqueuse d'un sel ferrique, comme du chlorure ferrique ou un sulfate ferrique, pour faire précipiter un sel ferrique du composé organique du phosphore. Comme exemple de procédés de préparation du sel de fer composite à deux ou trois composants, on peut indiquer un procédé selon lequel on met en contact une solution aqueuse contenant un sel de métal alcalin du composé organique du phosphore, un sel de métal alcalin, de préférence de sodium, de l'acide (XIX) et si cela est désiré un sel de métal alcalin, de préférence de sodium du composé organique du soufre, avec une solution aqueuse de sel ferrique pour produire un précipité. Afin de modifier la teinte des images, il est possible d'ajouter un ion métallique autre que l'ion Fe^{3+}. Des ions métalliques sont par exemple : Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+},

Cu^{2+}, Ti^{4+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{4+}, etc. Ces ions métalliques peuvent être utilisés en mélange d'au moins deux d'entre eux.

Conformément à la présente invention, le composé PF peut être utilisé seul ou en mélange.

Comme ligand pour le complexe, on peut utiliser un quelconque composé convenable capable de réagir avec le composé PF pour former un complexe présentant des propriétés chromogènes. De tels composés sont par exemple : di-n-butyl-dithiocarbamate de di-n-butylammonium, t-octyldithio-carbamate de t-octylammonium, éthylènebisdithiocarbamate de stéaryltriméthylammonium, dibenzothiazyldisulfure, toluène-3,4-dithiol, benzoylacétone, dibenzoylacétone, acide salicylique, acide 3,5-di (α-méthylbenzyl) salicylique, acide hydroxynaphtoïque, hydroxyéthylamide d'acide naphtoïque, naphtoanilide, 2-hydroxy-1-naphtoaldéhyde, tropolone, hinokitiol, méthoxyhydroxyacétophénone, résorcine, t-butylcatéchol, acide dihydroxybenzénesulfonique, acide gallique, gallate d'éthyle, gallate de propyle, gallate d'isoamyle, gallate d'octyle, gallate de lauryle, gallate de benzyle, acide tannique, pyrogallol tannine, acide protocatéchuique, protocatéchuate d'éthyle, acide pyrogallol-4-carboxylique, alizarine, sel d'ammonium de N-nitrosonaphtyle hydroxyamine, diphénylcarbazide, 8-hydroxyquinoline, dichloro-8-hydroxyquinoline, dibromo-8-hydroxyquinoline, chlorobromo-8-hydroxyquinoline, méthyl-8-hydroxyquinoline, butyl-8-hydroxyquinoline, lauryl-8-hydroxyquinoline, méthylénebis (8-hydroxyquinoline), N-benzoyl-N-phényl-hydroxylamine, salicylaldoxime, acide anthranilique, acide quinolinecarboxylique, nitrosonaphtol, 2-mercaptoimidazoline, diphénylthiocarbazone, 6-éthoxy-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline, 6-phényl-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline, 6-décyl-2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline, 2-imidazoline, phényl-α-naphtylamine,

phényl-β-naphtylamine, xanthate de zinc butyle, salicylate de zinc, 3,5-di(α-méthylbenzyl)salicylate de zinc, etc. Ces ligands sont de préférence l'acide gallique, le gallate d'éthyle, de propyle, d'isoamyle, d'octyle, de lauryle, de benzyle, l'acide tannique, protocatéchuique, le protocatechuate d'éthyle, etc., parce que ces composés sont facilement disponibles et incolores en eux-mêmes.

Lorsqu'un autre ion métallique est utilisé conjointement avec le composé PF, on peut employer un ligand spécifique. Par exemple, on peut utiliser du N,N'-dibenzyl-dithiooxamide, lorsque du Ni^{2+} est employé à titre ion métallique et de la 1,10-phénanthroline pour Fe^{2+}.

Les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention sont caractérisés en ce que : (a) un composé organique incolore ou légèrement coloré soluble dans l'huile et/ou fusible à la chaleur adhère à la surface du composé PF et/ou (b) il y a une base organique qui n'est pas en contact avec le composé PF. Comme le composé organique adhère à la surface du composé PF, la coloration des matériaux d'enregistrement diminue fortement presque sans nuire à la sensibilité d'enregistrement. De plus, en utilisant la base organique on améliore fortement à la fois les aptitudes initiales et finales à former une couleur. La quantité de composé organique soluble dans l'huile et/ou fusible à chaud qui adhère à la surface des fines particules de composé PF peut être convenablement ajustée en fonction de la nature du composé organique, du composé PF et de la feuille d'enregistrement, etc. Généralement, le composé organique est utilisé de préférence en une quantité allant jusqu'à 300 % en poids, de façon plus avantageuse jusqu'à 150 % en poids du composé PF, afin de ne pas affecter la sensibilité de la couleur. Le composé organique adhère au composé PF en une quantité de préférence d'au moins 10 % en poids et plus avantageusement d'au moins 20 % en poids pour éliminer la coloration des matériaux.

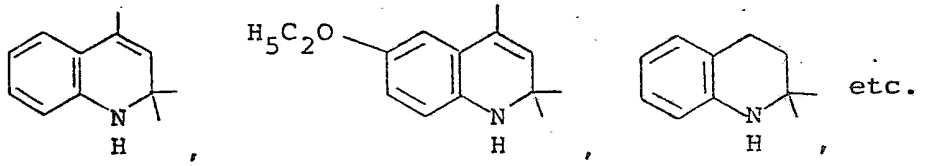
Conformément à la présente invention, le composé organique adhère à la surface des fines particules de composé PF selon divers procédés. Voici un de ces procédés de préparation des matériaux d'enregistrement ayant une excellente qualité, qui offre un grande efficacité, à savoir, le composé organique colle à la surface des fines particules de composé PF sous forme d'acide organique et/ou de sel métallique organique, par dispersion des fines particules de composé de PF dans un milieu aqueux, addition à celui-ci d'au moins un sel de métal alcalin d'acides organiques et d'addition supplémentaire d'au moins un ion parmi les ions métalliques et/ou l'ion H^+.

Des acides organiques utiles, sont pas exemple divers acides organiques, comme un composé organique du phosphore ayant une liaison de type P-OH ou P-SH, un acide carboxylique, un thioacide, un acide dithioïque, un composé organique du soufre ayant une liaison S-OH, ceux-ci étant utilisables pour préparer les particules fines de composé PF mentionnées plus haut. Des ions métalliques préférés sont Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ti^{4+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{4+}, etc. Ces ions métalliques sont utilisés de telle sorte que les composés organiques solubles dans l'huile et/ou fusibles à chaud puissent former des sels incolores ou légèrement colorés par échange d'ion avec le sel de métal alcalin ci-dessus des acides organiques. Ces ions métalliques sont utilisés généralement sous forme d'halogénures, sulfate, nitrate, etc. A titre de source d'ion H^+, on peut utiliser l'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, acétique ou similaires.

Conformément à la présente invention, il est possible que le composé organique adhère à la surface des particules fines du composé PF, lorsqu'on emploi le système de préparation du composé PF de façon continu. Les acides organiques utilisables pour préparer les fines particules

du composé PF, peuvent aussi être employés comme matériaux dans le procédé induisant l'adhérence des composés organiques, si bien que les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention peuvent être obtenus avec une efficacité extrêmement élevée.

Conformément à la présente invention, la base organique comprend divers composés tels qu'une amine aliphatique, aromatique, alicyclique, une amidine, guanidine, un composé hétérocyclique contenant de l'azote, une amine hétérocyclique, etc. Des bases organiques utiles sont par exemple les suivantes, sans limitation : tripopylamine, tri(n-octyl)amine, tribenzylamine, N-diméthylbenzylamine, di(2-éthylhexyl)amine, didodécylamine, diotadécylamine, dibenzylamine, dodécylamine, hexadécylamine, octadécylamine, N-dibutylphénylamine, N-diethyl-p-tolylamine, N-dibenzylphénylamine, N-éthyl-N-benzylphénylamine, N-diphénylméthylamine, N-dodécylphénylamine, diphénylamine, N-naphtylphénylamine, N-(p-octylphényl)phénylamine, mésidine, dicyclohexylamine, N,N'-diphénylformamidine, 1,3-diphénylguanidine, 1,1,3,3-tétraphénylguanidine, pyridine, quinoline, morpholine, 1, 2, 3, 4- tétrahydroquinoline, amines représentées par les formules ci-après :



La base organique est employée en une quantité habituelle de 0,01 à 300 % en poids du composé PF, bien que la quantité varie avec la nature de la base et du matériau d'enregistrement envisagé.

Dans une mise en oeuvre de la présente invention, la base organique est utilisée avec un composé PF spécifique et un ligand. La base organique se trouve dans le matériau d'enregistrement de préférence de façon à ne pas être en contact avec le composé PF, afin d'empêcher la coloration du composé PF. A ce propos, il est préférable d'interposer un liant entre la base organique et le composé PF, de micro-encapsuler au moins l'un d'entre ces composés ou de les introduire en différentes couches.

Lorsque la base organique est microencapsulée dans la préparation mentionnée ci-dessus de papier à copier multiples sensible à la pression, pour empêcher tout contact avec le composé PF, il est préférable d'utiliser une base organique portant au moins un groupe hydrocarboné aromatique dans sa molécule, pour disposer d'une excellente solubilité dans un solvant organique nécessaire à la micro-encapsulation.

Les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention sont utilisables pour préparer des papiers à copies multiples sensibles à la pression, des papiers d'enregistrement sensibles à la chaleur, des papiers d'enregistrement électrothermiques ou similaires. La présente invention est maintenant décrite à propos d'un papier à copies multiples sensible à la pression conforme à la présente invention.

Des papiers à copies multiples sensibles à la pression des matériaux d'enregistrement qui utilisent le principe selon lequel un agent chromogène, comme du violet lactone cristallisé, de bleu de benzoylleucométhylène, etc., et un accepteur de couleur comme une argile activée interagissent en donnant des marques colorées.

Ces papiers à copies multiples comprennent une feuille supérieure, une feuille inférieure et, si deux ou plusieurs copies doivent être produites une ou plusieurs feuilles intermédiaires.

La feuille supérieure (CB) comprend un support dont une surface est revêtue de microcapsules contenant l'agent chromogène préparé selon un quelconque procédé comme un procédé de coacervation, de polymérisation interfaciale et de polymérisation in-situ. La feuille inférieure (CF) comprend un support dont une surface est enduite d'accepteur de couleur. La feuille intermédiaire (CFB) comprend un support dont une face est revêtue de microcapsules contenant l'agent chromogène et l'autre surface est enduite d'accepteur de couleur. On utilise des papiers à copies multiples sensibles à la pression du type "self-contained", ayant une surface du support revêtue d'un feuilleté ou d'un mélange de microcapsules contenant l'agent chromogène et un accepteur de couleur.

Lorsque les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention sont utilisés pour préparer des papiers à copies multiples sensibles à la pression, l'un quelconque ou, si cela est nécessaire, au moins deux composés parmi le composé PF, le ligand et la base organique peuvent être encapsulés. Lorsque cela est désiré, au moins deux de ces composés sont encapsulés dans la même capsule. Cependant, lorsque le composé organique soluble dans huile et/ou fusible à chaud adhère au composé PF, ce dernier ne doit être encapsulé pour ne pas nuire à l'amélioration obtenue avec le composé organique.

Dans l'encapsulation, le composé PF, le ligand ou la base organique est contenu dans un solvant organique. Le solvant organique à utiliser à ce propos est de préférence fortement soluble et non volatil ou peu volatil. Des solvants organiques utiles sont par exemple indiqués ci-après. Ces solvants sont utilisés seuls ou en mélange. On peut citer l'huile de coton et des huiles végétales analogues, du kérosène, une paraffine, une huile naphtène, une paraffine chlorée, et des huiles minérales analogues, un biphényle alkylé, un terphényle alkylé, un naphtalène

alkylé, un diaryléthane, un triarylméthane, un diphényl-alcane, et des hydrocarbures aromatiques analogues, l'alcool oléylique, tridécylique, benzylique, 1-phényl-éthylique, la glycérine et des alcools analogues, l'acide oléique et des acides organiques analogues, du phtalate de diméthyle, de diéthyule, de di-n-butyle ou de dioctyle, l'adipate de diéthyle, de dipropyle, de di-n-butyle ou de dioctyle, et des esters analogues, le phosphate de tricrésyle, de tributyle, le phosphite de tributyle, l'oxyle de tributyl phosphine et des composés organiques de phosphore analogues, de la phényl cellosolve du benzylcarbitol, du polypropylène glycol, l'éther monophénylique de propylène glycol et des éthers analogues, du N,N-diméthyllaurylamide, du N,N-diméthylstéarylamide, du N,N-dihexyloctylamide, et des amides similaires, de la diisobutylcétone, de la méthyl hexyl cétone et des cétons similaires, du carbonate d'éthylène, de propylène et d'autres alkylènes similaires, etc.

L'encapsulation peut être conduite selon un quelconque procédé connu, tel qu'un procédé de coacervation, de polymérisation interfaciale, de polymérisation in-situ, etc. Parmi ces procédés classiques, on préfère ceux qui sont décrits dans la publication de brevet japonais examiné n° 16 949/1979 (brevet US n° 4 001 140) et la publication du brevet japonais non examiné n° 84 881/1978 (brevet US n° 4 087 376), dans lesquels une résine d'urée formaldéhyde et une résine de mélamine formaldéhyde sont utilisées pour former les parois. La base organique est de préférence encapsulée selon le procédé décrit dans la publication du brevet japonais non examiné n° 76 138/1983 selon lequel une résine d'aminoaldéhyde est utilisée pour former les parois. Lorsque cela est désiré, un antioxydant, un agent absorbant le rayonnement UV peuvent être incorporés dans la microcapsule. Les microcapsules ainsi obtenues sont mélangées, si besoin est, avec des auxiliaires utilisés généralement dans

l'art, de façon à préparer une composition d'induction de capsules. Des auxiliaires typiques utiles sont des liants de type latex ou solubles dans l'eau, des agents protégeant les capsules, des pigments, des dispersants des agents antimousses, antiseptiques, un colorant blanc fluorescent, un colorant coloré, un agent ajustant le pH, etc. Des liants solubles dans l'eau utiles comprennent des composés naturels à haut poids moléculaire, comme la gélatine, l'albumine, la caséine et des protéines analogues, de l'amidon de blé, de l'α-amidon, de l'amidon oxydé, éthérifié, estérifié ou des amidons similaires, de la carboxyméthyl cellulose, de l'hydroxyéthyl cellulose et des cellulose analogue, de l'agar, de l'alginat de sodium, de la gomme arabique et des saccharoses analogues, des composés synthétiques à poids moléculaire élevé comme l'alcool polyvinylique, le polyvinyl pyrrolidone, l'acide polyacrylique, un polyacrylamide, un copolymère d'acide maléique, etc. Des liants utiles de type latex, sont par exemple un latex de styrène-butadiène, d'acrylonitrile-butadiène, d'ester acrylique, d'acétate de vinyle, de méthacrylate méthyle-butadiène, et un latex carboxy-modifié (par exemple, acide acrylique) de ceux-ci, etc. D'utiles agents protecteurs de capsules sont la poudre de cellulose, des granulés d'amidon, etc. Des pigments utiles sont par exemple le talc, le kaolin calciné, le carbonate de calcimum, etc. Les quantités de liant, agent protecteur de capsules et pigment à utiliser ne sont pas particulièrement limitées. Le ligand, le composé PF ou la base organique, lorsqu'ils ne sont pas encapsulés, sont pulvérisés en fonction des besoins à l'aide d'un moulin à galets, à attrition, à sable, etc. et mélangés aux auxiliaires utilisés habituellement, tels que pigment blanc, liant, agent dispersant, colorant coloré, colorant blanc fluorescent, agent absorbant le rayonnement UV, antioxydant, acide ou stabilisateur analogue, etc. pour préparer une

composition d'enduction. On préfère pulvériser le ligand, le composé PF ou la base organique en utilisant de l'eau. Des agents dispersants utiles pour la pulvérisation par voie humide et aussi pour préparer des compositions d'enduction, comprennent des agents tensio-actifs et des agents dispersants à poids moléculaire haut et bas. On peut citer par exemple, un alkylsulfate de sodium, un alkylbenzénesulfonate de sodium, un alkylnaphtalénesulfonate de sodium, un polystyrènesulfonate de sodium, un sulfonate de sodium d'amide d'acide oléique un dialkylsulfosuccinate de sodium, une huile de ricin sulfonée et des agents tensio-actifs anioniques similaires, un halogènure de triméthylaminoéthylalkylamide, un sulfate d'alkyl pyridinium, un halogénure d'alkyl trimethyl ammonium, et agents tensio-actifs cationiques similaires, un polyoxy-éthylènealkyl éther, un ester d'acide gras de polyoxy-éthylène, un éther phénylique de polyoxy-éthylènealkyle, un ester de polyol d'acide gras, un ester de polyoxy-éthylène polyol d'acide gras, un ester de sucre de canne d'acide gras et des agents tensio-actifs nonioniques similaires, l'acide alkyltriméthylaminoacétique, l'acide alkyl-diéthylénetriaminoacétique et des agents tensio-actifs amphotères analogues, l'amidon, l'amidon phosphaté, l'alcool polyvinylique , le carboxyméthylecellulose, un alginate de sodium, du polyacrylate de sodium, un sel sodique de copolymère d'acétate de vinyle-anhydride maléique, un sel d'ammonium de copolymère de styrène-anhydride maléique, un sel sodique de copolymère de butadiène-méthacrylate et composés solubles dans l'eau analogues de haut poids moléculaire, etc. Des pigments blancs utiles sont par exemple l'oxyde, l'hydroxyde de carbonate, le sulfate, le phosphate, le silicate et des composés halogénés d'aluminium, de zinc, de magnésium, de calcium et de titane et la silice, la terre "abla" (terra abla),l'argile activée,l'attapulgite,une zéolite, la bentonite,le kaolin,du kaolin calciné,le talc et des argiles

analogues, etc. Des liants utilisables sont ceux qui sont utiles dans la préparation de la composition d'enduction de capsules. Ces liants sont utilisés seuls ou en mélange.

