RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 504 290**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 81 07895**

(54) **Procédé et milieux électrosensibles pour l'enregistrement de signaux et images.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **G 03 G 17/02, 7/00.**

(22) Date de dépôt ..... 21 avril 1981.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 42 du 22-10-1982.

(71) Déposant : Société dite : HOPKINSON ASSOCIATES INC., société organisée selon les lois de l'Etat de Delaware (EUA), résidant aux EUA.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bugnion Associés,
116, bd Haussmann, 75008 Paris.

PROCEDE ET MILIEUX ELECTROSENSIBLES POUR L'ENREGISTREMENT DE SIGNAUX ET IMAGES.

La présente invention concerne de nouveaux produits et procédés pour l'enregistrement sans impact de signaux et images et trouve son domaine d'application notamment dans l'impression de signaux alphanumériques et graphiques provenant d'ordinateurs, appareils de mesure, etc. , dans l'enregistrement et la reproduction d'images et informations telles que représentées sur des dispositifs d'affichage, dans la transmission à distance de documents et images par fac-similé et télécopie, etc.

On connaît de nombreux procédés d'enregistrement sans impact : photographique, électrostatique, thermique, à laser, par étincelage, électrolytique, etc., qui utilisent des processus physiques et chimiques très différents pour produire des marques visibles sur un support d'enregistrement.

Parmi ces procédés, ceux qui utilisent le passage du courant électrique à travers le milieu enregistreur pour produire les marques présentent un intérêt tout particulier: ils sont en effet parmi ceux qui s'adaptent le plus directement et le plus aisément à l'électronique de traitement de l'information et qui peuvent utiliser les têtes d'inscription ou d'impression les plus simples : un ou plusieurs styles conducteurs; ils présentent donc de nombreux avantages du point de vue de la simplicité, du coût, de l'encombrement et de la fiabilité du dispositif enregistreur.

Parmi ces procédés utilisant le passage du courant électrique à travers le milieu enregistreur, on peut distinguer deux types principaux :

1°) Procédés indirects ou à développement, dans lesquels le passage du courant ne sert qu'à créer une image latente ou de faible densité optique qui doit ultérieurement

être révélée ou développée par un processus thermique, chimique ou physique.

De tels procédés à développement thermique sont décrits par exemple dans le brevet français 2 280 517, dans le brevet britannique 1 275 929 et dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 4 155 760 et 4 155 761. Dans le premier, une électrode inscriptrice portée à une tension de plusieurs kilovolts sert à créer une image latente dans une couche sensible déposée sur une couche conductrice, couche sensible comprenant un composé métallique réductible, tel qu'un sel d'argent, de nickel ou de cuivre d'un acide organique, ainsi qu'un agent réducteur; l'image visible est ensuite développée par chauffage uniforme à une température comprise entre 80°C et 250°C, chauffage qui permet la réduction du composé métallique par l'agent réducteur autour des noyaux constituant l'image latente. Dans le second brevet, le composé métallique générateur d'image latente peut être confondu avec le composé métallique générateur d'image visible (composé de nikel, cobalt, zinc, chrome, étain ou cuivre) ou distinct de lui (composé d'aluminium, manganèse, platine, palladium ou or). Dans les troisième et quatrième brevets, un complexe de coordination du tellure (II) réductible sert à produire l'image latente et ensuite l'image visible. Avec de tels procédés, la production d'une image visible oblige donc à associer au dispositif d'inscription un dispositif de chauffage du milieu d'enregistrement, ce qui conduit à un dispositif complexe, coûteux, encombrant et consommateur d'énergie; en outre, en l'absence d'une opération supplémentaire d'inactivation ou destruction de l'agent réducteur, il se produit à la longue une coloration du fond qui peut affecter inacceptablement le contraste dans la plupart des cas où l'image finale n'est pas argentique, il est également nécessaire de protéger l'image vis-à-vis de l'action oxydante de l'air, par exemple en la recouvrant d'une couche de résine synthétique.

Un procédé indirect à développement chimique est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 425 916 où on forme une image latente, comme dans les cas précédents, à partir de composés métalliques divers, mais où le développement de l'image visible se fait par réduction chimique à l'état humide d'un sel d'argent; cette image visible doit être stabilisée par lavage et fixage comme dans les procédés photographiques usuels; les inconvénients et la complexité de l'installation entraînés par ces différents traitements à l'état humide sont considérables,et l'emploi d'un milieu enregistreur à sels d'argent est très coûteux.

