

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

NOM MODIFIÉ

N° 880.765

Classif. Internat.: 609B/607D/B41M

Mis en lecture le:

20-06-1980

APPLETON PAPERS INC.

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 20 décembre 1979 à 14 h. 40**au Service de la Propriété industrielle;*

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : APPLETON PAPERS INC.,
P.O. Box 359, 825, East Wisconsin Avenue, Appleton,
Wisconsin (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Composition chromogène contenant du bleu
de pyridyle et son emploi,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 29 décembre 1978,
n° 375 et le 5 juin 1979, n° 45.769 au nom de R.E. Miller
dont elle est l'ayant cause.

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

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

Bruxelles, le 20 juin 1978

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

880785

Case 6197
B. 73 365 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

APPLETON PAPERS INC.

ayant pour objet: Composition chromogène contenant du bleu de pyridyle et son emploi

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 29 décembre 1978 sous le n° 375 et le 5 juin 1979 sous le n° 45.769, toutes deux au nom de Robert E. MILLER

30785

B 73 365

DP/LB

- 2 -

La présente invention concerne une composition chromogène, un procédé pour sa préparation, une composition chromogène microencapsulée et une matière d'enregistrement sensible à la pression contenant la composition en question.

Les systèmes chromogènes utilisés dans des matières d'enregistrement sensibles à la pression utilisent généralement une substance chromogène sensiblement incolore, un chromorévélateur capable de réagir sur la matière chromogène pour engendrer une couleur et un solvant dans lequel la réaction chromogène peut se produire. Les constituants réactifs du système chromogène sont maintenus à part jusqu'au moment de leur emploi et ceci se réalise normalement par la microencapsulation d'une composition chromogène comprenant une solution de la substance ou matière chromogène dans un solvant. Au moment de l'emploi, l'application d'une pression entraîne la rupture des microcapsules qui sont soumises à cette pression et la libération concomittante de la solution chromogène. Cette libération permet alors aux deux composants chromogènes d'être mis en contact réactif et d'engendrer une image colorée qui correspond exactement au motif de pression appliquée. De cette manière, on peut utiliser une

matière d'enregistrement sensible à la pression pour obtenir des copies sans devoir utiliser un quelconque papier carbone.

Dans un système d'enregistrement autonome, la matière d'enregistrement est constituée d'une feuille comportant un revêtement de la solution chromogène microencapsulée en mélange au chromorévéléateur. La solution chromogène microencapsulée et le chromorévéléateur peuvent aussi être dispersés dans la feuille elle-même.

Dans un système d'enregistrement par transfert, on utilise au moins deux matières d'enregistrement. L'une d'entre elles est constituée par une feuille portant un revêtement de solution chromogène microencapsulée (la feuille CB) et l'autre est constituée par une feuille portant un revêtement d'un chromorévéléateur (la feuille CF). Les feuilles sont assemblées de manière à former un ensemble de reproduction avec leurs revêtements en relation contiguë pour que le transfert de la solution chromogène puisse se produire de la feuille CB à la feuille CF. En vue d'obtenir des copies supplémentaires, l'ensemble de reproduction peut en outre comprendre une troisième matière d'enregistrement qui est constituée d'une feuille portant un revêtement de la solution chromogène microencapsulée d'un côté et un revêtement

du chromorévélateur de l'autre côté. Une ou plusieurs de ces feuilles (feuilles CFB) sont disposées entre les feuilles CF et CB de l'ensemble de reproduction où chaque revêtement à microcapsules est en relation contiguë avec un revêtement de chromorévélateur.

Que l'on utilise un système d'enregistrement autonome ou à transfert, l'une des propriétés importantes de la solution chromogène microencapsulée réside dans sa réactivité, c'est-à-dire dans son aptitude à produire une image d'intensité acceptable par réaction sur un chromorévélateur. En général, la plupart des matières d'enregistrement qui contiennent une solution chromogène microencapsulée présentent une réactivité satisfaisante pour autant qu'elles n'aient pas été exposées à l'action des conditions ambiantes, y compris plus particulièrement la lumière. Cependant, après une exposition prolongée à ces conditions, les matières d'enregistrement présentent invariablement une réactivité de plus en plus médiocre. Cette réduction de la réactivité, que l'on appelle souvent évanescence du CB, peut en outre être plus grande si l'on utilise certains solvants ou certaines substances chromogènes. Par exemple, une solution chromogène de lactone du violet cristallisé dans du 2,2,4-triméthyl 1,3-pentanediol di-i-butyrate (TXIB) souffre plus particulièrement du problème de l'évanescence du CB.