Lorsqu'on prépare des papiers à copies multiples sensibles à la pression en utilisant des matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention, il est avantageux d'encapsuler le ligand pour améliorer la stabilité du composé.

La composition d'enduction ainsi préparée pour des matériaux d'enregistrement est appliquée sur des substrates de façon classiques pour produire des papiers à copies multiples sensibles à la pression.

Lorsqu'on prépare des papiers d'enregistrement sensibles à la chaleur ou des papiers d'enregistrement électrothermiques en utilisant des matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention, on peut préparer une composition d'enduction selon le procédé connu, en employant le ligand, le composé PF, etc., si cela est désiré la base organique de la présente invention à la place de l'agent chromogène et de l'accepteur de couleur classique avec des auxiliaires connus dans l'art.

Lorsqu'on produit des papiers d'enregistrement sensibles à la chaleur, on disperse des particules finement divisées du ligand, du composé PF ou de la base organique dans un milieu dans lequel est dissous ou dispersé un liant, pour obtenir une dispersion. Les dispersions ainsi obtenues sont mélangées ensemble pour produire une composition d'enduction qui est alors appliquée sur un support de papier. Dans une variante, les dispersions sont mises sous forme de compositions d'enduction qui sont alors appliquées en couches sur un support de papier, fournissant ainsi des papiers d'enregistrement sensibles à la chaleur.

Le liant à utiliser pour préparer la composition d'enduction est convenablement choisi parmi les amidons, l'hydroxypropyl cellulose et des celluloses analogues, des

protéines, de la gomme arabique, de l'alcool polyvinylique, un sel de copolymère de styrène-anhydride maléique, une émulsion de copolymère de styrène-butadiène, un sel de copolymère d'acétate de vinyl-anhydride maléique, un polyacrylate, etc. Afin d'améliorer l'aptitude à former une couleur, le délustrage, des propriétés d'écriture et la coloration de la composition d'enduction, on peut à volonté incorporer à la composition d'enduction un oxyde, hydroxyde et carbonate de métal polyvalent et des composés minéraux analogue de métal, un pigment minéral, agent dispersant, agent absorbant le rayonnement UV, un agent fondant thermiquement, un agent antimousse, un colorant fluorescent, un colorant coloré, un agent désensibilisateur indiqué plus loin.

Des papiers d'enregistrement électrothermiques sont préparés par application sur un support de papier, d'une composition d'enduction dans laquelle sont dispersés le composé PF, le ligand, la base organique ainsi que cela est désiré, un matériau électroconducteur et un liant, ou bien par application d'une telle composition d'enduction dépourvue du matériau électroconducteur sur un support électroconducteur de papier qui est préparé par application d'un enduit d'un matériau électroconducteur sur le support. Lorsque le ligand, le composé PF et la base organique sont incapables de fondre à une température préférable de 70 à 120°C, il est possible d'ajuster la sensibilité à l'effet Joule par l'utilisation d'un agent convenable de fusion thermique.

Lorsqu'on prépare des papiers à copies multiples sensibles à la pression, des papiers d'enregistrement sensibles à la chaleur ou des papiers d'enregistrement électrothermiques, on applique la composition d'enduction à l'aide d'un enducteur à couteau d'air, à rouleau, à lame, à tige, à rideau, à pointe, à court arrêt ou du type presse à encoller, ou similaires, sur un substrat convenable comme du

papier, du papier de fibre synthétique, un film de résine de synthèse ou similaires. Le revêtement peut être formé par impression sur le substrat d'une encre flexographique, typographique, lithographique, durcissable sous le rayonnement UV ou un faisceau électronique (EB) ou similaires, de type aqueux ou dans un solvant, dans lequel est formulé au moins un composé parmi le ligand, le composé PF et la base organique.

Les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention peuvent être utilisés conjointement avec d'autres matériaux d'enregistrement de type chélate, leuco ou similaires, afin de fournir la variation de teinte des images et d'améliorer l'aptitude à former une couleur des feuilles d'enregistrement.

Conformément à la présente invention, le ligand et le composé PF sont employés en une quantité généralement d'environ 0,2 à 10 g/m², de préférence d'environ 0,2 à 6 g/m², bien que la quantité varie avec la nature des matériaux, la teneur en matériaux dans une composition d'enduction et d'un but spécifique.

Les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention du type chélate tels que définis plus haut, produisent des images nettes de grande résistance à la lumière, dont la teinte varie à peine avec le temps, qui ne sont presque pas effaçables par un marqueur, un ruban de cellophane ou similaires. Pour des feuilles d'enregistrement du type leuco, on a mis au point des désensibilisateurs qui sont appliqués sur une région prédéterminée ou il ne faut pas qu'une couleur se forme.

Cependant des agents désensibilisateurs restent encore à développer pour des matériaux d'enregistrement du type chélate. Ainsi, des matériaux d'enregistrement du type chélate ont une utilisation limitée, qui ne requiert pas de désensibilisateur.

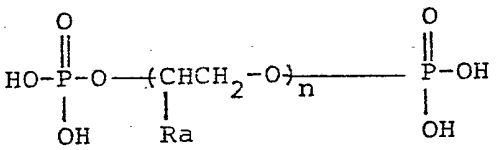
La demanderesse à étudier des désensibilisateurs

qui sont utiles pour des feuilles d'enregistrement du type chélate ayant d'excellentes propriétés telles que mentionnées plus haut, et a trouvé l'excellent désensibilisateur suivant.

La présente invention fournit aussi un désensibilisateur pour des feuilles d'enregistrement du type chélate, qui comprend au moins un composé parmi (a) un composé organique du phosphore ayant une liaison de type P-OH ou P-SH, (b) un composé organique ayant un groupe aminocarboxyle et (c) un sel de ces composés (a) et (b).

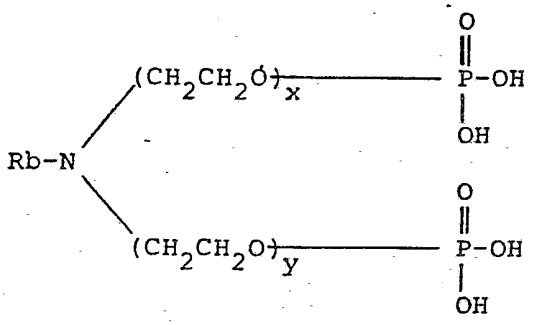
Les composés organiques utiles du phosphore sont par exemple ceux qui sont employés dans les matériaux d'enregistrement précédents et représentés par les formules (I) à (XVIII). Les composés organiques du phosphore comprennent de plus, divers phosphates d'alkylène glycols. Les composés suivants sont préférés :

Phosphates de glycols représentés par la formule ci-après :

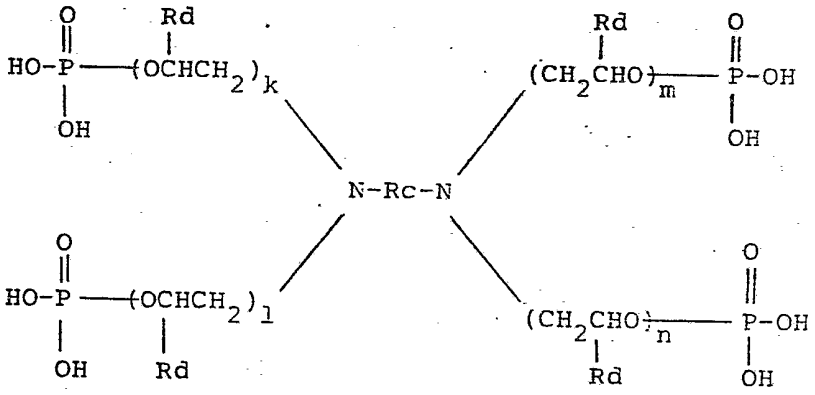


dans laquelle n est un entier de 1 à 20 et Ra est H ou CH_3. Des exemples préférés de ceux-ci sont des phosphates de glycols tels que les éthylène glycol, propylène gycol, diéthylène glycol, dipropylène glycol, triéthylène glycol, tripropylène glycol, polyéthylène glycol, polypropylène glycol, etc.

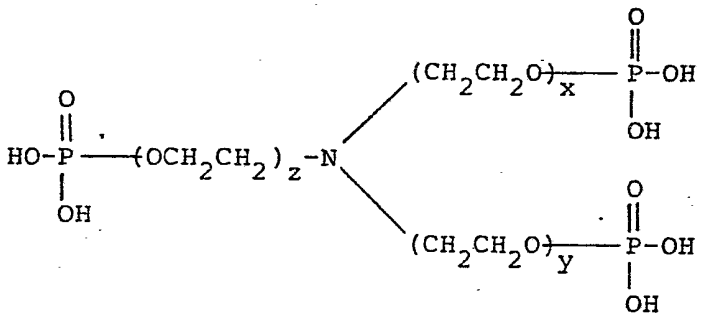
Phosphates de polyoxyalkylèneamines représentés par les formules ci-après :



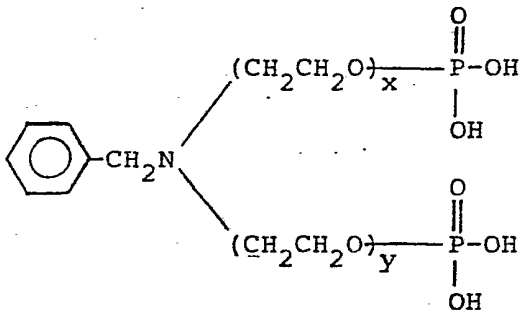
où Rb est un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, (x+y) est un entier de 4 à 20,



où Rc est un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée ayant 2 à 6 atomes de carbone, Rd est H ou CH_3, (k+l+m+n) est un entier de 4 à 24,



Où (x+y+z) est un entier de 3 à 24, et

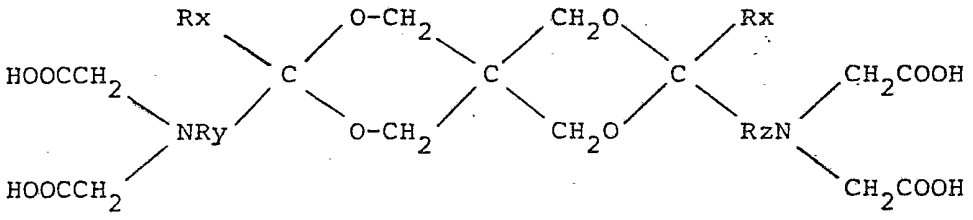


ou (x+y) est un entier de 2 à 12.

Parmi les composés organiques du phosphore ci-dessus ayant une liaison P-OH ou P-SH, les phosphates des alkylène glycols sont particulièrement préférés en raison de leur excellente aptitude à la désensibilisation, leur manipulation facile, leur faible migration après leur impression etc.

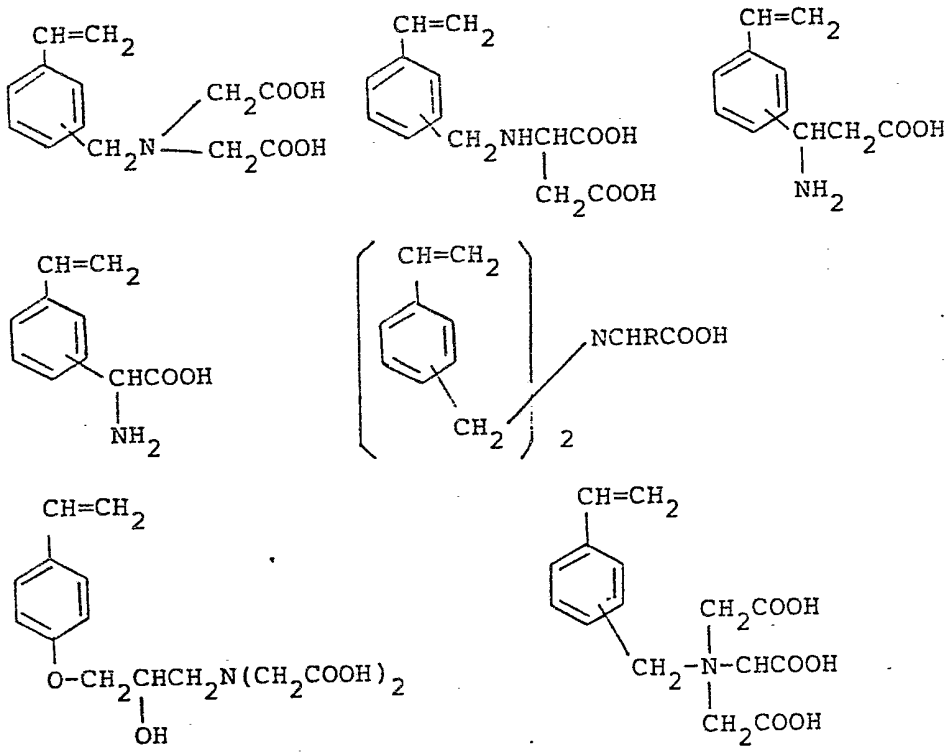
Des composés organiques utiles ayant un groupe aminocarboxyle, sont par exemple les acides éthylènediaminetétraacétique (EDTA), diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA), triéthylènetétraminehexaacétique (TTHA), tétraéthylènepentamineheptaacétique (TPHA), N-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine-N,N',N'-triacétique (HEDTA), éthylènediamine-N,N,N',N'-tétrapropionique (EDTP) et des acides polyalkylènepolyamine polycarboxyliques similaires, l'acide trans-1,2-cyclohexanediaminetétraacétique (CyDTA), et des acides cycloalkanepolyamine polycarboxylique similaires, l'acide glycol éther diaminetétraacétique (GEDTA) et des acides éther polyamine polycarboxylique similaires, l'acide nitrilotriacétqiue (NTA), ces acides portant un ou des substituants, etc.

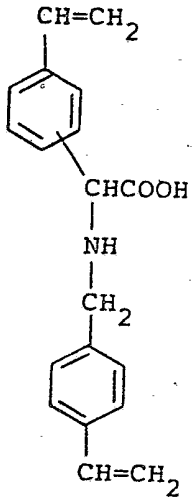
De plus, les composés organiques suivants ayant les formules ci-après, sont inclus

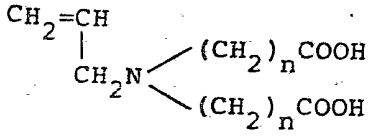


où Rx est H ou n radical alkyle, Ry et Rz sont des groupes alkylènes à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 6 atomes de carbone.

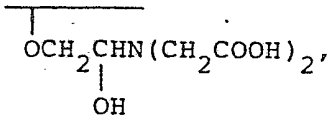
Un homopolymère, copolymère ou oligomère préparé à partir d'un monomère vinylique représenté par les formules ci-après

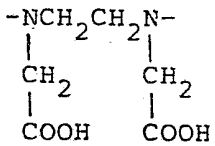


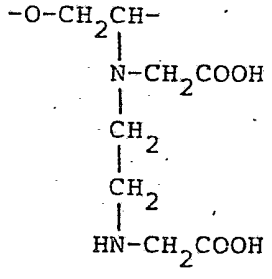




Un polymère ou oligomère ayant les unités récurrents suivantes :







Des exemples de sels utiles des composés organiques du phosphore ci-dessus et des composés organiques ayant un groupe aminocarboxyle, sont des sels de lithium, sodium, potassium et de métaux alcalins analogues, de calcium, magnésium et de métaux alcalino-terreux analogues, d'ammonium, etc. Ces composés et leurs sels peuvent être utilisés seuls ou en mélange dans la préparation du désensibilisateur ayant des propriétés désirées. On peut aussi employer des composés ou leurs sels ayant une liaison P-OH et/ou P-SH et un groupe aminocarboxyle dans la même molécule.

Le désensibilisateur conforme à la présente invention peut contenir d'autres composants utilisés généralement dans les désensibilisateurs classiques et qui ne sont pas particulièrement limités. Ces autres composants sont par exemple, une résine cétone, polyamide, d'acide maléique, d'acide fumarique, résine phénol, époxy, alkyde, mélamine, urée, acrylique, nitrocellulose, méthyl cellulose, acétate butyrade de cellulose, résine butyral, caséine, galétine, l'alcool polyvinylique, et des composés analogues naturels ou synthétiques à haut poids moléculaires (ces composés sont dans la plupart des cas utilisés à titre de liant, mais il ne sont pas limités à ce rôle) ; l'oxyde de titane, oxyde de zinc, sulfate de baryum, carbonate de magnésium, carbonate de calcium, carbonate de baryum, hydroxyde de magnésium, talc, et des pigments analogues (ces composés améliorent l'aptitude à l'impression, la blancheur et le pouvoir couvrant) ; éthylène glycol, le diéthylène glycol, la glycérine, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, et des glycols analogues, et des alcools (ils sont utilisables à titre solvant) ; la paraffine, la cire du Japon et des graisses et huiles analogues (elles améliorent la résistance au frottement) ; l'huile de lin, l'huile de Canton, l'huile de soja et des huiles siccatives analogues, l'huile de coton, de colza, de son de riz et des huiles

semi-siccatives analogues ; d'autres additifs connus comme l'amidon et des agents empêchant le maculage analogues. Le désensibilisateur conforme à la présente invention peut se trouver sous diverses formes telles qu'une solution aqueuse, solution dans un solvant organique (par exemple, solution alcoolique), dispersion aqueuse, pâte, solide, etc.

