

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 877.832

Classif. Internat.: B41M/C09B

Mis en lecture le: 23 -01- 1980

Le Ministre des Affaires Économiques,

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

Vu le procès-verbal dressé le 23 juillet 1979 à 14 h. 10  
au Service de la Propriété industrielle;

## ARRÊTE :

**Article 1.** — Il est délivré à la Sté dite : KORES HOLDING ZUG AG,  
Baarerstrasse 57 à Zug, (Suisse),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Matériel d'enregistrement et son procédé  
de fabrication,

**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 23 janvier 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

L. SALPETEUR  
Directeur

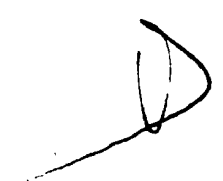
87833

1522/78

La société dite : KORES HOLDING ZUG AG  
à Zug  
(Suisse)

-----  
Matériel d'enregistrement et son procédé de fabrication  
-----

La présente invention se rapporte à un matériel d'enregistrement à base d'une réaction chimique colorée, consistant en une couche de liant contenant un acide de Lewis et appliquée sur un support, qui, au moment de l'inscription, est mise en contact avec une couche contenant le précurseur de colorant, et à son procédé de fabrication.



87832

Les matériels d'enregistrement de cette nature reposent sur une réaction chimique colorée entre un précurseur de colorant incolore ou peu coloré, qui donne, au contact avec un composant acide, un produit de transposition de coloration intense.

Le développement de matériels d'enregistrement de ce genre remonte déjà à plusieurs années. Le problème était d'une part de choisir deux composants réactifs pour obtenir par écriture des copies suffisamment intenses, sans que d'autre part une réaction colorée prématurée n'intervienne. On a tenté par diverses méthodes d'isoler un des partenaires de réaction, soit par dispersion du précurseur de colorant dissous dans le liant ou par un procédé nouvellement développé d'encapsulation de la solution de coloration.

Dans les matériels d'enregistrement du genre cité en dernier lieu on encapsule le plus souvent une solution d'un précurseur de colorant comme par exemple de la lactone de violet cristallisé, de la lactone de vert malachite, le leucodérivé benzoylé du bleu de méthylène, la lactame de rhodamine B, de la leucoauramine, du spiropyrane, du fluorane, etc, dissous dans un solvant organique, dans des microcapsules. Celles-ci, noyées dans un liant, sont placées sur le côté inférieur de la feuille dite supérieure. Celle-ci est mise en contact avec une feuille dite inférieure dont le côté supérieur est enduit d'une couche d'un composant acide comme une argile acide ou des composés phénoliques.

07800

Lors de l'écriture on détruit par l'emploi d'une pression la paroi de la capsule et il se produit une adsorption sur les particules d'argile acide, suite à quoi se fait la transposition en composé coloré.

Ces derniers temps on a aussi tenté d'encapsuler le composé acide, soit sous une forme dissoute ou de substance sèche et on n'a fait que noyer le précurseur de colorant dans le liant, celui-ci ayant ou bien été dissous dans un solvant organique et dispersé dans le liant ou se présentant sous une forme solide. Dans tous les cas on arrivait toutefois à ce que la réaction colorée se produise en solution, but dans lequel aussi le solvant était toujours ajouté isolément, soit encapsulé ou dispersé. La dissolution ne se produisait que simultanément avec la réaction colorée.

Parallèlement à ceci on a mis sur le marché un matériel d'enregistrement dans lequel on pouvait renoncer à la présence d'un solvant organique quand on choisit comme composant acide un chlorure d'un métal de masse atomique 50 à 66. Par la réaction des composants à l'état non dissous on obtient des copies notablement plus stables à la lumière et plus stables au vieillissement que dans les matériels d'enregistrement introduits antérieurement; en plus il était possible de les employer sous les tropiques.

Les chlorures métalliques sont comme on le sait des sels qui sont enveloppés dans un mélange de substances polaires d'où, lors du contact avec le précur-

seur de colorant, il ne se produit pas une réaction colorée spontanée parce que par exemple l'eau de cristallisation dont le chlorure métallique est enveloppé doit être chassée du précurseur de colorant.