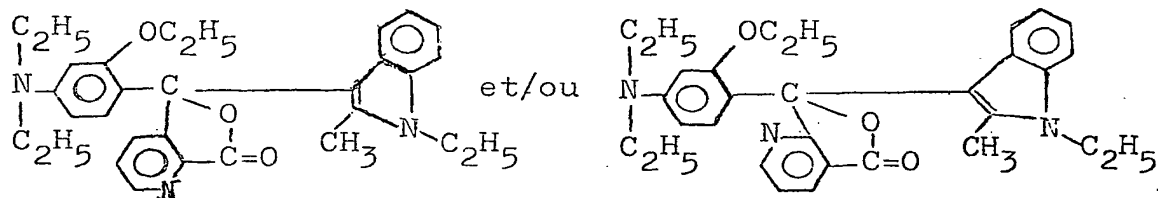
La présente invention a pour objet une composition chromogène convenant à l'utilisation dans des systèmes

d'enregistrement sensibles à la pression, qui ne souffre pas, au moins dans la même mesure, du défaut susmentionné d'évanescence du CB.

Selon une première de ses caractéristiques, la présente invention a pour objet une composition chromogène caractérisée en ce qu'elle est constituée par une substance chromogène sensiblement incolore, un solvant organique pour cette substance chromogène et du bleu de pyridyle et/ou un phénol comportant une position réactive libre. Selon une autre de ses caractéristiques, la présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition chromogène, caractérisé en ce que l'on mélange une substance chromogène sensiblement incolore, un solvant organique pour cette substance chromogène et du bleu de pyridyle et/ou un phénol comportant une position réactive libre.

L'utilisation de bleu de pyridyle ou d'un phénol comportant une position réactive libre confère une aptitude à résister à l'évanescence du CB à la composition chromogène. En outre, les images colorées produites à partir de la composition possèdent une excellente résistance à l'évanescence et une parfaite stabilité de la nuance.

Le bleu de pyridyle est, lui-même, un nouveau composé et répond à la formule suivante :



5-(1-Ethyl-2-méthylindole-3-yl)-5-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro (3,4-b)-pyridine-7-one

7-(1-Ethyl-2-méthylindole-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydro (3,4-b)-pyridine-5-one

Chacun de ces deux isomères peut être utilisé dans la composition chromogène suivant l'invention, bien que l'isomère du type pyridine-5-one soit le plus efficace. Cependant, le procédé que l'on peut utiliser pour procéder à la synthèse du bleu de pyridyle (par exemple selon le mode opératoire décrit dans le brevet britannique N° 1 367 567 et le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 775 424) produisent habituellement un mélange d'isomères et la séparation de l'un des isomères du mélange par mise en oeuvre de techniques classiques (par exemple chromatographie) est difficile, consommatrice de temps et coûteuse du point de vue industriel. Il est par conséquent beaucoup plus commode d'utiliser un mélange et d'utiliser pour sa préparation un procédé de synthèse pour la mise en oeuvre duquel on a choisi des conditions qui favorisent la formation de l'isomère du type pyridine-5-one. De cette manière, on peut obtenir

un mélange à utiliser dans la composition chromogène et dans lequel prédomine l'isomère du type pyridine-5-one le plus efficace.

La quantité de bleu de pyridine utilisée dans la composition chromogène doit bien évidemment suffire à l'obtention de l'effet souhaité et varie, de préférence, de 0,6 à 3 % en poids (c'est-à-dire des parties en poids de bleu de pyridine par 100 parties en poids de solvant). Un phénol possédant une position réactive libre comprend les composés qui possèdent une position ortho ou para libre. De tels phénols sont normalement substitués par n'importe quel groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée, aralkyle ou aralcényle. Comme exemples spécifiques de tels radicaux, on peut citer les substances qui suivent : dodécylphénol, p-1,1,3,3-tétraméthylbutylphénol, 2,4-di-t-butylphénol, p-cumylphénol et le phénol styréné. Ces phénols sont connus et peuvent se préparer par mise en oeuvre de procédés classiques.

Le phénol s'utilise de préférence en une quantité qui varie de 1 à 7, par exemple 2 à 5, % en poids (c'est-à-dire des parties en poids de phénol par 100 parties en poids de composition chromogène).