Le désensibilisateur peut être préparé selon une méthode classique et appliqué à un support par diverses méthodes telles qu'impression, pulvérisation, écriture manuscrite, etc. Le désensibilisateur peut être formulé en encre typographique, flexographique, photogravure, offset, encre durcissable par un rayonnement UV ou un faisceau électronique (EB) et similaires ; crayon ; effaceur, etc.

Le désensibilisateur conforme à la présente invention peut être appliqué à diverses feuilles d'enregistrement du type chélate. Ce sont par exemple des papiers à copies multiples sensibles à la pression, des papiers d'enregistrement sensibles à la chaleur, des papiers d'enregistrement électrothermiques, chacun d'entre eux utilisent des réactions chromogènes du type chélate. Parmi d'autres feuilles d'enregistrement, on comprend celles qui sont utilisées dans la duplication à l'alcool, l'impression par stencil, le système de vente de ticket, de prise d'empreinte, d'écriture de lettre, etc. Parmi ces produits, on utilise particulièrement les papiers à copies multiples sensibles à la pression.

Conformément à la présente invention, le désensibilisateur peut être utilisé alors que le composé organique soluble dans huile et/ou fusible à chaud adhère ou non à la surface du composé PF et/ou que la base organique est incorporée ou non.

Ainsi qu'il est indiqué plus haut, la présente invention est relative à des matériaux d'enregistrement, qui sont caractérisés en ce que : (a) le composé organique spécifique adhère à la surface du composé PF et/ou (b) la

base organique spécifique est présente sans être en contact avec le composé PF, présentent une coloration fortement réduite des matériaux d'enregistrement et manifestent de bien meilleurs aptitudes initiale et finale à former une couleur.

Cependant, lorsque les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention sont utilisés dans la préparation de papiers à copies multiples sensibles à la pression, on peut employer les diverses améliorations suivantes, avec ou sans l'adhérence ci-dessus du composé organique et/ou l'incorporation de la base organique.

En premier lieu, on a constaté qu'une coloration indésirable des couches d'enregistrement risque d'apparaître lorsque les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention sont appliqués pour des papiers à copies multiples sensibles à la pression, en particulier ceux du type "self-contained". On suppose que cela est provoqué par un feuilletage ou un mélange du composé PF et du ligand dans les couches d'enregistrement.

La demanderesse a cherché à éliminer le problème ci-dessus et trouvé qu'on peut obtenir des papiers à copies multiples sensibles à la pression du type self-contained sans la coloration indésirable ci-dessus, en micro-encapsulant à la fois le composé PF et le ligand, en utilisant une résine de synthèse comme matériau formant les parois dans au moins une sorte de capsules et en employant de plus conjointement un pigment absorbant l'huile.

Ainsi qu'il est indiqué plus haut, dans ce papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained", le composé PF et le ligand sont tous deux microencapsulés. L'encapsulation peut être réalisée selon un quelconque procédé connu, tel que le procédé de coacervation, de polymérisation interfaciale ou in-situ, etc. Il est essentiel d'utiliser une résine de synthèse comme matériau formant les parois dans au moins une sorte de

capsules parmi celles qui contiennent le composé PF et le ligand respectivement, pour éliminer la coloration ci-dessus qui est susceptible d'apparaître en particulier lorsque des papiers à copies multiples sont placés dans des conditions de fortes températures et humidité. Des matériaux formant des parois utiles sont par exemple, des résines mélamine-formaldéhyde, urée-formaldéhyde, uréthane, urée, nylon, etc. Des procédés d'encapsulation préférés sont ceux qui emploient une résine urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde qui sont décrits dans les brevets US n° 4001 140 et 4 087 376 et donnent d'excellentes capsules.

Dans le papier à copies multiples sensibles à la pression du type self-contained ci-dessus, le pigment absorbant l'huile est utilisé conjointement avec les capsules. Des pigments absorbant l'huile utiles sont par exemple, l'oxyde, hydroxyde, carbonate, sulfate, phosphate, composés halogénés d'aluminium, zinc, magnésium, calcium et titane ; la terre abla , l'argile activée, l'attapulgite, une zéolite, la bentonite, du kaolin, du kaolin calciné et des argiles analogues ; une résine mélamine ou urée en poudre. Le pigment absorbant l'huile absorbe effectivement des solvants organiques qui s'écoulent des capsules contenant le composés PF et lecomposé ligand, en donnant des images nettes. Le pigment est pulvérisé et dispersé selon les besoins, par un moulin à galets, à attrition, à sable, etc.

Une couche d'enregistrement peut être formée sur un support par diverses méthodes, par exemple :(a) par enduction sur un support d'une composition d'enduction contenant des microcapsules respectives du composé PF et du ligand et du pigment absorbant l'huile, (b) par enduction sur un support d'une composition d'enduction contenant des microcapsules respectives et formation sur la couche d'enduit, d'une couche de pigment absorbant l'huile, (c) par enduction sur un support d'une composition d'enduction

contenant des microcapsules de composé PF et formation sur la couche d'enduit, d'une couche de microcapsule contenant le ligand et le pigment absorbant l'huile (d) par enduction sur un support d'une composition d'enduction contenant des microcapsules du ligand et formation sur la couche d'enduit d'une couche de micropasules contenant le composé PF et le pigment absorbant l'huile,etc.

Il est possible d'ajouter les diverses variations et modifications évidentes dans le cadre de la présente invention. Par exemple, d'autre matériaux d'enregistrement du type chélate et leuco peuvent être employés conjointement avec le papier à copies multiples sensibles à la pression du type 'self-contained', pour améliorer l'aptitude à former une couleur des images et modifier leur teinte. Dans les modifications sont compris des papiers à copies multiples sensibles à la pression dits du type self-contained double, qui sont déjà développés dans les papiers self-contained du type leuco et présentent une surface arrière enduite d'une couche de microcapsules.

Dans les papiers à copies multiples sensibles à la pression du type self contained ainsi obtenus, la coloration des couches d'enregistrement est effectivement empêchée. De plus, en encapsulant à la fois le ligand et le composé PF, on observe à peine un changement de couleur en jaune du ligand avec le temps dû à l'oxydation par l'air et on note que la coloration du composé PF est fortement réduite, même dans les conditions d'humidité et de températures élevées. On obtient ainsi des papiers à copies multiples de grande valeur industrielle.

En deuxième lieu, la demanderesse a cherché à utiliser seulement les avantages des matériaux d'enregistrement du type chélate et du type leuco respectifs et réussi à obtenir un excellent papier à copies multiples sensibles à la pression offrant de haute résistance à la lumière et au plastifiant et capable de nombreuses sortes de

teintes avec un faible coût, par encapsulation à la fois des deux types de matériaux d'enregistrement séparément.

Les papiers à copies multiples sensibles à la pression décrits plus haut comprennent (a) un matériau d'enregistrement du type leuco, dans lequel l'un au moins parmi l'agent chromogène et l'accepteur de couleur est microencapsulé et (b) un matériau d'enregistrement du type chélate dans lequel au moins l'un parmi le composé PF et le ligand est microencoapsulé.

On peut utiliser un quelconque agent chromogène connu dans les papiers à copies multiples sensibles à la pression. De tels agents chromogènes sont par exemple :

Des colorants à base triarylméthane, par exemple, le 3,3-bis(p-diméthylaminophényl)-6-diméthylaminophalide violet lactone cristallisé), le 3,3-bis(p-diméthyl-aminophényl)phtalide, le 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(1,2-diméthylindole-3-yl) phtalide, etc.

Des colorants à base diphénylméthane, par exemple, l'éther benzylique de 4,4'-bis-diméthylaminobenzhydryle, la N-halophényl-leucoauramine, la N-2,4,5-trichlorophényl-leucoauramine, etc.

Des colorants à base triazine, par exemple, le bleu de benzoylleucométhylène, le bleu de p-nitrobenzoyl-leuco-méthylène, etc.

Des colorants à base spiro, par exemple le 3-métyl-spiro-dinaphtopyrane, le 3-éthyl-spiro-dinaphtopyrane, le 3-phényl-spiro-dinaphtopyrane, le 3-propyl-spiro-dibenzopyrane, etc.

Des colorants à base lactame, par exemple, le rhodamine-B-anilinolactame, le rhodamine-(p-nitroanilino) lactame, le rhodamine-(o-chloroanilino) lactame, etc.

Des colorants à base fluorane, par exemple :
le 3-diméthylamino-7-méthoxyfluorane,
le 3-diéthylamino-7-chlorofluorane,
le 3-diéthylamino-6,7-diméthylfuorane,

le 3-N-éthyl-p-toluidino)-7-méthylfluorane, le 3-diéthylamino-7-dibenzylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-N-chloroéthyl-N-méthylaminofluorane, le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-(N-étyl-N-isoamylamino)-6-méthyl-7-phénylamino-fluorane, le 3-(N-cyclohexyl-N-méthylamino)-6-méthyl-7-phénylamino-fluorane, le 3-pyrrolidino-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-(o-chlorophénylamino) fluorane, etc.

Ces colorants sont utilisés seuls ou en mélange.

On peut employer l'un quelconque des accepteurs de couleur utilisés généralement dans des papiers à copies multiples sensibles à la pression. De tels accepteurs de couleur utiles sont par exemple, la terre "abla", l'argile activée, l'attapulgite, une zéolite, la bentonite et des argiles similaires, une résine phénol, un sel de métal polyvalent d'acide aromatique carboxylique décrit par exemple dans la publication du brevet japonais examiné n°25 174/1976, un sel de zinc du composé sulfonique de 2,2'-bisphénol décrit par exemple dans la publication du brevet japonais non examiné n° 106 316/1979, etc.

Ces composés sont utilisés seuls ou en mélange.

Les résines phénol sont celles qui libèrent un proton, qui sont connues dans l'art. Ce sont par exemple, un polymère de p-phénylphénol-formaldéhyde et un polymère de phénol-formaldéhyde analogue (dit du type novolak), un polymère de phénolacétylène, etc.

Des sels métalliques utiles d'acides aromatiques carboxyliques sont par exemple, les sels de cuivre, de plomb, magnésium, calcium, zinc, aluminium, étain, nickel et de métaux analogues des acides aromatiques carboxyliques et de leurs dérivés. Des acides aromatiques carboxyliques utiles sont par exemple, les acides benzoïques, salicyliques, naphtoïques, etc.

Plus précisément, on peut citer les acides benzoïques, salicyliques, 3,5-di-ter-butylsalicylique,

3,5-di-α-métylbenzylsalicylique, naphtoïque, etc. Les composés organiques sont préférables aux argiles ou aux minéraux analogues en tant qu'accepteurs de couleur, lorsqu'ils sont utilisés sous forme de microcapsules.

Dans les papiers à copies multiples sensibles à la pression ci-dessus, au moins un composant des matériaux d'enregistrement du type leuco et du type chélate respectivement, est microencapsulé séparément. En conséquence, ce papier à copies multiples manifeste un effet particulièrement excellent lorsqu'un composé ayant un groupe hydroxyle phénolique est utilisé comme ligand, puisqu'un tel composé phénolique forme une couleur profonde au contact d'un agent chromogène des matériaux d'enregistrement du type leuco, dans des microcapsules.

Les papiers à copies multiples sensibles à la pression ainsi obtenus, présentent d'excellentes résistances à la lumière et au plastifiant et sont capables de donner facilement diverses sortes de teintes. Cependant, dans le cas où l'on forme une couche de microcapsules comprenant celles qui contiennent un composé ayant un groupe hydroxyle phénolique et un agent chromogène respectivement, lors de la reproduction, ces deux composés s'écoulent non seulement des capsules et transfèrent dans une couche d'accepteur de couleur, mais aussi entrent en contact l'un avec l'autre dans la couche d'enduit de capsules pour former une couleur. En conséquence, il est préférable d'incorporer une petite quantité de désensibilisateur pour les matériaux d'enregistrement du type leuco dans la couche de capsules et/ou le substrat d'enregistrement. Des désensibilisateurs utiles sont par exemple : polyoxyéthylène alkylamine, éther alkylique de polyoxyéthylène, ester de polyoxyéthylène, éther alkylphénylique de polyoxyéthylène, polyéthylène glycol, polypropylène glycol, polyoxypropylène alkylamine, un polymère ayant un résidu γ-alkyl glutamate, des spiroacétal-

diamines, N-(aminoalkyl)-lactames, adducts d'éther glycidylique-amine, etc.

En troisième lieu, des papiers à copies multiples sensibles à la pression qui donnent des images sur un papier ordinaire par transfert, sont proposés en tant que type de feuilles d'enregistrement produisant des images dues à un complexe formé à partir d'un composé métallique et d'un ligand, dans par exemple la publication du brevet japonais examiné n° 16 728/1978 et la publication du brevet japonais non examiné n° 207 088/1982. Dans les papiers à copies multiples sensibles à la pression du type dit à transfert sur papier ordinaire ci-dessus, il est formé sur le substrat d'enregistrement une couche de transfert contenant à la fois le composé métallique et le ligand, dans laquelle un composé au moins est microencapsulé.

Dans les papiers ci-dessus, à la fois le composé métallique et le ligand sont incorporés dans la couche de transfert. En conséquence, lorsque des images sont formées sur un papier ordinaire par reproduction, les matériaux d'enregistrement restés dans la couche de transfert réagissent l'un avec l'autre pour former des images indésirables. Il est difficile d'éviter les images indésirables ci-dessus, parce que des désensibilisateurs ne sont pas encore mis au point dans les matériaux d'enregistrement du type chélate et les images ainsi formées ont une stabilité relativement bonne.

La demanderesse a étudié des désensibilisateurs utiles pour des papiers à copies multiples sensibles à la pression du type à transfert sur papier ordinaire, employant le composé PF comme composé métallique, et constaté que le désensibilisateur mentionné plus haut conformément à la présente invention, est efficace pour les matériaux d'enregistrement du type chélate. En incorporant le désensibilisateur conforme à la présente invention dans la couche de transfert ou le substrat d'enregistrement,

on obtient des images nettes et stables sur un papier ordinaire, sans qu'il ne se forme une image indésirable sur la couche de transfert.

Dans un papier à copies multiples sensibles à la pression du type à transfert sur papier ordinaire, dans lequel est formée sur un substrat d'enregistrement une couche de transfert dans laquelle sont incorporées des microcapsules contenant le composé PF et le ligand séparément, le papier ci-dessus est caractérisé en ce que le désensibilisateur conforme à la présente invention est contenu dans la couche de transfert et/ou le substrat d'enregistrement.

Le désensibilisateur est incorporé dans la couche de transfert et/ou le substrat, lorsqu'il est liquide, comme il se trouve ou sous forme d'émulsion, capsules ou dispersion après absorption dans du pigment blanc et lorsqu'il est solide, sous forme de poudre pulvérisée selon les besoins dans un moulin à galets, à attrition, à sable, etc.

Le désensibilisateur est généralement ajouté à une composition d'enduction de capsules et ensuite déposé sur le substrat en une couche de transfert. De plus, le désensibilisateur est, selon les besoins, mélangé au pigment blanc, au liant, etc. et ensuite incorporé au substrat à l'aide d'une presse à encoller lors de la fabrication du papier ou déposé pour enduction après la fabrication du papier.

Dans les papiers à copies multiples sensibles à la pression du type à transfert ci-dessus, une ou plusieurs feuillesde transfert (dans le multireproduction) sont superposées sur un papier ordinaire.

Des microcapsules déposées sur l'envers de la feuille se brisent sous effet de l'écriture à la machine, etc., et le composé PF et le ligand se transfèrent sur la face opposéepour former des images.

Le papier ordinaire ci-dessus, n'est ni enduit de composé PF, ni de ligand, mais il peut être revêtu de pigment organique ou minéral, etc. Lors de la fabrication du papier, par encollage à la presse ou par enduction et similaire.

Dans le cas d'une encapsulation à la fois du ligand et du composé PF dans les papiers à copies multiples du type à transfert ci-dessus, les matériaux d'enregistrement se transfèrent facilement sur un papier ordinaire, le ligand prend à peine une couleur jaune avec le temps à la suite de l'oxydation par l'air et la coloration du composé PF est fortement diminuée, même dans des conditions d'humidité et de températures élevées.

Ainsi, la couche de transfert présente une excellente blancheur et, lorsqu'on utilise conjointement un désensibilisateur, il ne se forme pas d'images indésirables sur la couche de transfert, si bien qu'on obtient des papiers à copies multiples de haute valeur commerciale.

En quatrième lieu, à titre de matériau d'enregistrement du type leuco, utilisant un agent chromogène et un accepteur de couleur, on connaît les papiers à copies multiples sensibles à la pression du type "self-contained" dont la face verso du papier comprend de plus une couche de microcapsules, et qui sont utilisés dans un ensemble avec la feuille inférieure et/ou la feuille intermédiaire.

En pratique, cependant, le papier à copies multiples sensibles à la pression du type "self-contained" est généralement placé sur le sommet de l'ensemble, le papier est donc susceptible d'être exposé à l'air, au rayonnement du soleil, etc., et des substances désensibilisatrices comme un plastifiant provenant par exemple d'une chemise plastique risquent d'adhérer à la surface du papier pendant son utilisation ou sa manipulation.