Une autre classe de procédés indirects décrits dans de très nombreux brevets est caractérisée par le dépôt, à l'aide d'électrodes inscriptrices, de charges électriques selon la configuration de l'image sur un support enregistreur dont la surface est revêtue d'une couche isolante; l'image latente ainsi formée est ensuite développée en image visible par attraction électrostatique de particules d'une poudre colorée, le "toner", puis les particules attirées sont fixées au support, par exemple par chauffage et fusion d'une résine adhésive contenue dans les particules du "toner". Ces procédés, adaptés des procédés xérographiques de photocopie, comprennent une suite complexe d'opérations pour obtenir l'image finale, et nécessitent un dispositif volumineux, comprenant de nombreux organes mécaniques et très coûteux : ce coût est en outre notablement accru par celui, très élevé, de l'électronique de commande et de balayage des électrodes, dû à ce que le dépôt des charges exige de très hautes tensions.

2°) Procédés directs, dans lesquels l'image obtenue par le passage du courant électrique est immédiatement visible sans qu'il soit besoin d'aucune opération de développement.

Ces procédés nécessitent des dispositifs d'enregistrement remarquablement plus simples que les procédés indirects, moins coûteux et se prêtant de surcroît à une

miniaturisation permettant des applications additionnelles.

Une première classe de tels procédés est constituée par les procédés dits à étincelage (dits encore électrothermiques, ou encore, bien que ce terme ne s'applique pas qu'à cette classe, électrosensibles.) Dans une première catégorie, le milieu sensible comprend une couche conductrice noire recouverte de pigments blanchâtres qui se volatilisent localement sous l'action d'une étincelle éclatant entre un style inscripteur et la base noire, découvrant celle-ci; le procédé présente l'inconvénient de produire un bruit, des fumées, une odeur et des interférences radioélectriques gênantes à divers titres pour l'environnement; en outre, la marque présente des limites floues, ce qui interdit d'accéder à une haute résolution, et le papier,qui est grisâtre et opaque , ne ressemble pas à du papier ordinaire. Dans une seconde catégorie, le papier support comprend une couche noire non conductrice recouverte d'une couche mince conductrice d'aluminium qui se volatilise localement sous l'action de l'étincelle; la résolution est meilleure que dans le cas précédent, mais le contraste est très pénalisé par l'aspect métallique brillant de la surface qui rend assez inconfortable l'observation des documents.

Une autre classe de procédés directs est constituée par les procédés électrochimiques (dits encore électrolytiques, électrochromiques, etc.) où le passage du courant provoque une réaction électrochimique et/ou chimique génératrice d'un produit coloré.

Les procédés électrochimiques présentent sur les procédés par étincelage l'avantage de ne nécessiter en général qu'une tension assez faible, de n'entraîner ni bruit, ni fumées, ni interférences radioélectriques.

Une première famille importante est constituée par les procédés électrochimiques qui utilisent comme milieu

enregistreur un papier imprégné d'une solution électrolytique, maintenue humide jusqu'à l'emploi ou réhumidifié au moment de l'emploi et placé entre une électrode inscriptrice et une contre-électrode. De très nombreux mécanismes électrochimiques peuvent être utilisés :

1) oxydation anodique de l'électrode inscriptrice et réaction des ions formés avec une substance chromogène présente dans l'électrolyte; par exemple, oxydation anodique d'une électrode d'argent et réduction en métal des ions Ag^+ par un réducteur tel que le pyrogallol ou l'acide ascorbique, ou oxydation anodique d'une électrode de fer ou de cuivre et formation d'une laque colorée par réaction des ions avec le pyrocatéchol;

2) réduction cathodique ou oxydation anodique d'une espèce dissoute, par exemple oxydation d'un indicateur redox coloré tel que la leucorosaniline, ou oxydation d'iodure en iode formant avec de l'amidon présent le complexe bleu bien connu;

3) changement de pH au voisinage de l'électrode inscriptrice, déclenchant une réaction formatrice de couleur entre des composés incolores, par exemple une réaction de couplage entre un composé diazo et le phénol.