Pour obtenir une résistance même plus substantielle à l'évanescence du CB, il est préférable d'utiliser à la fois du bleu de pyridyle et un phénol possédant une position réactive libre dans la composition chromogène. Une substance chromogène sensiblement incolore que l'on

peut utiliser aux fins de la présente invention englobe un ou plusieurs des composés qui suivent : 3,7-bis (diméthylamino)-10-benzoyl-phénothiazine (bleu de benzoyl leuco méthylène, BLMB); 3,3-bis (diméthylamino phényl)-6-diméthylaminophtalide (lactone du violet cristallisé, CVL); 2'-anilino-6'-diéthylamino-3'-méthylfluoran (N102); 3,3-bis (1-éthyl-2-méthylindol-3-yl) phtalide (rouge d'indolyle); 3,3-bis (1-butyl-2-méthylindol-3-yl) phtalide (rouge d'indolyle); 3,3-bis (1-butyl-2-méthylindol-3-yl) phtalide; spiro-7-chloro-2,6-diméthyl-3-éthylaminoxanthène-9,2-(2H) naphtol (1,8-bc) furanne; 7-chloro-6-méthyl-3-diéthylaminofluoran; 3-diéthylamino-benzo (b) fluoran; 3-(4-diéthylamino-2-éthoxy)-3-(2-méthyl-1-éthylindol-3-yl) phtalide; 3-(4-diéthylamino-2-butoxy)-3-(2-méthyl-1-éthylindol-3-yl) phtalide; et 3,7-bis (diéthylamino)-10-benzoyl-benzoxazine.

En outre, on peut utiliser le bleu de pyridyle lui-même comme substance chromogène, étant donné qu'il engendre une couleur bleue par réaction avec un chromo-révéléateur. Une telle substance chromogène confère de manière inhérente une résistance à l'évanescence du CB et, par conséquent, la combinaison de bleu de pyridyle et d'un solvant entre dans la définition des compositions chromogènes conformes à l'invention. Cependant, il est préférable d'utiliser le bleu de pyridyle avec d'autres colorants en vue de pouvoir obtenir la nuance ou le ton

de couleur que l'on souhaite et de l'utiliser à titre de succédané partiel de la lactone du violet cristallisé dans des compositions chromogènes existantes. Une substance chromogène tout particulièrement intéressante comprend du BLMB (jusqu'à 3 % en poids), de la CVL (jusqu'à 3 % en poids), du rouge d'indolyne (jusqu'à 2 % en poids), et du N102 (jusqu'à 3 % en poids) ensemble avec du bleu de pyridyle (0,6 à 3 % en poids).

A titre d'exemples de solvants organiques qui conviennent à la substance chromogène, on peut citer des phtalates de dialcyle dans lesquels les groupes alcyle possèdent de 4 à 13 atomes de carbone, comme les phtalates de dibutyle, de dioctyle, de dinonyl et de ditridécyle; le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol di-*i*-butyrate (TXIB, brevet E.U.A. 4 027 065); l'éthyldi-phénylméthane (brevet E.U.A. 3 996 405); des alkyl biphényles, comme le mono-*i*-propylbiphényle (brevet E.U.A. 3 627 581); des alkyl C₁₀-C₁₄ benzènes, comme le dodécylbenzène; des diaryl éthers, comme le diphényl éther, des di(aralkyl) éther, tels que le dibenzyl éther, et des aryl aralkyl éthers, comme le phényl benzyl éther; des dialcyl éthers liquides possédant au moins 8 atomes de carbone; des alkyl cétones liquides possédant au moins 9 atomes de carbone; des benzoates d'alcyle ou d'aralkyle, tels que le benzoate de benzyle; des naphthalènes alkylés et des terphényles partiellement hydrogénés. Les

solvants préférés comprennent l'éthyldiphénylméthane et le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol di-i-butyrate.

Ces solvants qui sont tous sensiblement inodores, peuvent s'utiliser seuls ou en combinaison. On peut également les utiliser avec un diluant afin de réduire le coût de la composition chromogène. Bien sûr, le diluant ne peut être chimiquement réactif, ni vis-à-vis du solvant, ni vis-à-vis de n'importe quel autre constituant de la composition et il doit être au moins partiellement miscible au solvant de manière à engendrer une phase unique. On utilise le diluant en une quantité qui suffit à obtenir une diminution du coût mais sans porter préjudice à la solubilité de la substance chromogène. Les spécialistes connaissent déjà de nombreux diluants et à titre d'exemple préféré de ceux-ci, on peut citer l'huile du type Magnaflux qui est un mélange d'huiles hydrocarbonées aliphatiques saturées possédant une température de distillation de 160 à 290°C.