L'objectif est donc pour la présente invention de créer une voie pour augmenter la vitesse de réaction entre l'acide de Lewis et le précurseur de colorant.

La présente invention montre en effet une voie pour mettre en liberté l'acide de Lewis en vue de l'attaque sur le précurseur de colorant.

Conformément à l'invention, on disperse comme acide de Lewis un chlorure d'un métal de masse atomique 50 à 66 conjointement avec une substance tensioactive dans le liant.

En tant que chlorure d'un métal on utilise de préférence du chlorure de zinc.

Pour intensifier davantage la coloration, la couche de liant peut supplémentairement contenir de l'urée ou de ses dérivés qui donnent avec le chlorure métallique un composé complexe, comme par exemple la thiourée, la N-phénylthiourée, etc. Il est toutefois possible aussi d'incorporer l'urée ou ses dérivés dans la couche contenant le précurseur de colorant.

On ajoute aussi les agents de protection de vieillissement, agents de protection des UV, plastifiants, charges, pigments etc, habituels.

Comme liant on choisit des cires comme

la cire de polyéthylène ayant un point de fusion de 90 à 120°C, de la cire de paraffine, des cires naturelles, la cire de Carnauba, la cire dure, l'ozokérite, etc.

Pour la présente invention est importante l'addition de l'agent tensioactif. On entend par là des substances qui abaissent la tension superficielle et augmentent ainsi la mouillabilité. Elle a pour conséquence que les composants réactionnels lors de l'écriture sont en contact mutuel le plus étroit possible.

Comme agents tensioactifs conviennent les surfactifs anioactifs comme par exemple les savons alcoylés ou alcarylés, les alcoyl- ou alcarylcarboxylates, les alcoyl ou alcoylarylsulfonates, les alcoyl- ou alcoyl-aryl-sulfates, etc.

Dans la fabrication du matériel d'enregistrement conforme à l'invention on opère en sorte de dissoudre ensemble le chlorure métallique avec une substance tensioactive dans de l'eau. On incorpore par dispersion la solution dans une masse fondue des liants et l'on applique le mélange à l'état fondu sur un support quelconque. On laisse la masse enduite se solidifier, après quoi on utilise la feuille d'enregistrement en combinaison avec le précurseur de colorant, pour obtenir des copies de coloration intense.

Le précurseur de colorant peut être appliqué sur le même support et dans ce cas on parle d'un système à une seule feuille; ou bien l'invention est applicable à des systèmes à deux feuilles et dans ce cas

on applique le précurseur de colorant séparément sur un support. Au contact des deux couches apparaît l'image colorée.

On se propose maintenant d'illustrer davantage la présente invention à l'aide de quelques exemples de mise en oeuvre.

#### Exemple 1

On prépare un mélange de composition suivante :

chlorure de zinc	19 parties en poids
Teepol(alcoyl-sulfonate secondaire supérieur	9 parties en poids
eau	9 parties en poids

et l'on disperse la solution dans une masse fondue de cire de polyéthylène ayant un point de fusion de 90 à 110°C. Ensuite, on applique la masse de couchage à partir de la masse fondue sur un support en papier en une quantité de 4g/m<sup>2</sup>.

On obtient ainsi une feuille d'enregistrement que l'on peut munir d'une couche de liant et de précurseur de colorant ou bien que l'on combine avec une deuxième feuille qui est enduite avec la couche de liant contenant le précurseur de colorant.