Même une petite quantité de désensibilisateur nuit à la fonction inhérente de l'ensemble, dont l'aptitude à former une couleur est altérée. De plus, les images résultantes offrent une médiocre résistance à la lumière et leur teinte varie avec le temps.

Etant donné ce qui précède, la demanderesse a mis au point un ensemble de papiers à copies multiples sensibles à la pression du type self-contained qui sont dépourvus des inconvénients ci-dessus et présentent en même temps, des avantages des matériaux d'enregistrement du type leuco, à savoir une netteté et un brillant des images et un libre choix de la teinte.

L'ensemble, ci-dessus, comprend une feuille supérieure, une feuille inférieure et si celà est désiré, une ou plusieurs feuilles intermédiaires. La feuille supérieure comprend un support dont une surface est revêtue d'une couche de reproduction sensible à la pression du type "self-contained", comprenant des matériaux d'enregistrement du type chélate constitués par le composé PF et le ligand et dont l'autre surface est enduite de microcapsules contenant l'agent chromogène ou l'accepteur de couleur. Une surface du support de la feuille inférieure est enduite d'accepteur de couleur (lorsque l'agent chromogène est utilisé dans la feuille supérieure) ou d'agent chromogène (lorsque l'accepteur de couleur est utilisé dans la feuille supérieure). Une surface du support de la feuille intermédiaire est revêtue d'accepteur de couleur et l'autre de microcapsules contenant l'agent chromogène, lorsque l'agent chromogène est déposé sur le dos de la feuille supérieure.

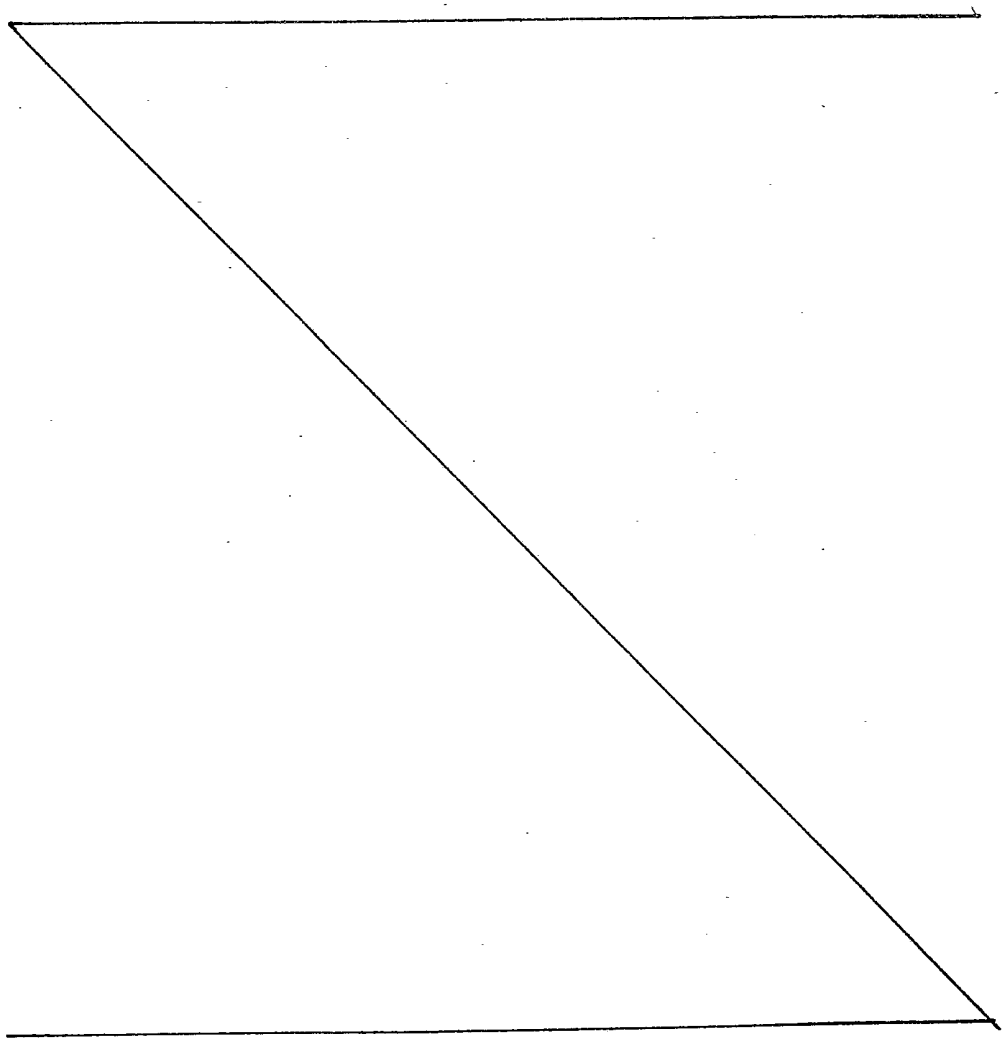
Dans les exemples et exemples de comparaison qui suivent, les parties et les pourcentages sont indiqués en poids, sauf indication contraire.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention

comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention.

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples de mise en oeuvre, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.



(1) Exemple de matériaux d'enregistrement dans lesquels un composé organique adhère à la surface du composé PF :

Exemple 1

Préparation d'une feuille inférieure

Dans 800 parties de solution aqueuse à 5% d'hydroxylde de sodium, on ajoute 89 parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque, 125 parties de phosphate de diphényl et 70 parties de laurylbenzénésulfonate de sodium. Une solution aqueuse de 108 parties de chlorure ferrique ($FeCl_3$, $6H_2O$) dans 500 parties d'eau, est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. Cette dispersion est additionnée de 500 parties de solution aqueuse à 20 % de 4-ter-butylbenzoate de sodium. On y ajoute peu à peu 25 parties de tétrachlorure de titane en agitant vigoureusement pour obtenir une dispersion de fines particules jaune clair, qui est filtrée et lavée à l'eau pour préparer une bouillie.

Dans 200 parties d'eau, on dissout 1 partie de polyacrylate de sodium et 1 partie d'hydroxyéthyl cellulose. On y ajoute 20 parties (en solides) de la bouillie, 20 parties d'oxyde de titane et 60 parties de carbonate de calcium en agitant fortement pour préparer une dispersion. Cette dispersion est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène modifié par le groupe carboxyle (à la concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à lame sur un substrat de papier pesant 40 g/m^2, à raison de 5 g/m^2 en poids sec, pour préparer une feuille inférieure.

La blancheur de la surface enduite de la feuille inférieure est de 81 %, telle qu'elle est mesurée par un photomètre à réflectance électrique (dénomination commerciale "ELREPHO",produit de la Carl-Zeiss, utilisant un filtre de

de qualité n°8).

Préparation d'une dispersion de microcapsules contenant un ligand et d'une feuille supérieure

Une quantité de 20 parties de gallate de lauryle est dissoute à chaud dans un mélange de 50 parties d'adipate de diéthyle et 50 parties d'adipate de di-n-butyle pour obtenir une huile. Une solution aqueuse à 20% d'hydroxyde de sodium est ajouté à 150 parties d'une solution aqueuse à 3,3 % de copolymère d'éthylène-anhydride maléïque (dénomination commerciale "EMA-31", produit de la Monsanto Co, Ltd) pour préparer une solution aqueuse ayant un pH de 4,0. Cette solution est additionnée de l'huile et le mélange est émulsifié pour fournir une dispersion de particules ayant un diamètre moyen de 5µ et la dispersion résultante est chauffée à 60°C.

Une quantité de 10 parties de mélamine est ajoutée à 30 parties de solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde et le mélange est fait réagir à 60°C pendant 15 minutes pour préparer une solution aqueuse d'un prépolymère. La solution de prépolymère est ajoutée goutte à goutte à la dispersion ci-dessus.

Ensuite, le système est chauffé à 70°C avec agitation, maintenu à la même température pendant 3 heures et laissé refroidi pour obtenir une dispersion de microcapsules blanche comme du lait.

Une quantité de 20 parties de poudre d'amidon de blé et 20 parties de poudre de pâte, sont ajoutées à la dispersion. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 25 % en solides et cela fournit ainsi une composition d'enduction contenant des capsules.

Cette composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 6 g/m² (en solides) pour préparer une feuille supérieure.

La feuille supérieure est posée sur la feuille inférieure, les enduits se faisant face et des images nettes sont formées sur la feuille inférieure avec une machine à écrire ; elles ont une densité de couleur de 0,95 une heure après la frappe, telle que mesurée avec le densitomètre Macbeth (modèle RD-100R, produit de la Macbeth Corp., avec utilisation d'un filtre ambre).

Exemple 1 de comparaison

Préparation d'une feuille inférieure

800 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 89 parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque, 125 parties de phosphate de diphényle et 70 parties de laurylbenzènesulfonate de sodium. Une solution aqueuse de 108 parties de chlorure ferrique dans 500 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. La dispersion est filtrée et lavée à l'eau pour former une bouillie.

Dans 200 parties d'eau, on dissout 1 partie de polyacrylate de sodium et 1 partie d'hydroxyéthyl-cellulose. On y ajoute 10 parties (en solides) de la bouillie, 30 parties d'oxyde de titane et 60 parties de carbonate de calcium avec une agitation vigoureuse pour préparer une dispersion.

Cette dispersion est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène modifié par le groupe carboxyle(concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

Cette composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à lame sur un substrat de papier pesant 40 g/m² en une quantité de 5 g/m² en poids sec, pour obtenir une feuille inférieure.

La blancheur de la surface enduite de la feuille inférieure est de 74 %, elle est notablement faible par rapport à celle qui est déterminée dans l'exemple 1.

Une feuille supérieure préparée selon la procédure décrite dans l'exemple 1, est posée sur la feuille inférieure ainsi obtenue, les enduits se faisant face. Des images nettes ayant une densité de couleur de 0,92 sont formées sur la feuille inférieure, à la machine.

Exemple 2

Dans 1000 parties d'eau, on disperse 79 parties d'acide phényl phosphonique et 96 parties d'acide 4-n-pentylbenzoïque.

Cette dispersion est additionnée d'une solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de potassium avec agitation, pour préparer une solution aqueuse ayant un pH final de 10,0. Une solution aqueuse de 135 parties de chlorure ferrique dans 500 parties d'eau est ajoutée à la solution, avec une agitation vigoureuse pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes.

Cette dispersion est additionnée d'une solution aqueuse de 50 parties de 4-ter-butylbenzoate de sodium et 136 parties de diphénylphosphate de sodium dans 1000 parties d'eau. Une quantité de 38 parties de tétrachlorure de titane est ajoutée peu à peu à la dispersion avec une agitation vigoureuse, pour préparer une dispersion de fines particules jaunes clairs qui est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouille.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise 20 parties (en solides) de la bouillie. La blancheur de la feuille inférieure est de 82 %, telle que mesurée par le photomètre à réflectance électrique.

Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1 est superposée à la feuille intérieure. Des images nettes sont formées sur la feuille intérieure à l'aide d'une machine à écrire, selon la procédure de l'exemple 1.

Exemple 2 de comparaison

Dans 1000 parties d'eau, on disperse 79 parties d'acide phénylphosphonique et 96 parties d'acide 4-n-pentylbenzoïque. Cette dispersion est additionnée d'une solution aqueuse de 10 % d'hydroxyde de potassium avec agitation vigoureuse, pour préparer une solution aqueuse ayant un pH final de 10,0. Une solution aqueuse de 135 parties de chlorure ferrique dans 500 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. La dispersion est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1 de comparaison, si ce n'est que l'on utilise 10 parties (en solides) de bouillie. La blancheur de la feuille inférieure est de 75 %, ce qui est notalement faible par rapport à celle que l'on détermine dans l'exemple 2, avec le photomètre à réflectance électrique. Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1, est posée sur la feuille inférieure. Des images nettes sont formées à la machine sur la feuille inférieure de la même façon que dans l'exemple 2.

Exemple 3

Dans 800 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium, on ajoute 61 parties d'acide benzoïque et 117 parties de phosphite de diphényle. Une solution aqueuse de 72 parties de chlorure ferrique, 6,8 parties de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et 100 parties d'une solution aqueuse 1N d'acide chlorhydrique dans 500 parties d'eau, est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. Une solution aqueuse de 50 parties de 4-ter-butylbenzoate de sodium, 136 parties de diphénylphosphate de sodium et 87 parties de laurylbenzènesulfonate de sodium dans 1000 parties d'eau, est ajoutée à

la dispersion. On y ajoute peu à peu une solution aqueuse de 41 parties de $ZnCl_2$, 13,3 partie d'$AlCl_3$ et 100 d'une solution aqueuse normale d'acyde chlorhydrique dans 500 parties d'eau, avec une agitation vigoureuse pour obtenir de fines particules jaunes clairs en une dispersion qui est filtrée et lavée à l'eau pour préparer une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise 20 parties (en solides) de la bouillie. La blancheur de la feuille inférieure est de 82 % telle que mesurée par le photomètre à réflectance électrique. Une feuille supérieure préparée selon l'exemple 1 est posée sur la feuille inférieure. Des images nettes sont formées sur la feuille inférieure à la machine à écrire, selon la procédure de l'exemple 1.

Exemple 3 de comparaison

Dans 800 parties de solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium, on ajoute 61 parties d'acide benzoïque et 117 parties de phosphite de diphényle. Une solution aqueuse de 72 parties de chlorure ferrique, 6,8 parties de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et 100 parties d'une solution aqueuse normale d'acide chlorhydrique dans 500 parties d'eau, est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. La dipersion est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1 de comparaison, si ce n'est qu'on utilise 10 parties (en solides) de la bouillie. La blancheur de la feuille inférieure est de 76 % ; elle est notablement faible par rapport à celle qui est déterminée dans l'exemple 3 avec le photomètre à réflectance électrique. Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1, est posée sur la feuille inférieure.

Des images nettes sont formées à la machine à écrire sur la feuille inférieure selon la procédure de l'exemple 3.

Exemple 4

Dans 1200 parties de solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium, on ajoute 178 parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque et 201 parties de phosphate de di(p-biphénylyle).

Une solution aqueuse de 72 parties de chlorure ferrique et 12,7 parties de chlorure ferreux ($FeCl_2$) dans 500 parties d'eau, est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant de fines particules jaune-brun.

Une solution aqueuse de 35 parties de ($NiCl_2$) dans 500 parties d'eau, est ajoutée à la dispersion avec une agitation vigoureuse, pour préparer une dispersion de fines particules jaune clair, qui est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise 20 parties (en solides) de la bouillie.

La blancheur de la feuille inférieure est de 81 % telle que mesurée par le photomètre à réflectance électrique.

Préparation d'une dispersion de microcapsules contenant un ligand et d'une feuille supérieure

Une quantité de 10 parties de gallate de lauryle, 3 parties de N,N'-dibenzyl dithiooxyamide et 2 parties de 1,10-phénanthroline, sont dissous à chaud dans un mélange de 30 parties d'adipate de diéthyle et 70 parties d'adipate de di-n-butyle pour obtenir une huile.

Une feuille supérieure est préparer selon la procédure de l'exemple 1 si ce n'est que l'on utilise l'huile.

La feuille supérieure est posée sur la feuille inférieure obtenue plus haut et des images nettes sont formées sur la feuille inférieure, à la machine.

Exemple 5

1200 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 302 parties de phosphate de di(p-biphénylyle) et 129 parties d'acide 1-naphtoïque. Une solution aqueuse de 135 parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. Cette dispersion est additionnée de 850 parties d'une solution aqueuse à 20 % du sel sodique du phosphate de di(p-biphénylyle). Une quantité de 20 parties de tétrachlorure de titane est peu à peu ajoutée à la dispersion avec une agitation vigoureuse pour préparer une dispersion de fines particules jaune clair, qui est filtrée et lavée à l'eau, pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est que 20 parties (en poids de solides) de bouillie sont utilisées. La blancheur de la feuille inférieure est de 81 %, telle que mesurée avec un photomètre à réflectance électrique. Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1 est posée sur la feuille inférieure. Des images nettes sont formées sur la feuille inférieure à l'aide de la machine à écrire, selon la procédure de l'exemple 1.

Exemple 6

800 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 250 parties de phosphate de diphényle. Une solution aqueuse de 90 parties de chlorure ferrique dans 500 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant de fines particules jaune clair. Cette dispersion est additionnée de 485 parties d'une solution aqueuse à 20 % du sel sodique d'acide 1-naphtoïque . Une quantité de 24 parties de tétrachlorure de titane est ajoutée peu à peu à la dispersion avec une agitation

vigoureuse, pour préparer une dispersion de fines particules blanches, qui est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est que 20 parties (en solides) de bouillie sont utilisées.

La blancheur de la feuille inférieure est de 84 %, telle que mesurée par le photomètre à réflectance électrique.

Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1, est posée sur la feuille inférieure. Des images nettes sont formées à la machine à écrire, sur la feuille inférieure.

Exemple 7

1200 parties d'une solution aqueuse à 5% d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 242 parties de phosphate de di(n-octyle) et de 104 parties d'acide thiobenzoïque.

Une solution aqueuse de 90 parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes.

Cette dispersion est additionnée peu à peu de 25 parties de tétrachlorure de titane pour préparer une dispersion de fines particules jaune clair, qui est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est que 20 parties (en solides) de la bouillie sont utilisées. La blancheur de la feuille inférieure est de 80 % , telle que mesurée par le photomètre à réflectance électrique.

Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1 est posée sur la feuille inférieure. Des images nettes sont formées à la machine à écrire, sur la feuille inférieure selon la procédure de l'exemple 1.

Exemple 8

1200 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 236 parties de thiophosphate de diphényle, 134 parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque et 70 parties de laurylbenzénésulphonate de sodium.

Une solution aqueuse de 108 parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau, est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. La dispersion est graduellement additionnée de 25 parties de tétrachlorure de titane, pour préparer une dispersion de fines particules jaune clair, qui est filtrée puis lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est que 20 parties (en solides) de bouillie sont utilisées. La blancheur de la feuille inférieure est de 81 %.

Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1 est posée sur la feuille inférieure.

Des images nettes sont formées sur la feuille inférieure à la machine à écrire, selon la procédure de l'exemple 1.

Exemple 9

1200 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 188 parties de phosphate de diphényle et 134 Parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque. Une solution aqueuse de 90 parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes.

Cette dispersion est peu à peu additionnée de 500 parties d'une solution aqueuse normale d'acide chlorhydrique pour préparer une dispersion de fines particules jaune pâle, qui est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est que 20 parties (en solides) de la bouillie sont utilisées. La blancheur de la feuille inférieure est de 82 %. Une feuille supérieure est posée sur la feuille inférieure. Des images nettes sont formées sur la feuille inférieure à la machine à écrire, selon la procédure de l'exemple 1.

Exemple 10

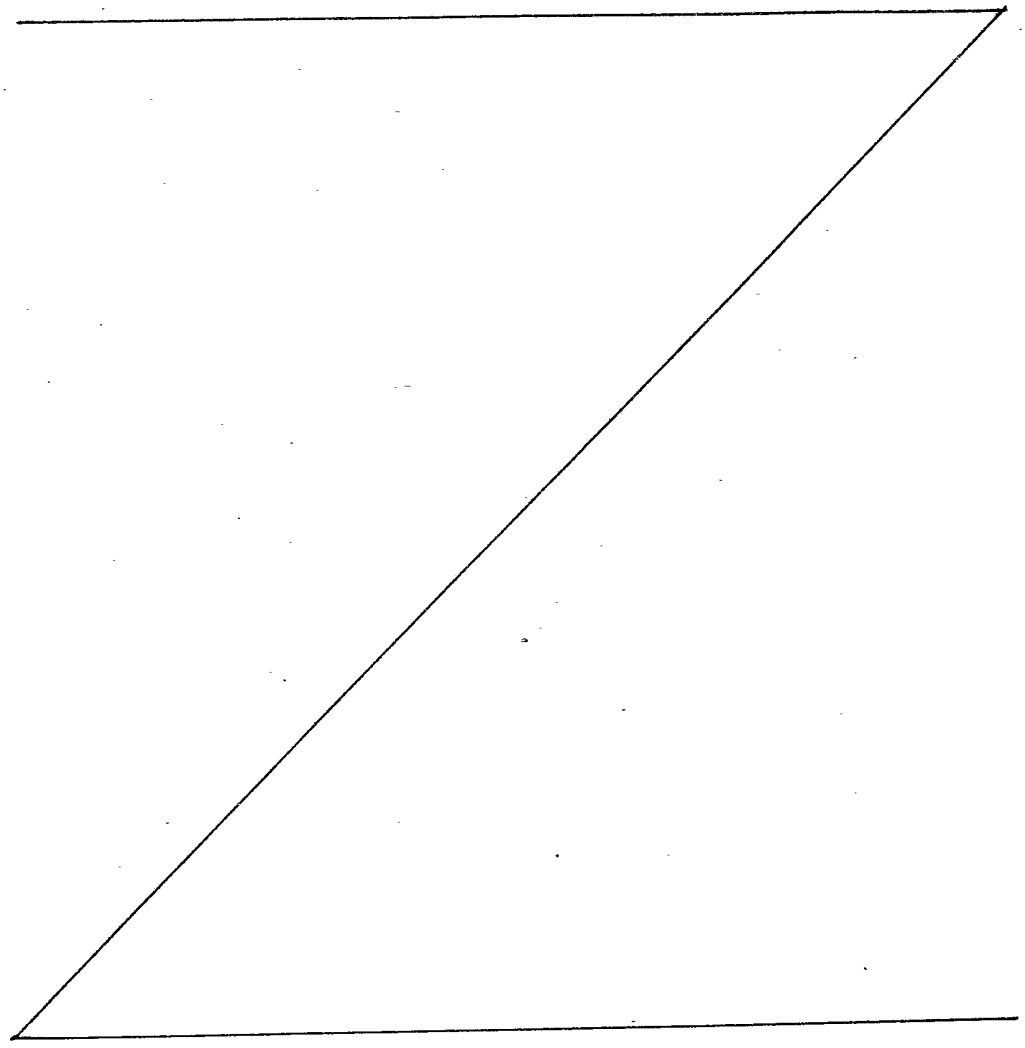
1200 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 109 parties de phosphate de (2-carboxy)phényle. Une solution aqueuse de 90 parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes. La dispersion est additionnée peu à peu de 25 parties de tétrachlorure de titane pour préparer une dispersion de fines particules jaune clair, qui est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

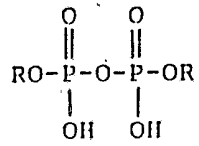
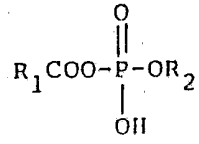
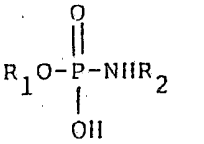
Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est que 15 parties (en solides) de la bouillie sont utilisées. La blancheur de la feuille inférieure est de 80 %. Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1 est posée sur la feuille inférieure. Des images nettes sont formées sur la feuille inférieure, à la machine à écrire, selon la procédure de l'exemple 1.

Exemples 11 à 21

On prépare onze sortes de bouillies dans lesquelles sont dispersées de fines particules jaune clair selon la procédure de l'exemple 7, si ce n'est que des composés organiques du phosphore et des acides carboxyliques indiqués dans le tableau I sont utilisés en des quantités fournies également dans ce tableau, à la place des 242 parties de phosphate de di(n-octyle) et 104 parties d'acide thiobenzoïque.

Onze sortes de feuilles inférieures sont préparées selon la procédure de l'exemple 1, si ce n'est que 20 parties (en solides) de chacune des bouillies ci-dessus sont utilisées respectivement. La blancheur des feuilles inférieures est mesurée et les résultats sont indiqués dans le tableau I. Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 1 est posée sur chacune des onze sortes de feuilles inférieures. Des images nettes sont formées sur chacune des feuilles inférieures, à l'aide d'une machine à écrire.



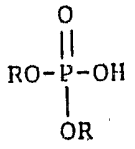
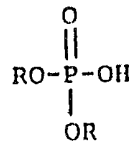
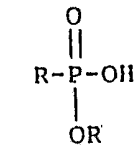
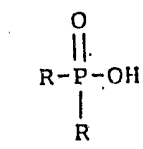
Exemple N°	Composé organique du phosphore		Acide Carboxylique	A/B* (Parties en poids)	Blancheur
	Formule	R			
19		Phényl	(a)	124/134	79
20		R_1=Propyl R_2=Phényl	(a)	183/134	81
21		R_1=Phényl R_2=Benzyl	(a)	197/134	80

* A = Composé organique du phosphore B = Acide carboxylique

(a)= Acide 4-ter-butyl-benzoïque (b)= Acide 4-n-octyl-benzoïque

(c)= Acide 4-n-pentyl-benzoïque

2532461

Exemple N°	Composé organique du phosphore		Acide Carboxylique	A/B* (Parties en poids)	Blancheur
	Formule	R			
15		4-méthylphényl	(a)	209/134	80
16		4-chlorophényl	(a)	239/134	82
17		Phényl	(a)	176/134	80
18		Phényl	(a)	164/134	81

Exemple N°	Composé organique du phosphore		Acide Carboxylique	A/B* (Parties en poids)	Blancheur
	Formule	R			
11		Phényl	(a)	152/134	80
12		2-(2'-hydroxy phenyl)-phényl	(b)	176/176	81
13		Phényl	(c)	59/144	82
14		Phényl	(a)	65/134	81

(II) Exemples de matériaux d'enregistrement contenant une base organique :

Exemple 22

Préparation d'une feuille supérieure

Dans un récipient muni d'un dispositif de chauffage et d'un agitateur, on introduit 150 parties d'une solution aqueuse à 3,3 % de copolymère d'éthylène-anhydride maléïque (dénomination commerciale "EMA-31", produit de la Monsanto Co.Ltd). On y ajoute une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium, pour ajouter le pH à 4,0 et obtenir un milieu aqueux pour préparer des microcapsules.

Dans un mélange solvant de 70 parties d'adipate de di-n-butyle et de 30 parties d'adipate de diéthyle, on dissout 15 parties de gallate de lauryle et 3 parties de dibenzylamine pour préparer un matériau formant le coeur de la capsule.

La substance du coeur est dispersée dans le milieu aqueux ci-dessus, pour obtenir une émulsion contenant des particules ayant une dimension moyenne de 5µ et l'émulsion est chauffée à 60°C.

Une quantité de 10 parties de mélamine est ajoutée à 30 parties d'une solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde et le mélange est laissé réagir à 60°C pendant 15 minutes pour préparer une solution aqueuse d'un prépolymère. La solution de prépolymère est ajoutée goutte à goutte à l'émulsion ci-dessus. Ensuite, le système est chauffé à 70°C avec une agitation douce et maintenu à la même température pendant 3 heures, puis laissé refroidir pour obtenir une dispersion de microcapsules blanches comme du lait.

Une quantité de 20 parties d'amidon de blé en poudre et 10 parties de pulpe en poudre sont ajoutées à la dispersion. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 25 % en solides, si bien qu'une composition d'enduction contenant des capsules est obtenue.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 5 g/m² (en solides) pour préparer une feuille supérieure.

Préparation d'une la feuille inférieure

800 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 250 parties de phosphate de diphényle. Une solution aqueuse de 90 parties de chlorure ferrique ($FeCl_3$, $6H_2O$) dans 500 parties d'eau, est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour faire précipiter un sel de fer du phosphate de diphényle. Le précipité est séparé par filtration et lavé à l'eau, puis séché pour obtenir une fine poudre jaune clair.

Dans 250 parties d'eau, on dissout 1 partie de polystyrènesulfonate de sodium et 1 partie d'alcool polyvinylique, à titre d'agents dispersants. On y ajoute 20 parties de la fine poudre, 30 parties oxyde de zinc, 50 parties de carbonate de calcium. Le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultante est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour préparer une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à lame sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 5 g/m² en poids sec, pour obtenir une feuille inférieure vituellement incolore.

La blancheur de la surface enduite de la feuille inférieure est de 78 %, mesurée avec un photomètre à réflectance électrique (dénomination commerciale "ELREPHO", produit de Carl Zeiss, avec un filtre de qualité n° 8).

La feuille supérieure est posée sur la feuille inférieure, les enduits se faisant face et des images sont formées sur la feuille inférieure à l'aide d'une machine à écrire.

La densité de couleur des images 10 secondes après la frappe (dénommée par la suite "densité de couleur initiale") et celle qui est déterminée après une période d'une heure (dénommée par la suite "densité de couleur finale") sont mesurées à l'aide du densitomètre Macbeth (modèle RD-100 R, produit de la Macbeth Corp. avec utilisation d'un filtre ambré).

Les résultats sont donnés dans le tableau (II).

Exemple 4 de comparaison

Une feuille supérieure est préparée selon la procédure de l'exemple 22, si ce n'est que la dibenzylamine n'est pas utilisée.

La feuille supérieure est posée sur une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 22 et les densités de couleur initiale et finale sont mesurées selon la méthode décrite dans l'exemple 22.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau (II).

Exemple 23

Préparation d'une feuille supérieure

Dans un récipient équipé du dispositif de chauffage, et d'un agitateur, on introduit 30 parties de solution aqueuse à 3,3 % de copolymère d'éthylène- anhydride maléïque (dénomination commerciale "EMA-31", produit de la Monsanto Co.Ltd).

On y ajoute une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH à 4,0 et obtenir un milieu aqueux pour la préparation des microcapsules.

Dans un mélange solvant de 14 parties d'adipate de di-n-butyle et 6 parties d'adipate de diéthyle, on dissout 1,8 g de dibenzylamine pour préparer le matériau constituant le coeur des capsules.

Le matériau formant le coeur est dispersé dans le milieu aqueux ci-dessus, pour obtenir une émulsion contenant des particules ayant une dimension moyenne de 7,0µ et l'émulsion est chauffée à 60°C.

Une quantité de deux parties de mélamine est ajoutée à 6 parties d'une solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde et le mélange est laissé réagir à 60°C pendant 15 minutes pour préparer une solution aqueuse d'un prépolymère. La solution de prépolymère est ajoutée goutte à goutte à l'émulsion ci-dessus. Ensuite, le système est chauffé à 70°C avec une agitation douce et maintenu à la même température pendant 3 heures, puis laissé refroidir pour obtenir une dispersion de microcapsules blanches comme du lait.

La dispersion de microcapsules ainsi obtenue contenant la dibenzylamine, est mélangée avec une dispersion de microcapsules préparée selon la procédure décrite dans l'exemple 4 de comparaison, renfermant du gallate de lauryle. Ce mélange de dispersions est additionné de 22 parties d'amidon de blé en poudre et 11 parties de pulpe en poudre. On y ajoute de l'eau en une quantité telle qu'on obtienne une concentration de 25 % en solides et on obtient ainsi une composition d'enduction contenant des capsules. La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un support de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 6 g/m² (en solides) pour préparer une feuille supérieure.

Préparation d'une feuille inférieure

1200 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 188 parties de phosphate de diphényle et 134 parties d'acide 4-ter-butyl-benzoïque. Une solution aqueuse de 135 parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau est ajoutée à la solution avec agitation pour faire précipiter un sel composite à deux composants de phosphate de diphényle et d'acide 4-ter-butyl-benzoïque. Le précipité est séparé par filtration, lavé à l'eau et séché pour obtenir une fine poudre jaune.

Dans 250 parties d'eau, on dissout une partie d'alkylnaphtalènesulfonate de sodium et une partie d'alcool polyvinylique à titre d'agents dispersants.

On y ajoute 20 parties de la fine poudre, 30 parties d'oxyde de zinc et 50 parties de carbonate de calcium. Le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultant est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour préparer une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², à raison de 5 g/m² en poids sec pour obtenir une feuille inférieure ayant une blancheur de 75 %.

La feuille supérieure est posée sur la feuille inférieure et les densités de couleur initiale et finale sont mesurées selon la procédure décrite dans l'exemple 22.

Les résultats sont indiqués dans le tableau (II).

Exemple 24

Une dispersion de microcapsules préparées selon la procédure de l'exemple 22 et contenant du gallate de lauryle et de la dibenzylamine, est mélangée à la dispersion de microcapsules obtenue selon la procédure de l'exemple 23 et contenant de la dibenzylamine.

Le mélange de dispersion est additionné de 22 parties d'amidon de blé en poudre et 11 parties de pulpe en poudre. On ajoute de l'eau en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 25 % en solides et ainsi une composition d'enduction contenant des capsules.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 6 g/m² (en solides) pour préparer une feuille supérieure.

La feuille supérieure est posée sur une feuille inférieure préparée selon la procédure de l'exemple 23, et les densités de couleur initiale et finale sont mesurées selon la procédure de l'exemple 23, les résultats étant fournis dans le tableau (II).

Exemple 25

Une feuille supérieure obtenue selon la procédure de l'exemple 22 est posée sur une feuille inférieure préparée selon la procédure de l'exemple 23. Les densités de couleur finale et initiale sont mesurées selon la procédure de l'exemple 23, les résultats étant indiqués dans le tableau (II).

Exemple 5 de comparaison

Un papier à copies multiples sensible à la pression est préparé selon la procédure de l'exemple 23, si ce n'est qu'une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 4 de comparaison est utilisée. Les densités de couleur sont mesurées et les résultats indiqués dans le tableau (II).

Exemple 26 à 29

Quatre sortes de dispersions de microcapsules contenant une base organique sont préparées selon la procédure de l'exemple 23, si ce n'est que la dibenzylamine (1,8 partie) est remplacée par 3 Parties de mésidine (exemple 26), 5 parties de tribenzylamine (exemple 27), 5 parties de N,N-diméthylbenzylamine (exemple 28) et 5 parties de 1,2,3,4-tétrahydroquinoline (exemple 29) respectivement. Quatre sortes de feuilles supérieures sont préparées selon la procédure de l'exemple 23, si ce n'est que des dispersions de microcapsules ci-dessus sont utilisées à la place de celles de l'exemple 23.

Chacune des quatre sortes de feuilles supérieures est posée sur une feuille inférieure obtenue selon la procédure de l'exemple 23, et les densités de couleur sont mesurées, les résultats étant indiqués dans le tableau (II).

Exemple 30

Préparation d'une feuille supérieure

Dans un récipient équipé d'un dispositif de chauffage et d'un agitateur, on introduit 15 parties de solution aqueuse à 3,3 % de copolymère d'éthylène-

anhydride maléïque (dénomination commerciale "EMA-31", produit de la Monsanto Co.Ltd). On y ajoute une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH à 4,0 et obtenir un milieu aqueux pour la préparation des microcapsules.

Une quantité de 5 parties de tri-n-octylamine est dispersée dans le milieu aqueux ci-desssus pour obtenir une émulsion contenant des particules ayant une dimension moyenne de 7,0µ et l'émulsion est chauffée à 60°C.