La présente invention a également pour objet une composition chromogène microencapsulée telle que précédemment définie. La microencapsulation de la composition peut s'effectuer par mise en oeuvre de procédés bien connus des spécialistes, par exemple en utilisant de la gélatine de la façon décrite dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 800 457 et 3 041 289, en utilisant une résine d'urée-formaldéhyde telle que décrite dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 001 140, 4 087 376 et 4 089 802 et en utilisant

diverses résines de mélamine-formaldéhyde, telles que décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 100 103.

Les spécialistes de la technique connaissent parfaitement des chromorévélateurs qui conviennent avec les compositions suivant la présente invention et, parmi ces chromorévélateurs, on peut citer des sels de métaux oléosolubles de résines novolaques de phénol-formaldéhyde du type décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 672 935, 3 732 120 et 3 737 410. Comme exemple préféré d'une résine convenable, on peut citer une résine de phénol-formaldéhyde oléosoluble, modifiée au zinc, comme le sel de zinc d'une résine de p-octylphénol-formaldéhyde, ou le sel de zinc d'une résine de p-phénylphénolformaldéhyde.

La présente invention concerne aussi une matière d'enregistrement sensible à la pression qui contient une composition chromogène telle que précédemment définie.

Des compositions de revêtement et des procédés de préparation de la matière d'enregistrement sensible à la pression sont généralement bien connus des spécialistes de la technique et sont décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 627 581, 3 775 424 et 3 853 869.

On décrira à présent l'invention en se référant plus particulièrement à un certain nombre d'exemples de cette dernière dans lesquels toutes les parties sont en poids.

EXEMPLE 1

Préparation du bleu de pyridyle.

On a mélangé de l'anhydride quinoléinique (0,21 mole) et du 1-éthyl-2-méthylindole (0,33 mole) dans un ballon de réaction, à 65-70°C, pendant 3 heures. On a ensuite refroidi le mélange réactionnel et on l'a lavé par du benzène (ou du chlorobenzène) de façon à obtenir la (1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)(3-carboxypyridine-2-yl) cétone et son isomère (0,19 mole). On a agité la (1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)(3-carboxypyridine-2-yl) cétone et son isomère (ensemble 58,0 g; 0,188 mole) pendant 2 heures à 60-65°C, avec de la N,N-diéthyl-m-phénétidine (35,3 g; 0,188 mole) et de l'anhydride acétique (250 ml). On a versé le mélange réactionnel dans de l'eau (500 ml) et on a hydrolysé l'anhydride acétique par la lente addition d'hydroxyde d'ammonium à 29 % (450 ml). Après une agitation de 2 heures, on a séparé le solide ainsi obtenu par filtration et on l'a lavé à l'eau, un mélange d'eau et de méthanol à 40 % de méthanol (200 ml) et de l'éther de pétrole (P.E. 60-110°C; 50 ml). On a ensuite séché le solide

jusqu'à poids constant dans un four à 75°C de façon à obtenir un mélange (9:1) de 7-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5, 7-dihydrofuro (3,4-b) pyridine-5-one et de 5-(éthyl-2-méthylindole-3-yl)-5-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro (3,4-b) pyridine-7-one (80,5 g, 90 %, P.E.-134-137°C).

EXEMPLE 2

Préparation de compositions chromogènes.

On a préparé un certain nombre de solutions chromogènes en mélangeant les constituants qui suivent en les parties indiquées.

TABLEAU I

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
CVL	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Rouge d'Indoyle	1,1	1,1	1,1	-	-	-	1,2	1,2
N-102	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Autre matière chromogène	-	-	-	1,2(a)	1,2(b)	1,2(c)	-	-
Alkylate 215*	126,4	126,4	126,4	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0
Ethylldiphénylméthane	68,0	68,0	68,0	60,0	60,0	60,0	60,0	70,0
Dodécylphénol	10,0	4,0	-	10,0	10,0	10,0	10,0	-

* Alkyl $C_{10}-C_{15}$ benzène

(a) spiro-7-chloro-2,6-diméthyl-3-éthylaminoxanthène-9,2- (2H) naphto (1,8-bc) furanne.

(b) 3-diéthylaminobenzo(b) fluoran.