#### Exemple 2 à 5

Ci-après on indique des masses de couchage qui ont été préparées de la manière décrite à l'exemple 1 :

V

SECRET

2. Chlorure de manganèse (II)	18 parties en poids		
savon alcoylarylé	8	"	"
cire de polyéthylène	17	"	"
urée	4	"	"
3. Chlorure de zinc	19	"	"
alcoylaryl-sulfonate	10	"	"
thiourée	6	"	"
cire de paraffine	51	"	"
4. Chlorure de fer (III)	20	"	"
alcoyl-carboxylate	11	"	"
N-phényl-thiourée	7	"	"
ozokérite	45	"	"
5. Chlorure de chrome (III)	10	"	"
alcoyl-sulfate	9	"	"
diphényl-thiourée	6	"	"
ozokérite	20	"	"
cire de paraffine	30	"	"

Ordinairement on ajoute encore des agents contre le vieillissement, comme par exemple 2,4-dihydroxybenzophénone (Uvinole), 2,2-dihydroxy-4,4-diméthoxybenzophénone et/ou 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone, des agents de protection des UV comme par exemple des antioxydants phénoliques, du 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)-propionate d'octadécyle, des agents de protection contre l'oxydation comme par exemple le produit de réaction d'une amide d'acide et d'un alcool à base d'acétylène (Sepacorr) ou des cires KW, des plastifiants comme par exemple



le N-alcoyltriméthylène-diamino-oléate (Duomeen) ou l'acide dinaphtylméthane-disulfonique, des matières de charge et des pigments.

Par la présente invention on a obtenu une feuille d'enregistrement qui donne, en renonçant à un solvant organique, des copies stables ayant une image écrite qui apparait aussitôt avec intensité.

#### REVENDEICATIONS

1. Matériel d'enregistrement à base d'une réaction chimique colorée , consistant en une couche de liant appliquée sur un support et contenant un acide de Lewis, qui, lors de l'écriture, est mise en contact avec une couche contenant le précurseur de colorant, caractérisé en ce qu'en tant qu'acide de Lewis on disperse un chlorure d'un métal de masse atomique 50 à 66 conjointement avec une substance tensioactive dans le liant.

2. Matériel d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est un surfactif anioactif choisi par exemple parmi des savons alcoylés ou alcoylarylés, des alcoyl- ou alcoylaryl, des alcoyl- ou alcoylaryl-sulfonates, des alcoyl ou alcoylarylsufates, etc.

3. Matériel d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le chlorure d'un métal est de préférence un chlorure de zinc.

4. Matériel d'enregistrement selon l'une

quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le liant est une cire naturelle, de la cire de Car-nauba, une cire dure, de l'ozokérite, une cire de poly-éthylène, une cire de paraffine, une cire oxid, etc.

5. Matériel d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le chlorure métallique est dispersé dans le liant conjointement avec de l'urée ou ses dérivés qui donnent avec le chlorure métallique un composé complexe, comme par exemple de la thiourée, de la N-phényl-thiourée, de la diphényl-thiourée, etc.

6. Matériel d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la dispersion contient supplémentaiement des agents contre le vieillissement, des agents de protection des UV, des agents de protection contre l'oxydation, des plastifiants, des matières de charges, des pigments, etc.

7. Procédé de fabrication de matériels d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dissout dans de l'eau un chlorure d'un métal de masse atomique comprise entre 50 et 66 conjointement avec une substance tensioactive et l'on disperse la solution dans une masse fondue d'un liant, on applique le mélange sur un support et on le laisse ensuite se solidifier.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on ajoute en tant que substance ten-

0700

sioactive un surfactif anioactif choisi par exemple parmi des savons alcoylés ou alcoylarylés, des alcoyl- ou alcoylaryl-carboxylates, des alcoyl- ou alcoylarylsulfonates, des alcoyl- ou alcoylaryl-sulfates, etc.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'on utilise comme chlorure métallique du chlorure de zinc.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on disperse la solution aqueuse dans un liant en cire naturelle, cire de Carnauba, cire dure, ozokérite, cire de polyéthylène, cire de paraffine, cire oxid, etc.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution aqueuse, de l'urée ou ses dérivés, comme par exemple de la thiourée, de la N-phényl-thiourée, de la diphényl-thiourée, etc.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution aqueuse des agents contre le vieillissement, des agents de protection des UV, des agents de protection de l'oxydation, des plastifiants, des matières de charge, des pigments, etc.

Bruxelles, le

**23 JUL 1979**

P.PON. : KORES HOLDING ZUG AG

P.PON. : Cabinet BEDE, R. van Schoonbeek