Une quantité de 0,5 partie de mélamine est ajoutée à 1,5 partie d'une solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde et le mélange est laissé réagir à 60°C pendant 15 minutes pour préparer une solution aqueuse d'un prépolymère. La solution de prépolymère est ajoutée goutte à goutte à l'émulsion ci-dessus. Le système est ensuite chauffé à 70°C avec une agitation douce, maintenu à la même température pendant 3 heures et laissé refroidir pour obtenir une dispersion des microcapsules blanches comme du lait.

Une feuille supérieure est préparée selon la procédure de l'exemple 23, si ce n'est que la dispersion de microcapsules contenant la tri-n-octylamine est utilisée à la place de celle qui renferme la dibenzylamine.

La feuille supérieure est posée sur une feuille inférieure préparée selon la procédure de l'exemple 23 et les densités de couleur sont mesurées, les résultats étant fournis dans le tableau (II).

Exemple 31

Préparation d'une feuille inférieure

800 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 89 parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque, 125 parties de phosphate de diphényle et 70 parties de laurylbenzénésulfonate de sodium. Une solution aqueuse de 108 parties de chlorure ferrique dans 500 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant

de fines particules jaune de sel composite à trois composants. La dispersion est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Dans 200 parties d'eau, on dissout une partie de polyacrylate de sodium et une partie d'hydroxyéthylcellulose. On y ajoute 20 parties (en solides) de la bouillie, 40 parties d'oxyde de titane et 40 parties de carbonate de calcium avec une agitation vigoureuse pour préparer une dispersion. Celle-ci est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène modifié par le groupe carboxyle (concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à lame, sur un substrat de papier pesant 40 g/m² en une quantité de 5 g/m² en poids sec, pour obtenir une feuille inférieure ayant une blancheur de 77 %.

Une feuille supérieure obtenue selon la procédure de l'exemple 22, est posée sur la feuille inférieure et les densités de couleur sont mesurées, et les résultats étant fournis dans le tableau (II).

Exemple 32

Préparation d'une feuille inférieure

800 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnnées de 89 parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque, 125 parties de phosphate de diphényle et 70 parties de laurylbenzénésulfonate de sodium. Une solution aqueuse de 108 parties de chlorure ferrique dans 500 parties d'eau est ajoutée à la solution avec une agitation vigoureuse pour former une dispersion contenant de fines particules jaunes de sel composite à trois composants. Cette dispersion est additionnée de 500 parties d'une solution aqueuse à 20 % de 4-ter-butylbenzoate de sodium. Une quantité de 25 parties de tétrachlorure de titane y est ajoutée peu à peu avec une agitation vigoureuse pour obtenir une dispersion de fine particules jaune clair.

La dispersion est filtrée et lavée à l'eau pour obtenir une bouillie.

Dans 200 parties d'eau on dissout 1 partie de polyacrylate de sodium et 1 partie d'hydroxyéthyl-cellulose. On y ajoute 20 parties (en solides) de la bouillie, 40 parties d'oxyde de titane et 40 parties de carbonate de calcium avec une agitation vigoureuse pour préparer une dispersion. Celle-ci est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène modifié par le groupe carboxyle (concentration à 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à lame sur un susbtrat de papier pesant 40 g/m² en une quantité de 5 g/m² en poids sec, pour obtenir une feuille inférieure ayant une blancheur de 80 %.

Les densités de couleur sont mesurées selon la procédure de l'exemple 31, si ce n'est que la feuille inférieure ci-dessus est utilisée. Les résultats sont fournis dans le tableau (II).

Exemple 33

Une composition d'enduction contenant un composé du fer, obtenue selon la procédure de préparation de la feuille inférieure de l'exemple 23, est mélangée à une dispersion de microcapsules contenant de la dibenzylamine obtenue selon la procédure décrite lors de la préparation de la feuille supérieure de l'exemple 23, pour préparer une composition d'enduction.

Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 5 g/m² en poids sec, pour obtenir une feuille inférieure ayant une blancheur de 76 %.

Une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 4 de comparaison, est posée sur la feuille inférieure et les densités de couleur sont mesurées. Les résultats sont fournis dans le tableau (II).

Exemple 34

Dans 200 parties de méthanol, on dissout 26,6 parties de phosphate de di(2,4-di-α-méthylbenzylphényle) et 7,1 parties d'acide 4-ter-butylbenzoïque. Une quantité de 4,5 parties d'hydroxyde de potassium est dissoute dans la solution pour former un sel de potassium de l'acide organique. On y ajoute 90 parties d'adipate de di-n-butyle et 10 parties de diisopropylnaphtalène. Une solution de 7,2 parties de chlorure ferrique dans 100 parties de méthanol est ajoutée à la solution ci-dessus avec agitation, pour former un sel composite à deux composants. On y ajoute 30 parties de sulfate de sodium et on filtre le mélange après une heure. On obtient une huile jaune après distillation du méthanol.

Dans un récipient équipé d'un système de chauffage et d'un agitateur, on introduit 150 parties d'une solution aqueuse à 3,3 % de copolymère d'éthylène-anhydride maléïque (dénomination commerciale "EMA-31", produit par la Monsanto Co.Ltd). On y ajoute une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH à 4,0 et obtenir un milieu aqueux pour la préparation des microcapsules.

Une quantité de 100 parties de l'huile ci-dessus est dispersée dans le milieu aqueux ci-dessus, pour obtenir une émulsion des particules ayant une dimension moyenne de 6,0μ et l'émulsion est chauffée à 60°C.

Une quantité de 10 parties de mélamine est ajoutée à 30 parties d'une solution aqueuse à 37°C de formaldéhyde et le mélange est laissé réagir à 60°C pendant 15 minutes pour préparer une solution aqueuse d'un prépolymère. Celle-ci est ajoutée goutte à goutte à l'émulsion ci-dessus. Ensuite, le système est chauffé à 70°C avec une agitation douce, maintenu à la même température pendant 3 heures et laissé refroidir pour obtenir une dispersion de microcapsules jaune clair.

La dispersion de microcapsules ainsi obtenue

contenant le composé de fer, est mélangé avec la dispersion de microcapsules contenant la dibenzylamine préparée selon la procédure de l'exemple 23. Le mélange de dispersion est additionné de 20 parties d'amidon de blé en poudre et de 10 parties de pulpe en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 25 % en solides et fournir une composition d'enduction contenant des capsules. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 6 g/m² (en solides) pour préparer une feuille supérieure.

Préparation du feuille inférieure

Dans 250 parties d'eau, on dissout 1 partie de polystyrènesulfonate de sodium, 1 partie d'alcool polyvinylique et 1 partie d'acide citrique. La solution est additionnée de 30 parties de gallate de lauryle, 30 parties d'oxyde de zinc et 40 parties d'hydroxyde d'aluminium. Le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultante est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à lame sur un substrat de papier pesant 40 g/m² à raison de 5 g/m² en poids sec, pour préparer une feuille inférieure.

La feuille supérieure est posée sur la feuille inférieure et les densités de couleur sont mesurées, les résultats étant indiqués dans le tableau (II).

exemple 6 de comparaison

Une composition d'enduction contenant des capsules est préparée selon la procédure décrite dans la préparation de la feuille supérieure de l'exemple 34, si ce n'est qu'une dispersion de microcapsules contenant de la dibenzylamine n'est pas utilisée. La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de

papier pesant 40 g/m² à raison de 5 g/m² (en solides) pour préparer une feuille supérieure.

Les densités de couleur sont mesurées selon la procédure de l'exemple 34, si ce n'est que la feuille supérieure ci-dessus est utilisée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau (II) ci-après :

Tableau (II)

	Densité de couleur initiale	Densité de couleur finale
Ex. 22	0,76	0,95
4 de Comp.	0,35	0,72
23	0,89	1,02
24	0,97	1,12
25	0,93	1,06
5 de Comp.	0,52	0,80
26	0,90	1,03
27	0,90	1,05
28	0,88	1,02
29	0,93	1,07
30	0,87	1,03
31	0,94	1,05
32	0,93	1,07
33	0,89	1,03
34	0,87	1,03
6 de Comp.	0,53	0,79

Ainsi que le montrent les données du tableau (II), des papiers à copies multiples sensibles à la pression utilisant les matériaux d'enregistrement conformes à la présente invention, offrent des densités de couleur initiale et finale extrêmement améliorées.

Exemple 35

Une dispersion de microcapsules contenant de la dibenzylamine et une composition d'enduction contenant un sel composite à deux composants, qui sont obtenues selon les procédures décrites lors de la préparation de la feuille

supérieure et la feuille inférieure de l'exemple 23 respectivement, sont mélangées pour préparer une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur une surface revêtue de capsules d'une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 4 de comparaison à raison de 6 g/m² (en solides) pour obtenir un papier à copies multiples sensibles à la pression du type "self-contained".

Un papier non-enduit est posé sur le papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained" et des images sont formées à la machine à écrire. La densité de couleur des images 10 secondes après la frappe (dénommée par la suite "densité de couleur initiale") et 1 heure après (dénommée par la suite "densité de couleur finale") sont mesurées avec le densitomètre Macbeth (modèle RD-100R, produit de la Macbeth Corp., avec un filtre ambre). Les résultats sont indiqués dans le tableau (III).

Exemple 36

Une composition d'enduction contenant un sel composite à deux composants obtenue selon la procédure décrite pour la préparation de la feuille inférieure de l'exemple 23, est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur une surface enduite de capsules d'une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 22, à raison de 6 g/m² (en solides) pour préparer un papier à copies multiples sensibles à la pression du type self-contained.

Des images sont formées selon la procédure de l'exemple 35, et les résultats sont indiqués dans le tableau (III).

Exemple 7 de comparaison

Une composition d'enduction contenant le sel composite à deux composants obtenue selon la procédure

décrite pour la préparation de la feuille inférieure de l'exemple 23 est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air, sur une surface revêtue de capsules d'une feuille supérieure préparée selon la procédure de l'exemple 4 de comparaison, en une quantité de 5 g/m² (en solides) pour préparer un papier à copies multiples sensibles à la pression de type "self-contained".

Des images sont formées selon la procédure de l'exemple 35, les résultats sont indiqués dans le tableau (III).

Exemple 37

Une dispersion de microcapsules contenant de la dibenzylamine et une composition d'enduction contenant un sel composite à deux composants, qui sont obtenues selon la procédure décrite dans la préparation de la feuille supérieure et la feuille inférieure de l'exemple 23 respectivement, et une dispersion de microcapsules contenant un ligand obtenue selon la procédure décrite dans la préparation de la feuille supérieure de l'exemple 4 de comparaison sont mélangées pour préparer une composition d'enduction.

Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 10 g/m² (en solides) pour préparer un papier à copies multiples sensible à la pression de type self-contained.

Des images sont formées selon la procédure décrite dans l'exemple 35 et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (III).

Exemple 8 de comparaison

On prépare un papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained" selon la procédure de l'exemple 37, si ce n'est que la dispersion de microcapsules contenant la dibenzylamine n'est pas utilisée.

Des images sont formées selon la procédure de

l'exemple 35 et les résultats sont indiqués dans le tableau (III).

Tableau (III)

	Densité de couleur initiale	Densité de couleur finale
Ex. 35	0,90	1,05
36	0,87	1,03
7 de comp.	0,60	0,82
37	0,79	0,92
8 de comp.	0,52	0,71

Ainsi que le montre le tableau (III), des papiers à copies multiples sensibles à la pression du "self-contained" conformes à la présente invention, présentent des densités de couleur initiale et finale extrêmement améliorées.

Exemple 38

1600 parties d'une solution aqueuse à 2,5 % d'hydroxyde de sodium maintenue à 60°C sont additionnées de 603 parties de phosphate de distéaryle. Une solution aqueuse de 100 parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau est ajoutée à la solution avec agitation vigoureuse, pour former une dispersion contenant un sel de fer. La dispersion est filtrée et lavée à l'eau pour fournir une bouillie jaune clair.

120 parties d'une solution aqueuse à 3 % d'alcool polyvinylique maintenue à 80°C, sont additionnées de 30 parties de distéarylamine fondue à 80°C. Le mélange est émulsifié à l'aide d'un homogénéisateur pour préparer une émulsion ayant une dimension particulaire moyenne de 5µ, qui est laissée refroidir à la température ambiante avec agitation, fournissant ainsi une dispersion contenant de la distéarylamine.

Dans 120 parties de solution aqueuse à 3 % d'alcool polyvinylique, on dispose 30 parties de gallate de lauryle et on pulvérise le mélange dans un moulin à sable.

La dispersion résultante est additionnée de 30 parties de silice colloïdale, 5 parties d'acide éthylènediaminetétra-acétique, 1 partie d'acide citrique, 30 parties de la bouillie de sel de fer ci-dessus (en solides), 100 parties de la dispersion ci-dessus contenant la distéarylamine et 10 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration à 50 %), pour préparer une composition d'enduction pour un papier d'enregistrement sensible à la chaleur.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 10 g/m² en poids sec, pour obtenir un papier d'enregistrement sensible à la chaleur.

Des images nettes sont formées sur le papier avec un crayon chauffé.

Exemple 39

200 parties d'une solution aqueuse à 1 % d'alcool polyvinylique sont additionnées de 200 parties d'iodure cuivreux et de 5 parties d'une solution aqueuse à 10 % de sulfite de sodium. Le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable jusqu'à obtention d'une dimension particulaire moyenne de 2µ. Ce mélange est additionné de 8 parties d'émulsion de polyacrylate et de 20 parties d'oxyde de titane. Le mélange résultant est complètement dispersé et appliqué sur un substrat de papier pesant 50 g/m² en une quantité de 7 g/m² en poids sec. La surface ainsi enduite est alors revêtue de la composition d'enduction pour papier d'enregistrement sensible à la chaleur préparé selon la procédure de l'exemple 38, à raison de 5 g/m² en poids sec, si bien qu'un papier d'enregistrement électrothermique est préparé.

Des images nettes sont formées avec un appareil d'essais d'enregistrement du type à balayage cylindrique avec une pression de l'aiguille de 10 g et une vitesse de balayage de 630 mm/seconde.

(III) Exemples de désensibilisateur

Exemple 40 à 47

Préparation des feuilles supérieures (A) et (B)

Deux sortes de feuilles supérieures sont préparées selon la procédure de l'exemple 23 et de l'exemple 1, qui sont dénommées "feuille supérieure (A)" et "feuille supérieure (B)" respectivement.

Préparation des feuilles inférieures (A) et (B)

Deux sortes de feuilles inférieures sont préparées selon la procédure de l'exemple 23 et de l'exemple 1, qui sont dénommées "feuille inférieure (A)" et "feuille inférieure (B)" respectivement.

Préparation d'une encre contenant un désensibilisateur

Une quantité de 60 parties de désensibilisateur énuméré dans le tableau (IV) est mélangée avec 30 parties d'une résine maléïque modifiée par de la colophane (dénomination commerciale : HITALAC X24 M, un produit de la Hitachi Chemical Co.Ltd) à titre de liant. Le mélange est chauffé pour obtenir un vernis. Celui-ci est mélangé à 10 parties d'oxyde de titane dans un moulin à trois cylindres. On y ajoute 3 parties de polyéthylène glycol (poids moléculaire de 400) pour préparer une encre.

L'encre est imprimée en tâches sur les feuilles inférieures (A) et (B) à raison de 5 g/m^2.

Evaluation

Les feuilles supérieures (A) et (B) sont posées sur les feuilles inférieures(A) et (B) respectivement et des images sont formées à la machine à écrire. On évalue les images résultantes à l'oeil nu, à la fois dans les portions désensibilisées et non-désensibilisées. L'effet désensibilisateur obtenu est donné dans le tableau (IV).

Dans ce tableau :

○ = excellent effet de désensibilisateur

△ = un peu inférieur par rapport à ○

(I) = feuille supérieure (A) et feuille inférieure (A)

(II) = feuille supérieure (B) et feuille inférieure (B)

Tableau (IV)

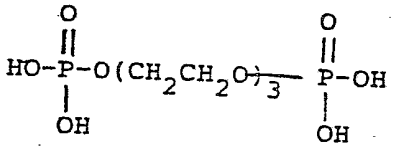
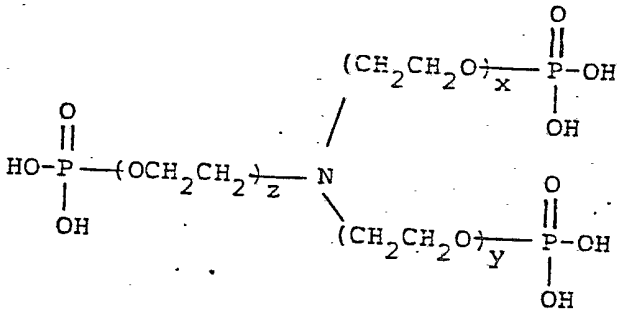
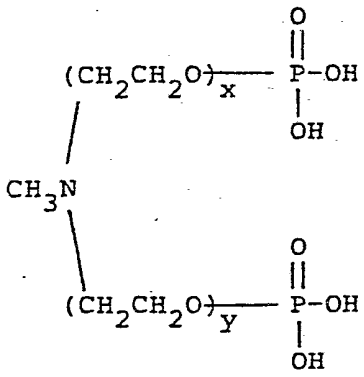
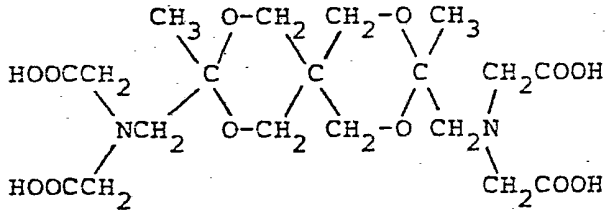
Ex.	Désensibilisateur	effet désensibilisateur (I)	effet désensibilisateur (II)
40	Phosphate de dioctyle	○	○
41	Phosphate de dioctyle + Phosphate d'octyle	○	○
42	Phosphate dioléyle	○	○
43		○	○
44	 Mélange (x+y+z = 3 - 8)	○	○

Tableau (IV) suite

Ex.	Désensibilisateur	effet désensibilisateur (I)	effet désensibilisateur (II)
45	 Mélange (x+y = 2 - 8)	○	○
46	Ether glycolique d'acide diaminetétraacétique	△	△
47		○	○

Exemple 1 de référence

Des effets désensibilisateurs sont évalués selon la procédure décrite dans les exemples 40 à 47, si ce n'est que la feuille supérieure de l'exemple 1 et la feuille inférieure de l'exemple 1 de comparaison sont utilisées. D'excellents effets désensibilisateurs sont obtenus de la même manière que dans les exemples 40 à 47.