(c) 7-chloro-6-méthyl-3-diéthylamino fluoran.

TABLEAU II

	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
Bleu de pyridyle	-	0,6	1,2	1,8	2,4	-	1,2	1,2
CVL	3,4	3,4	2,8	2,2	1,6	3,4	2,8	2,8
Rouge d'Indoyle	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2
N-102	1,1	-	-	-	-	1,1	0,6	-
Alkylate 215	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	200,0
Ethylidiphénylméthane	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	-

EXEMPLE 3

Préparations de compositions chromogènes microencapsulées.

On a soumis les solutions chromogènes 1 à 16 à une microencapsulation conformément au mode opératoire décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 001 140. En bref, on a procédé comme suit :

on a émulsionné 180 parties de la solution chromogène dans un mélange de 35 parties de 10 % d'EMA 31 (copolymère d'éthylène et d'anhydride maléique possédant une

gamme de poids moléculaires de 75.000 à 90.000, vendu par la société Monsanto Chemical Co.) dans de l'eau, de 32 parties de 20 % d'EMA 1103 (copolymère d'éthylène et d'anhydride maléique possédant un gamme de poids moléculaires de 5.000 à 7.000, vendu par la société Monsanto Chemical Co.) dans de l'eau, de 133 parties d'eau, de 10 parties d'urée et d'une partie de résorcinol le pH étant ajusté à 3,5. Après l'émulsionnement, on a ajouté 29 parties de formaldéhyde à 37 % et on a introduit le mélange dans un bain-marie à 55°C, sous agitation. Après 2 heures, on a laissé la température du bain-marie s'équilibrer avec la température ambiante, tout en poursuivant l'agitation.

EXEMPLE 4

Préparation de compositions de revêtement à base de microcapsules.

On a transformé chacun des lots de microcapsules 1 à 16 en une composition de revêtement en utilisant les matières et les parties indiquées ci-dessous :

	Parties à l'état humide	Parties à l'état sec
Lots de capsules	80	40
Granules d'amidon de blé	10	10
* Penford 230, 10 %	40	4
Eau	100	-

* Liant à base d'amidon de maïs étherifié vendu par la société Penick et Ford Ltd.

EXEMPLE 5

Préparation de matières d'enregistrement CB.

On a dispersé chacune des compositions de revêtement 1 à 16, on les a appliquées sur une base en papier et on les a étalées à l'aide d'une barre à revêtement en fil rond N° 12 et on a séché le revêtement à l'aide d'un pistolet thermique.

EXEMPLE 6

Tests comparatifs d'évanescence du CB.

On a soumis chacune des matières d'enregistrement CB 1 à 16 à un test d'intensité dactylographique (TI), conformément auquel on a dactylographié un motif standard sur un ensemble de reproductions comprenant une feuille CF et une feuille CB (la feuille CF dans les tests en question étant revêtue d'une résine phénolique modifiée au zinc, telle que décrite dans les brevets des E.U.A. 3 732 120 et 3 737 410. On a ainsi produit une image d'impression colorée correspondant au motif sur la feuille CF et on a déterminé l'intensité de l'image à l'aide d'un opacimètre.

L'intensité est la mesure du développement de couleur et est le rapport de la réflectance de l'image imprimée par rapport à celle de la zone ne portant pas d'image (I/I_0) exprimé sous forme de pourcentage. Une valeur élevée indique un faible développement de couleur et une valeur faible indique un développement de couleur élevé.

On a effectué des tests d'intensité dactylographique (TI) avant l'exposition de la feuille CB à un rayonnement de lumière fluorescente et après une et deux heures d'exposition de la feuille CB à ce rayonnement. Dans tous les cas, on a procédé aux mesures d'intensité 20 minutes après la formation de l'image.

Le dispositif pour la mise en oeuvre des tests d'irradiation par de la lumière fluorescente était constitué d'une boîte à lumière contenant une batterie de 18 lampes fluorescentes lumière du jour (longueur 53,3 cm, 13 watts nominaux), montées verticalement sur des supports centraux de 2,5 cm. On a placé les feuilles CB à une distance de 2,5 à 3,8 cm des lampes.

Les résultats obtenus pour les 16 matières d'enregistrement CB sont présentés ci-dessous :

<u>Matière d'en-</u> <u>registrement</u> <u>CB N°</u>	<u>TI</u> <u>initiale</u>	<u>Changement de TI après</u> <u>exposition de revêtements CB</u>	
		<u>Exposition</u> <u>1 H</u>	<u>Exposition</u> <u>2 H</u>
1	41	- 2	- 6
2	43	- 3	- 7
3	36	-13	-34
4	41	- 6	-15
5	38	- 5	-13
6	38	- 8	-15
7	38	- 5	-10
8	35	-18	-32
9	44	-20	-33
10	41	-17	-29
11	48	-12	-24
12	41	-12	-20
13	47	-12	-19
14	35	-15	-31
15	44	-14	-24
16	46	-14	-24

La quantité d'évanescence du CB qui est acceptable dépend évidemment de la durée d'exposition à la lumière du CB. Une perte de plus d'environ 26 unités est une valeur d'une élévation inacceptable pour une exposition de 2 heures. Par conséquent, les matières d'enregistrement 1,2,4,5, 6 et 7 qui contenaient du dodécylphénol et les matières d'enregistrement 11, 12, 13, 15 et 16 qui contenaient une quantité suffisante de bleu de pyridyle ont engendré une quantité suffisamment faible d'évanescence du CB pour être acceptables. Les matières d'enregistrement 3, 8, 9 et 14 qui étaient des témoins ne contenant pas de substance ajoutée pour conférer une résistance à l'évanescence du CB et la matière d'enregistrement 10 qui possédait une quantité insuffisante de bleu de pyridyle ont toutes fait preuve d'une élévation inacceptable de l'évanescence du CB.

EXEMPLE 7

Préparation de compositions chromogènes.

On a préparé des solutions chromogènes supplémentaires en mélangeant les composants suivants en les parties indiquées ci-dessous :

Bleu de pyridyle	2,0
CVL	2,0
Rouge d'indoyl	1,2
Alkylate 215	182,0
Ethyl-diphénylméthane	6,0
Di-n-hexylcétone	6,0

En outre, chacune des solutions contenait 6,0 parties d'un des phénols suivants :

- | | |
|----|--|
| 17 | octyl phénol |
| 18 | dodécyl phénol |
| 19 | cumyl phénol |
| 20 | phénol styréné |
| 21 | 4,4-méthylène-bis(2-tertbutyl-6-méthyl phénol) |
| 22 | 2,4,6-tri-tertbutyl phénol |
| 23 | 2,6-ditertbutyl phénol. |

EXEMPLE 8

Préparation d'une composition chromogène microencapsulée.

On a microencapsulé chacune des solutions chromogènes 17 à 23 selon le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 100 103. Le procédé spécifique était le suivant :

on a émulsionné 200 parties de la solution chromogène dans un mélange de 35 parties de 10 % d'EMA 31 dans de l'eau et de 140 parties d'eau, le pH étant ajusté à 3,7.

On a ajusté un mélange de 32 parties de 20 % d'EMA 1103 dans de l'eau et de 30 parties d'eau à un pH de 4,0 et on y a ajouté 30 parties de Resimene 714 (résine de mélamine-méthylol méthylée produite par la société Monsanto Chemical Co.). On a ajouté ce mélange à l'émulsion et on a placé le mélange global dans un bain-marie à 55°C, sous agitation. Après 2 heures, on a laissé la température du bain-marie s'équilibrer avec

la température ambiante, tout en poursuivant l'agitation.

EXEMPLE 9

Préparation de matières d'enregistrement CB.

On a transformé chacun des lots de microcapsules 17 à 23 en une composition de revêtement en utilisant les matières et le procédé de l'exemple 4.

On a revêtu un papier de base de chacune des compositions de revêtement 17 à 23 de la façon décrite à l'exemple 5.

EXEMPLE 10

Tests comparatifs d'évanescence du CB.

On a soumis les matières d'enregistrement CB 17 à 23 aux mêmes tests que ceux décrits à l'exemple 6.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

<u>Matière d'en enregistrement CB N°</u>	<u>TI initiale</u>	<u>Changement de TI après exposition de revêtements CB</u>	
		<u>Exposition 1 H</u>	<u>Exposition 2 H</u>
17	41	- 2	- 7
18	42	- 4	- 7
19	42	- 5	-11
20	36	- 7	-14
21	38	-23	-34
22	39	-20	-27
23	40	- 3	-13

En utilisant les guides d'acceptabilité décrits à l'exemple 6, on voit que toutes les matières d'enregistrement 17, 18, 19, 20 et 23 étaient satisfaisantes.

Les matières d'enregistrement 21 et 22 contenaient un phénol sans position réactive et étaient manifestement insuffisantes.