(IV) Exemples de papiers à copies multiples sensibles à la pression du type "self-contained", contenant un pigment absorbant l'huile :

Exemple 48

Préparation de microcapsules contenant le composé PF

Une dispersion de microcapsules contenant le composé PF est préparée selon la procédure de l'exemple 34.

Préparation de microcapsules contenant le ligand

Une dispersion de microcapsules contenant le ligand est préparée selon la procédure de l'exemple 1.

Préparation de microcapsules contenant une base organique

Une dispersion de microcapsules contenant de la dibenzylamine est préparée selon la procédure de l'exemple 23.

Préparation de papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained".

Un mélange des trois sortes ci-dessus de dispersions de capsules est additionné d'une partie d'alkylnaphtalène sulfonate de sodium, 1 partie d'acide éthylènediaminetétraacétique, 40 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroéthyl-cellulose et 60 parties de pulpe en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 18 % en solides et ainsi une composition d'enduction contenant des capsules. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 8 g/m² (en solides).

Dans 300 parties d'eau, on dissout 2 parties de polyacrylate de sodium et 1 partie d'alcool polyvinylique. On y ajoute 40 parties d'oxyde de titane et 60 parties de carbonate de calcium ; le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultante est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air, sur la surface revêtue de capsules du papier ci-dessus, en une quantité de 5 g/m² (en solides) pour préparer un papier à copies multiples sensible à la pression du type 'self-contained' ayant une excellente blancheur.

Exemple 49

Une dispersion de microcapsules contenant le composé PF est mélangé à une dispersion de microcapsules contenant une base organique, ces deux dispersions étant préparées selon la procédure de l'exemple 48. Le mélange de dispersion est additionné de 0,5 partie d'alkylnaphtalène sulfonate de sodium, 20 parties de solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique, 20 parties de pulpe en poudre et 10 parties d'amidon en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 18 % en solides et ainsi une composition d'enduction contenant des capsules. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m² en une quantité de 5g/m² (en solides).

Dans 300 parties d'eau, on dissout 2 parties de polyacrylate de sodium et 1 partie d'alcool polyvinylique. On y ajoute 40 parties (en solides) d'une dispersion de microcapsules contenant le ligand préparée selon la procédure de l'exemple 48, 50 parties de carbonate de calcium et 10 parties d'argile activée avec une agitation vigoureuse pour obtenir une dispersion. Cette dispersion est additionnée de 8 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour préparer une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air, sur la surface enduite de capsules du papier ci-dessus, à raison de 6 g/m² (en solides) pour obtenir un papier à copies multiples sensible à la pression du type self-contained, ayant une blancheur

excellente.

Exemple 50

Dans 1500 parties d'eau, on dissout 5 parties de polyacrylate de sodium et 5 parties d'alcool polyvinylique. On y ajoute 120 parties d'oxyde de zinc, 40 parties d'argile activée et 240 parties de carbonate de calcium et on pulvérise le mélange dans un moulin à sable, la dispersion obtenue est additionnée des trois sortes de dispersions de capsules préparées selon la procédure de l'exemple 48, 60 parties de pulpe en poudre, 1 partie d'acide éthylène-diamine-tétraacétique, 1 partie d'alkylnaphtalènesulfonate de sodium et 60 parties de latex de copolymère de styrène-butédiène (concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², à raison de 10 g/m² (en solides) pour préparer un papier à copies multiples sensible à la pression du type self-contained, ayant une excellente blancheur.

Exemple 9 de comparaison

Préparation de microcapsules contenant le ligand

Une quantité de 20 parties de gallate de lauryle est dissoute à chaud dans un mélange de 50 parties d'adipate de di-n-butyle et 50 parties d'adipate de diéthyle pour obtenir une huile. L'huile est ajoutée à 200 parties de solution aqueuse à 10 % de gélatine traitée à l'acide ayant un point isoélectrique de 8,0 et le mélange est traité dans un homogénéisateur pour obtenir une émulsion contenant des particules ayant une dimension moyenne de 5,0µ. Cette émulsion est additionnée de 500 parties de solution aqueuse à 0,5 % de carboxyméthyl-cellulose (degré moyen de polymérisation : 160, degré de substitution : 0,6) à une température de 50°C. On ajuste le pH du système à 5 à l'aide d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium et l'on agite vigoureusement le système jusqu'à ce qu'il se

soit refroidi à 10°C. Le système est additionné de 3 parties d'une solution aqueuse à 50 % de glutaraldéhyde et le pH est ajusté à 7,0 avec une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium. Le mélange est agité pendant 5 autres heures pour achever le durcissement des capsules.

Préparation de microcapsules contenant le composé PF

Une dispersion de microcapsules contenant le composé PF et ayant des parois en gélatine, est préparée selon la procédure décrite pour préparer les microcapsules ci-dessus contenant le ligand, si ce n'est que 100 parties d'une huile contenant le composé PF préparée selon la procédure de l'exemple 48, sont utilisées à titre d'huile.

Préparation de papiers à copies multiples sensibles à la pression du type self-contained

Un papier à copies multiples sensible à la pression du type self contained est préparé selon la procédure de l'exemple 48, si ce n'est qu'on utilise, comme dispersions de capsules, les dispersions ci-dessus de microcapsules contenant le ligand et contenant le composé PF, conjointement avec une dispersion de microcapsules contenant une base organique préparée selon la procédure de l'exemple 48. La composition d'enduction de capsules est de couleur sombre avant application sur le papier et le papier résultant présente une blancheur plutôt inférieure à celle du papier de l'exemple 48.

Exemple 10 de comparaison

Un papier à copies multiples sensible à la pression du type self-contained est préparé selon la procédure de l'exemple 49, si ce n'est , qu'à titre de dispersions de capsules, les dispersions de microcapsules contenant le ligand et contenant le composé PF de l'exemple 9 de comparaison et la dispersion de microcapsules contenant une base organique de l'exemple 48, sont mises en oeuvre.

Le papier obtenu est de couleur sombre et de blancheur inférieure. De plus, on observe une grande

diminution de blancheur lorsqu'on place le papier dans des conditions de température de 50 °C et d'humidité de 90 % pendant un jour.

Exemple 11 de comparaison

Un papier à copies multiples sensible à la pression du type self-contained est préparé selon la procédure de l'exemple 50, si ce n'est qu'à titre de dispersion de capsules, les dispersions de microcapsules contenant le ligand et contenant le composé PF de l'exemple 9 de comparaison et la dispersion de microcapsules contenant une base organique de l'exemple 48, sont utilisées.

La composition d'enduction de capsules est de couleur sombre avant application sur un papier et le papier résultant est de blancheur inférieure.

Exemple 51

Préparation de microcapsules contenant le composé PF

1200 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium sont additionnées de 188 parties de phosphate de diphényle et 134 parties d'acide 4-ter-butyl-benzoïque. Une solution aqueuse de 135 Parties de chlorure ferrique dans 1000 parties d'eau est ajoutée à la solution avec agitation pour faire précipiter le sel composite à deux composants de phosphate de diphényle et d'acide 4-ter-butyl-benzoïque. On sépare le précipité en le filtrant et on le lave à l'eau, puis on le sèche pour obtenir une fine poudre jaune.

Une quantité de 15 parties de la fine poudre ci-dessus est dissoute à chaud dans 100 parties d'adipate de diéthyle pour fournir une huile. Une dispersion de microcapsules est préparée selon la procédure de préparation de la dispersion de microcapsules contenant le composé PF de l'exemple 48, si ce n'est que l'huile ci-dessus est utilisée.

Préparation de papiers à copies multiples sensibles à la pression du type self-contained

La dispersion de microcapsules ci-dessus contenant le composé PF est mélangée avec la dispersion de microcapsules contenant une base organique préparée selon la procédure de l'exemple 48. Le mélange des dispersions est additionné de 0,5 partie d'alkylnaphtalènesulfonate de sodium, 20 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique et 20 parties de pulpe en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 20 % en solides et disposer d'une composition d'enduction de capsules. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², à raison de 6 g/m² (en solides).

Dans 300 parties d'eau, on dissout 2 parties de polyacrylate de sodium et 1 partie d'alcool polyvinylique. On y ajoute 40 parties (en solides) d'une dispersion de microcapsules contenant le ligand préparée selon la procédure de l'exemple 48, 40 parties de carbonate de calcium et 20 parties d'oxyde de titane avec une agitation vigoureuse, pour obtenir une dispersion. Celle-ci est additionnée de 8 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour préparer une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur la surface enduite de capsules du papier ci-dessus ; à raison de 6 g/m² (en solides) pour obtenir un papier à copies multiples sensible à la pression du type self-contained ayant une excellente blancheur.

Exemple 12 de comparaison

Dans 300 parties d'eau, on dissout 1 partie d'alkylnaphtalènesulfonate de sodium et 1 partie d'alcool polyvinylique. On y ajoute 6 parties de gallate de lauryle, 2 parties de gallate d'isoamyle, 61 parties de carbonate de calcium et 31 parties d'oxyle de titane et pulvérise le mélange dans un moulin à sable. La dispersion résultante est

additionnée de 13 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur la surface recouverte d'une composition d'enduction de capsules comprenant les microcapsules englobant le composé PF et des microcapsules contenant une base organique, préparée selon la procédure de l'exemple 51, à raison de 6 g/m² (en solides) pour obtenir un papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained" ayant une excellente blancheur.

Lorsque le papier ci-dessus et le papier préparé dans l'exemple 51 sont laissés dans une pièce pendant un mois, le premier est coloré en jaune sombre, tandis que le dernier est à peine modifié.

Exemple 13 de comparaison

Une dispersion de microcapsules contenant le ligand est mélangée avec une dispersion de microcapsules contenant la base organique, ces deux dispersions étant préparées selon la procédure de l'exemple 48. Le mélange de dispersion est additionné de 0,5 partie d'alkylnaphtalènesulfonate de sodium, 20 parties d'une solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinylique et 20 parties de pulpe en poudre. De l'eau est ajoutée en quantité convenable pour obtenir une concentration de 20 % en solides et ainsi une composition d'enduction de capsules. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², en une quantité de 6 g/m² (en solides).

Dans 300 parties d'eau, on dissout 1 parties d'alkylnaphtalène de sodium et 1 partie d'alcool polyvinylique. On y ajoute 15 parties du sel composite à deux composants en poudre préparé selon la procédure de l'exemple 51, 57 parties de carbonate de calcium et 28 parties d'oxyde de titane. Le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultante est additionnée de

13 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (à la concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur une surface revêtue de capsules du papier ci-dessus, à raison de 6 g/m² (en solides) pour obtenir un papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained", ayant une excellente blancheur.

Lorsque ce papier et le papier obtenu dans l'exemple 51 sont laissés reposer à une température élevée de 50°C et avec une humidité de 90 % pendant un jour, le premier est coloré en jaune sombre, tandis que le dernier est à peine changé.

Exemple 52

Un papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained" ayant une excellente blancheur est préparé selon la procédure de l'exemple 49, si ce n'est que la dispersion de microcapsules contenant le ligand de l'exemple 9 de comparaison, est utilisée à titre de microcapsules contenant un ligand.

Exemple 2 de référence

Un papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained" ayant une excellente blancheur, est préparé selon la procédure de l'exemple 48, si ce n'est que la dispersion de microcapsules contenant une base organique n'est pas utilisée.

Exemple 3 de référenc

Un papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained" ayant une excellente blancheur, est préparé selon la procédure de l'exemple 50, si ce n'est que la dispersion de microcapsules contenant une base organique n'est pas utilisée.

Test d'évaluation

On évalue la blancheur des papiers à copies

multiples sensibles à la pression du type 'self-contained' ci-dessus ; après (a) aucun traitement, (b) un traitement comprenant un séjour dans une pièce pendant un mois et (c) un traitement comprenant un séjour à 50°C et 50 % d'humidité pendant un jour.

La blancheur est mesurée à l'aide d'un photomètre à réflectance électrique (ELREPHO, produit de Carl-Zeiss, utilisant un filtre de qualité n° 8).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau V ci-après :

Tableau (V)

	(a)	(b)	(c)
Ex. 48	81,3	77,2	79,2
49	82,0	77,5	79,6
50	79,3	76,1	78,9
51	79,8	76,0	77,3
52	82,0	78,2	76,8
9 de comp.	63,0	62,3	53,2
10	70,2	68,0	57,4
11	53,0	49,5	48,0
12	80,2	67,0	78,7
13	78,2	75,3	67,2
2 de Réf.	81,0	77,3	79,4
3 de Réf.	79,6	76,2	78,5

Le tableau (V) montre que des papiers à copies multiples sensibles à la pression du type 'self-contained' préparés dans les exemples et les exemples de référence sont d'excellente qualité, offrant une faible coloration dans la couche d'enregistrement même après une période de temps ou après un traitement dans des conditions de fortes température et humidité.

(V) Exemple d'utilisation conjointe d'un matériau d'enregistrement du type leuco et d'un matériau d'enregistrement du type chélate

Exemple 53

Préparation de microcapsules contenant le ligand

Une dispersion de microcapsules contenant le ligand est préparée selon la procédure de l'exemple 1.

Préparation de microcapsules contenant l'agent chromogène

Une quantité de 5 parties de violet lactone cristallisé est dissoute dans 100 parties de diisopropylnaphtalène à chaud, pour préparer une huile. Dans 105 parties de cette huile, on dissout 15 parties de polyisocyanate aromatique (dénomination commerciale CORONATE L, produit de la Nihon Polyurethane Co.,Ltd). L'huile résultante est additionnée de 600 parties de solution aqueuse à 2 % d'alcool polyvinyle et le mélange est émulsifié pour obtenir des particules ayant une dimension moyenne de 8,0µ. L'émulsion est chauffée à 80°C pendant 4 heures pour préparer une dispersion de capsules.

Préparation d'une composition d'enduction de capsules

Un mélange de deux sortes de dispersions de capsules ci-dessus est additionné de 40 parties d'amidon de blé pulvérulent et de 20 parties de pulpe en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration en solides de 18 % et préparer une composition d'enduction de capsules.

Préparation d'une feuille supérieure

50 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'alcool polyvinylique sont additionnées de 15 parties d'une encre contenant un désensibilisateur pour des papiers à copies multiples sensibles à la pression du type leuco (dénomination commerciale, encre désensibilisatrice pour KS Brite, produit de la Kanzaki paper Mfg, Co., Ltd). Le mélange est émulsifié à l'aide d'un homogénéisateur pour obtenir des particules ayant une dimension moyenne de 5µ.

L'émulsion est appliquée avec un enducteur à lame sur un substrat de papier pesant 40 g/m² à raison de 3 g/m² (en solides). Sur la surface ainsi enduite, on dépose à l'aide d'un enducteur à couteau d'air, la composition d'enduction de capsules ci-dessus à raison de 6 g/m² (en solides) pour obtenir une feuille supérieure d'excellente blancheur.

Préparation d'une feuille inférieure

Une feuille inférieure est préparée selon la procédure de l'exemple 1.

Test d'évaluation

La feuille supérieure est posée sur la feuille inférieure et des images nettes sont formées à la machine à écrire. Les images changent à peine de densité de couleur et restent nettes après avoir été recouvertes de traits de marqueurs rouge, jaune ou vert. Les images sont exposées à la lumière solaire pendant 3 jours, mais ne présentent que peu ou pas de variation de densité de couleur et restent nettes.

Exemple 54

La composition d'enduction de capsules de l'exemple 53 et appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², à raison de 6 g/m² (en solides). Sur la surface ainsi enduite, on dépose alors à l'aide d'un enducteur à couteau d'air, la composition d'enduction pour la feuille inférieure telle que décrite dans l'exemple 53, à raison de 5 g/m² en poids sec pour préparer un papier à copies multiples sensible à la pression du type 'self-contained' de couleur jaune clair.

Des images stables de couleur bleue sont formées avec une machine à écrire sur ruban.

(VI) Exemple de papier à copies multiples sensible à la pression du type à transfert sur papier ordinaire

Exemple 55

Une dispersion de microcapsules contenant le

composé PF est préparée selon la procédure de l'exemple 34.

Une dispersion de microcapsules contenant un ligand est obtenue selon la procédure de l'exemple 1.

De plus, une dispersion de microcapsules contenant une base organique, est préparée selon procédure de l'exemple 23.