EXEMPLE 11

Préparation de compositions chromogènes.

On a préparé des solutions chromogènes supplémentaires en mélangeant les composants suivants en les parties indiquées :

	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
Bleu de pyridyle	2,0	2,0	-	2,0	2,0	2,0
CVL	2,0	2,0	3,4	2,0	2,0	2,0
Rouge d'Indoyl	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2
N-102	-	-	1,1	-	-	-
Autre matière chromogène	-	1,0(d)	-	-	1,0(e)	-
Alkylate 215	200,0	200,0	130,0	190,0	180,0	180,0
Ethyldiphénylméthane	-	-	70,0	-	-	-
Dodécylphénol	-	-	-	10,0	-	10,0
Autres additifs	-	-	-	-	20,0(f)	10,0(g)

(d) 3,7-bis(diéthylamino)-10-benzoylbenzoxazine

(e) BLMB

(f) méthyl nonyl cétone

(g) méthyl myristate

EXEMPLE 12

Préparation de matières d'enregistrement CB.

On a microencapsulé chacune des solutions chromogènes 24 à 29 conformément au mode opératoire décrit à l'exemple 3.

On a transformé chacun des lots de microcapsules 24 à 29 en une composition de revêtement en utilisant les matières et le procédé décrits à l'exemple 4.

On a enduit une base en papier de chacune des compositions de revêtement 24 à 29, de la même manière que celle décrite à l'exemple 5.

EXEMPLE 13

Tests comparatifs d'évanescence du CB.

On a soumis les matières d'enregistrement CB 24 à 29 aux mêmes tests que ceux décrits à l'exemple 6.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

<u>Matière d'en- registrement CB N°</u>	<u>TI Initiale</u>	<u>Changement de TI après exposition de revêtements CB</u>	
		<u>Exposition 1 H</u>	<u>Exposition 2 H</u>
24	43	- 8	-13
25	43	- 8	-14
26	39	-13	-34
27	47	0	3
28	39	- 5	-11
29	46	- 4	- 6

Les matières d'enregistrement 24, 25 et 28 qui contenaient du bleu de pyridyle présentaient toutes une bonne résistance à l'évanescence du CB. Les matières

d'enregistrement 27 et 29 qui contenaient à la fois du bleu de pyridyle et du dodécyl phénol présentaient une excellente résistance à l'évanescence du CB. La matière d'enregistrement 26 était un témoin ne contenant pas de matière conférant de la résistance à l'évanescence du CB et cette matière n'a pas donné satisfaction.

EXEMPLE 14

Préparation de compositions chromogènes.

On a préparé un nombre final de solutions chromogènes en mélangeant les composants qui suivent en les parties indiquées ci-dessous :

	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>
Bleu de pyridyle	91,8	91,8	-
CVL	21,6	21,6	91,8
Rouge d'indoyl	27,0	27,0	14,8
N-102	16,2	16,2	29,7
2,3,4-triméthyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	3495,6	-	3509,1
Huile magnaflux	1747,8	3146,0	1754,6
Dibutyl phtalate	-	2097,4	-

EXEMPLE 15

Préparation de compositions chromogènes microencapsulées.

On a microencapsulé chacune des solutions chromogènes 30 à 32 selon un procédé similaire à celui décrit à l'exemple 8. Le procédé spécifique était le suivant :

on a émulsionné 5400 parties d'une solution chromogène dans un mélange de 1000 parties de 10 % d'EMA 31 dans de l'eau et de 5600 parties d'eau, ajusté à un pH de 3,7. On a ensuite ajusté le pH de l'émulsion à 4,0. On a ajouté un mélange de 1000 parties de 10 % d'EMA 1103 dans de l'eau à pH ajusté à 4,0, de 1000 parties d'eau et de 1000 parties de résimène 714 à l'émulsion. On a chauffé le mélange ainsi obtenu à 55°C pendant 2 heures. Après cette période, on a laissé la température du mélange s'équilibrer avec la température ambiante, tout en poursuivant l'agitation.

EXEMPLE 16

Préparation de compositions de revêtement à base de microcapsules.

On a transformé les lots de microcapsules 30 à 32 en une composition de revêtement, en utilisant les matières et les parties qui figurent ci-dessous :

	<u>Parties à sec</u>
Lot de capsules	70,40
Granules d'amidon de blé	21,10
Liant à base d'amidon de maïs éthérifié	4,25
Liant à base d'alcool poly- vinylique	4,25

On a ajouté une quantité suffisante d'eau pour produire une composition à 17,4 % de solides convenant au revêtement.