Préparation d'un substrat de papier contenant un composé organique du phosphore

1000 parties d'une solution aqueuse à 1 % d'hydroxyéthyl-cellulose sont additionnées de 250 parties de phosphate de diphényle et de 125 parties de talc et le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultante est additionnée de 400 partie de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour préparer une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à rouleau sur un substrat de papier pesant 40 g/m², à raison de 3 g/m² (en soldes).

Préparation de papiers à copies multiples sensibles à la pression du type à transfert sur papier ordinaire

Un mélange des trois sortes ci-dessus de dispersion de capsules est additionné d'une partie d'alkylnaphtalène-sulfonate de sodium, 40 parties de solution aqueuse à 5 % d'hydroxyéthyl-cellulose et 60 parties de pulpe en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour atteindre une concentration de 18 % en solides et préparer ainsi une composition d'enduction de capsules. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur le substrat de papier ci-dessus contenant le composé organique du phosphore à raison de 8 g/m² (en solides) pour obtenir un papier à copies multiples sensible à la pression du type à transfert sur papier ordinaire.

Préparation d'une feuille inférieure

Dans 300 parties d'eau, on dissout 2 parties de polyacrylate de sodium et 1 partie d'alcool polyvinylique.

Cette solution est additionnée de 100 parties de carbonate de calcium précipité et le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultante est additionnée de 15 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

La composition d'enduction est appliquée à l'aide d'une presse à encoller sur un substrat, et de papier à raison de 6 g/m² (en solides) pour obtenir un papier pesant 46 g/m².

Test d'évaluation

Le papier à copies multiples sensible à la pression du type à transfert sur papier ordinaire ci-dessus, est posé sur une feuille inférieure et des images nettes sont formées sur la feuille inférieure à la machine à écrire, sans que des images soient formées sur la feuille de transfert.

La feuille inférieure est placée à 50°C et sous 90 % d'humidité pendant un jour et laissée reposer dans une pièce pendant un mois, mais elle ne présente que peu ou pas de variations dans la portion d'image et aucune variation dans la portion de portant pas d'image.

Exemple 56

100 parties d'une solution aqueuse à 2 % d'amidon phosphaté sont additionnées de 50 parties de phosphate de diphényle et le mélange est pulvérisé dans un moulin à sable. La dispersion résultante est additionnée de trois sortes de dispersions de microcapsules contenant le composé PF, le ligand et la base organique respectivement préparées selon la procédure de l'exemple 55. On ajoute à ce mélange, 1 partie d'huile rouge de Turquie, 30 parties de pulpe en poudre et 30 parties d'amidon en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 25 % en solides et préparer une composition d'enduction. Celle-ci est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m²,

à raison de 10 g/m² (en solides) pour obtenir un papier à copies multiples sensible à la pression du type à transfert sur papier ordinaire.

Préparation d'une feuille inférieure

Un mélange de 50 parties de LBKP (pâte à papier kraft blanchie de bois dur) et 50 partie de NBKP (pâte à papier kraft blanchie de bois tendre) qui sont pilonnées jusqu'à une liberté de 40 (Schopper-Riegler), est additionné de 50 parties de carbonate de calcium et d'une partie de dimère d'alkylcélène, pour obtenir une bouillie ayant une concentration en solides d'environ 0,3 %. Un papier pesant 70 g/m² est préparé dans une machine à papier Fourdrinier habituelle à partir de bouillie ci-dessus.

Test d'évaluation

Le papier à copies multiples sensible à la pression du type à transfert sur papier ordinaire ci-dessus, est posé sur la feuille inférieure et des images nettes sont formées à la machine à écrire sur la feuille inférieure, sans que des images soient formées sur la couche de transfert. La feuille inférieure présente une excellente stabilité à la fois dans les portions portant ou non des images, selon la procédure de l'exemple 55.

Exemple 4 de référence

Un papier à copies multiples sensible à la pression du type à transfert sur papier ordinaire est préparé selon la procédure de l'exemple 55, si ce n'est qu'une dispersion de microcapsules contenant une base organique n'est pas utilisée.

Le papier ci-dessus est posé sur une feuille inférieure préparée selon la procédure de l'exemple 55 et des images nettes sont formées à la machine à écrire sur la feuille inférieure, sans que des images soient formées sur la couche de transfert.

La feuille inférieure est placée à 50°C, sous 90 % d'humidité pendant un jour et laissée reposer dans une pièce

pendant un mois, mais présente peu ou pas de variation dans la portion d'image et aucune variation dans la portion sans image.

(VII) Exemple d'un ensemble de papiers à copies multiples sensibles à la pression du type "self-contained"

Exemple 57

Préparation d'une composition d'enduction de microcapsules contenant le ligand

Une dispersion de microcapsules contenant un ligand est préparée selon la procédure de l'exemple 1.

La dispersion est additionnée de 20 parties d'amidon de blé en poudre et de 10 parties de pulpe en poudre.

De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour obtenir une concentration de 18 % en solides et préparer une composition d'enduction de capsules.

Préparation d'une composition d'enduction contenant le composé PF

Une bouillie contenant le composé PF est préparée selon la procédure de l'exemple 1. La bouillie est séchée pour obtenir une fine poudre de composé PF.

Dans 150 parties d'eau, on introduit 1 partie de polyphosphate de sodium, 15 parties de fine poudre du composé PF, 35 parties d'oxyde de titane, 50 parties de carbonate de calcium précipité et 15 parties d'émulsion de cire de paraffine à 40 % (dénomination commerciale, Cellosol A, produit de la Chukyo Fat and Oil Co., Ltd) et l'on disperse complètement le mélange. Cette dispersion est additionnée de 16 parties de latex de copolymère de styrène-butadiène (concentration de 50 %) pour obtenir une composition d'enduction.

Préparation d'une composition d'enduction de microcapsules contenant un agent chromogène

Une quantité de 5 parties de violet lactone cristallisé est dissoute dans 100 parties de diisopropyl-

naphtalène à chaud pour obtenir une huile. L'huile est ajoutée à 200 parties de solution aqueuse à 10 % de gélatine traitée par un acide, ayant un point isoélectrique de 8,0 et le mélange est traité dans un homogénéisateur pour obtenir une émulsion contenant des particules dont la dimension moyenne est de 5,0µ. Cette émulsion est additionnée de 500 parties d'une solution aqueuse à 0,5 % de carboxyméthylcellulose (degré moyen de polymérisation : 160 et degré de substitution : 0,6) ayant une température de 50°C. Le pH du système est ajusté à 5 à l'aide d'une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium et le système est vigoureusement agité jusqu'à ce qu'il se soit refroidi à 10°C. Ensuite, on ajoute 3 parties de solution aqueuse à 50 % de glutaraldéhyde dans le système et le pH de celui-ci est ajusté à 8,0 avec une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyde de sodium. Ensuite, le mélange est agité pendant 5 heures pour achever le durcissement des capsules.

La dispersion de capsules est additionnée de 30 parties de pulpe en poudre et de 50 parties d'une solution aqueuse à 10 % d'amidon, pour préparer une composition d'enduction de capsules.

Préparation de papier à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained"

La composition d'enduction de capsules contenant le ligand est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m², à raison de 6 g/m² (en solide). Cette surface ainsi revêtue, reçoit une application à l'aide d'un enducteur à couteau d'air, de la composition d'enduction contenant le composé PF, en une quantité de 6 g/m² (en solides) pour former une couche à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained".

A l'aide d'un enducteur à couteau d'air, on applique sur l'envers de la feuille ci-dessus, la composition d'enduction des capsules contenant l'agent

chromogène, à raison de 4 g/m² (en solides) pour préparer un papier à copies multiples sensible à la pression du type self-contained.

Préparation d'une composition d'enduction contenant un accepteur de couleur et d'une feuille inférieure

Dans 300 parties d'eau, on ajoute 65 parties d'hydroxyde d'aluminium, 20 parties d'oxyde de zinc, 15 parties du mélange fondu du sel de zinc de l'acide 3,5-di (α-méthylbenzyl)salicylique et d'un copolymère d'α-méthyl-styrène-styrène (rapport de 80/20) et 5 parties (en solides) d'une solution aqueuse d'alcool polyvinylique. Le mélange est pulvérisé dans un moulin à galets pendant 24 heures. La dispersion résultante est additionnée de 20 parties (en solides) de latex de copolymère de styrène-butadiène modifié par le groupe carboxyle pour obtenir une composition d'enduction d'accepteur de couleur. Cette composition d'enduction est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur un substrat de papier pesant 40 g/m² à raison de 5 g/m² (en solides) pour préparer une feuille inférieure.

Préparation d'une composition d'enduction de microcapsules contenant un agent chromogène

Une quantité de 5 parties de 2-méthyl-6-(N-p-tolyl-N-éthylamino)fluorane est dissoute dans 100 parties de diisopropylnaphtalène, à chaud pour obtenir une huile. Une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium est ajoutée à un mélange de 210 parties de solution aqueuse contenant 10 parties d'urée, 1 partie de résorcine et 100 parties de solution aqueuse à 10 % de copolymère d'éthylène-anhydride maléïque, pour préparer une solution aqueuse ayant un pH de 3,5. L'huile est ajoutée à la solution aqueuse et émulsifiée pour obtenir une dispersion de particules ayant une dimension moyenne de 5,0μ. Cette dispersion est additionnée de 25 parties d'une solution aqueuse à 37 % de formaldéhyde et le mélange est agité à 70°C pendant 4 heures pour préparer une dispersion de capsules.

La dispersion de capsules est additionnée de 20 parties d'amidon de blé en poudre et de 10 parties de pulpe en poudre. De l'eau est ajoutée en une quantité convenable pour atteindre une concentration de 18 % en solides et fournir une composition d'enduction de capsules.

Préparation d'une feuille intermédiaire

La composition d'enduction de capsules contenant l'agent chromogène [2-méthyl-6-(N-p-tolyl-N-éthylamino) fluorane] est appliquée à l'aide d'un enducteur à couteau d'air sur l'envers de la feuille inférieure ci-desssus, en une quantité de 4 g/m² (en solides) pour préparer une feuille intermédiaire.

Test d'évaluation

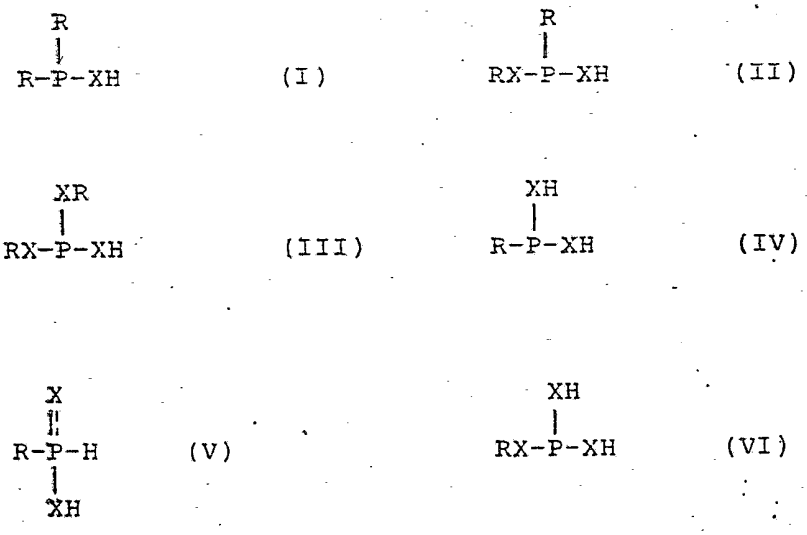
Un ensemble de papiers à copies multiples sensibles à la pression du type "self-contained" est obtenu par superposition du papier ci-dessus à copies multiples sensible à la pression du type "self-contained", de la feuille intermédiaire et de la feuille inférieure. L'ensemble présente une excellente blancheur et des images sont formées avec une machine à écrire dépourvue de ruban, les images étant colorées en noir, violet, bleu et rouge à partir de ce qui précède. On forme aussi des images à la machine à écrire sans ruban, après avoir fait adhérer du plastifiant (phthalate de dibutyle) sur la surface supérieure de l'ensemble. Des images nettes sont formées à la fois dans les portions avec et sans plastifiant.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre, de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée, de la présente invention.

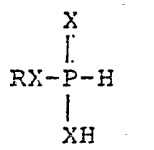
Revendications

1. Dans un matériau d'enregistrement produisant des images dues à un complexe formé à partir d'un composé organique du phosphore-fer ayant une liaison PO^- et/ou PS^- avec Fe^{3+} dans la molécule et d'un ligand qui réagit avec le composé organique du phosphate-fer, un matériau d'enregistrement caractérisé en ce que (a) un composé organique incolore ou légèrement coloré soluble dans l'huile et/ou fusible à chaud adhère à la surface du composé organique du phosphore-fer et/ou (b) il y a une base organique qui n'est pas en contact avec le composé organique du phosphore-fer.

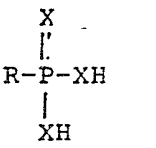
2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique du phosphore-fer est au moins l'un des composés organiques du phosphore représentés par les formules (I) à (XVIII) ci-après, dans lesquelles l'atome d'hydrogène de P-OH ou P-SH est substitué par Fe^{3+} .



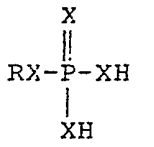
(I) (II) (III) (IV) (V) (VI)



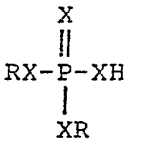
(VII)



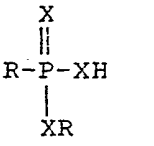
(VIII)



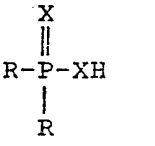
(IX)



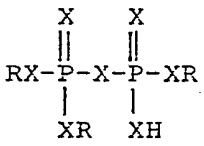
(X)



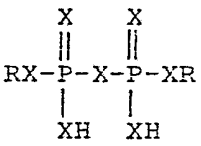
(XI)



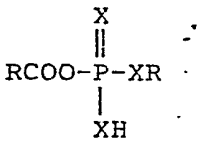
(XII)



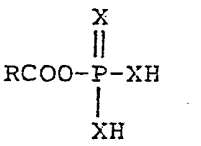
(XIII)



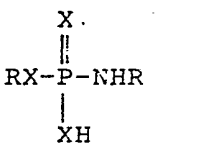
(XIV)



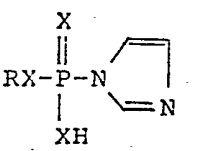
(XV)



(XVI)



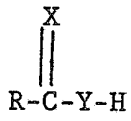
(XVII)



(XVIII)

Où X peut être identique ou différent et représente un atome d'oxygène ou de soufre et R est identique ou différent et représente un groupe alkyle ou aryle.

3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique du phosphore-fer est un sel de fer composite résultant de la réaction entre Fe^{3+}, au moins l'un des composés organiques du phosphore représentés par les formules (I) et (XVIII) et l'un au moins des acides représentés par la formule ci-après



(XIX)

dans laquelle R et X sont tels que définis plus haut et Y est un atome d'oxygène ou de soufre.

4. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique du phosphore-fer est un sel de fer composite, résultant de la réation entre Fe^{3+}, au moins l'un des composés organiques du phosphore représenté par les formules (I) à (XVIII), au moins l'un des acides de formule (XIX) et au moins un composé organique du soufre ayant une liaison S-OH.

5. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organique soluble dans l'huile et/ou fusible à la chaleur et un acide organique ou un sel métallique de celui-ci.

6. Matériau d'enregistrement selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'acide organique est au moins un composé choisi dans le groupe formé par (a) les composés organiques du phosphore de formules (I) à (XVIII), (b) les acides de formule (XIX) et (c) les composés organiques du soufre ayant une liaison S-OH.

7. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la base organique est au

moins un composé choisi dans le groupe formé par les amines aliphatiques, aromatiques ou alicycliques, les amidines, les guanidines, des composés hétérocycliques contenant de l'azote et des amines hétérocycliques.

8. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans des portions qui ne nécessitent aucune image, on forme une couche désensibilisatrice comprenant au moins un composé choisi dans le groupe consistant en : (a) des composés organiques du phosphore ayant une liaison P-OH et/ou P-SH, (b) des composés organiques ayant un groupe aminocarboxyle et (c) des sels des composés (a) et (b).

9. Matériau d'enregistrement selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé organique du phosphore est un composé représenté par les formules (I) à (XVIII).

10. Matériau d'enregistrement selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé organique du phosphore est un phosphate de glycol ou un phosphate de polyoxyalkylèneamine.

11. Matériau d'enregistrement selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé organique portant un groupe aminocarboxyle est au moins un composé choisi parmi des acides polyalkylènepolyamine polycarboxyliques, cycloalcanepolyamine polycarboxyliques, éther polyamine polycarboxyliques, l'acide nitrilotriacitique et ces acides ayant un ou plusieurs substituants.

12. Désensibilisateur, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé choisi dans le groupe formé par (a) des composés organiques du phosphore ayant une liaison P-OH et/ou P-SH, (b) des composés organiques ayant un groupe aminocarboxyle et (c) des sels de ces composés (a) et (b).

13. Désensibilisateur selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé organique du phosphore est un composé représenté par les formules (I) et (XVIII).

14. Désensibilisateur selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé organique du phosphore est un phosphate de glycol ou un phosphate de polyoxyalkylène aminé.

15. Désensibilisateur selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé organique portant un groupe aminocarboxyle est au moins un composé choisi parmi les acides polyalkylènepolyamine polycarboxyliques, cycloalcanépolyamine polycarboxyliques, éther polyamine polycarboxyliques, l'acide nitrilotriacétique et ces acides ayant un ou plusieurs substituants.