EXEMPLE 17

Préparation de matières d'enregistrement CB.

On a dispersé chacune des compositions de revêtement 30 à 32 et on en a revêtu une base en papier en utilisant un enducteur à lame d'air d'installation pilote et on a ensuite séché le tout.

EXEMPLE 18

Tests comparatifs d'évanescence du CB.

On a soumis les matières d'enregistrement CB 30 à 32 aux mêmes tests que ceux décrits à l'exemple 6.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

<u>Matière d'en- registrement CB N°</u>	<u>TI Initiale</u>	<u>Changement de TI après exposition de revêtements CB</u>	
		<u>Exposition 1 H</u>	<u>Exposition 2 H</u>
30	46	- 2	- 9
31	47	- 1	- 3
32	53	- 17	-30

En utilisant le guide d'acceptabilité décrit à l'exemple 6, on voit que les matières d'enregistrement 20 et 21, contenant du bleu de pyridyle, présentaient une excellente résistance à l'évanescence du CB, tandis que la matière témoin ne contenant pas de pyridyle, à savoir la matière d'enregistrement 32, a donné des résultats insatisfaisants.

REVENDEICATIONS

1. Composition chromogène, caractérisée en ce qu'elle comprend une substance chromogène sensiblement incolore, un solvant organique pour cette substance chromogène et du bleu de pyridyle qui est la 5-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-5-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro (3,4-b) pyridine-7-one et/ou la 7-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro (3,4-b) pyridine-5-one et ou un phénol possédant une position réactive libre.

2. Composition chromogène suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le bleu de pyridyle est la 7-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro (3,4-b) pyridine-5-one.

3. Composition chromogène suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le bleu de pyridyle est un mélange de la 5-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-5-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro (3,4-b) pyridine-7-one et de la 7-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro (3,4-6) pyridine-5-one.

4. Composition chromogène suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le phénol possède une position ortho ou para libre.

5. Composition chromogène suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le phénol est l'une des substances suivantes : dodécylphénol, p-1, 1, 3, 3-tétraméthylbutylphénol, 2, 4-di-t-butylphénol, p-cumylphénol ou le phénol styréné.

6. Composition chromogène suivant l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisée en ce que l'on utilise le phénol en une quantité qui varie de 1 à 7 % en poids.

7. Composition chromogène suivant la revendication 6, caractérisée en ce que l'on utilise de 2 à 5 % en poids du phénol.

8. Composition chromogène suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on utilise à la fois du bleu de pyridyle et un phénol possédant une position réactive libre.

9. Composition chromogène suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matière chromogène comprend le 3,3-bis(diméthylamino-phényl)-6-diméthylaminophtalide, le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)phtalide et le 2'-anilino-6'-diéthyl-amino-3'-méthylfluoran.

10. Composition chromogène suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le solvant organique est l'éthyldiphénylméthane ou le 2,2,4-triméthyl-1, 3-pentanediol di-ibutyrate.

11. Procédé de préparation d'une composition chromogène suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on mélange une substance chromogène sensiblement incolore, un solvant organique pour la substance chromogène et du bleu de pyridyle qui est la 5-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-5-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro(3,4-b)pyridine-7-one et/ou la 7-(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-7-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-5,7-dihydrofuro(3,4-b)pyridine-5-one et/ou un phénol possédant une position réactive libre.

12. Composition chromogène microencapsulée dans laquelle la composition chromogène est telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Matière d'enregistrement sensible à la pression, caractérisée en ce qu'elle contient une composition chromogène suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 12.

14. Composition chromogène, en substance telle que décrite précédemment en référence à l'un quelconque des exemples 2, 11 et 14.

15. Procédé de préparation d'une composition chromogène, en substance tel que décrit précédemment en référence à l'un quelconque des exemples 2, 7, 11 et 14.

16. Composition chromogène microencapsulée en substance telle que décrite précédemment en référence à l'un quelconque des exemples 3, 8, 12 et 15.

17. Matière d'enregistrement sensible à la pression, en substance, telle que décrite précédemment en référence à l'un quelconque des exemples 5, 9, 12, et 17.

BRUXELLES, le 23

P. Pon

Appleton Papers, Inc.

P. Pon BUREAU VANDER HAEGHEN

[Handwritten signature]