Cette famille de procédés n'a qu'un domaine très spécifique d'applications. En effet, outre la nécessité de conserver le papier humide dans une enveloppe hermétique ou de le réhumidifier, puis de le sécher après enregistrement, la résolution de l'image est très faible: la réaction colorée se développe en définitive entre ou sous l'influence d'espèces dissoutes qui diffusent, ce qui crée une marque qui tend à s'étaler ("bleeding"); de plus, dans de nombreux cas, la marque, qui n'est que très rarement noire, finit à la longue par s'affaiblir ou le fond finit par se colorer; enfin, beaucoup parmi les constituants utilisés sont irritants ou

même toxiques et/ou présentent une odeur désagréable.

On a cherché à remédier à certains des inconvénients précédents, notamment la faible résolution et la nécessité d'humidifier le milieu enregistreur, dans une autre classe de procédés électrochimiques auxquels on réserve souvent plus spécialement le nom d'électrochromiques. Ici, la couche électrosensible contient un composé insoluble, de préférence incolore, blanc ou peu coloré, généralement métallique, appelé souvent composé ou matériau électrochrome, qui est porté, par oxydation anodique ou, plus féquemment, par réduction cathodique, à un état de valence différent, généralement l'état métallique, dans lequel il est à la fois coloré et également insoluble, constituant ainsi une marque visible qui ne peut s'étaler par diffusion. Le changement d'état se fait à l'intérieur de chaque grain de solide ou cristallite lorsqu'il est porté au potentiel anodique ou cathodique convenable. Le milieu enregistreur est généralement formé d'une couche sensible constituée par le solide électrochrome dispersé sous forme de particules dans un liant, couche déposée sur un substrat recouvert d'une couche conductrice (aluminium, SnO_2, couche carbonée, etc.) qui permet de compenser la faible conductivité ionique de la couche sensible, due elle-même à la faible conductivité ionique de la plupart des matériaux électrochromes, et sert de contre-électrode tandis qu'une électrode inscriptrice, souvent en forme de style, se déplace sur la surface libre de la couche sensible. Différentes variantes de ce procédé sont décrites par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 238 547 et 4 199 413 et dans les brevets français 2 341 884, 2 398 331 et 2 435 100 qui citent de très nombreux solides électrochromes le plus souvent réductibles en métal libre : ZnO, PbO, $PbCl_2$, $PbCO_3$ basique, SnO_2, $Sn(OH)_2$, Sn (II) oxychlorure, Ni_2O_3, NiO, CdO, Bi_2O_3, CeO, V_2O_5, Sb_2S_5, H_2MO_4, MoO_3, WO_3, $ZnTiO_4$, AgO, Ag_2O, etc. Mais certains de ces composés réagissent difficilement; beaucoup sont colorés et/ou donnent une marque qui n'est pas noire: par exem-

ple MoO_3 est jaune et donne une marque bleue; $Sn(OH)_2$ et Sn (II) oxychlorure sont jaunes et donnent une marque brun-noir dont le contraste ne se conserve que si on traite le milieu avec EDTA ou NH_3 après enregistrement . L'aspect de papier ordinaire du milieu enregistreur, déjà affecté par la présense de la couche conductrice opaque, peut donc être encore compromis par la coloration du fond. Il faut aussi noter qu'à l'exception des composés de l'argent coûteux, la plupart des composés électrochromes donnent une marque qui se réoxyde progressivement à l'air; l'association de particules de plusieurs composés électrochromes différents ne peut donner par réduction qu'une juxtaposition de particules de métaux et non un alliage qui pourrait présenter une résistance à la corrosion supérieure à celle de ses constituants.

Un procédé électrochromique particulier qui nécessite aussi un substrat recouvert d'une couche électroniquement conductrice consiste à utiliser comme matériau électrochrome une solution d'un sel métallique qui est réduit et déposé à l'état de métal sur la cathode fixe formée par la couche conductrice : dans le brevet des Etats=Unis d'Amérique 3 010 883, l'électrolyte, qui contient $CuSO_4$, $AgNO_3$ ou $NiCl_2$, doit être appliqué, sous forme de solution libre ou d'une pellicule gélatinisée, juste au moment de l'enregistrement et retiré juste après; il peut aussi être solidifié par du polyéthylène glycol et déposé sur la cathode, mais doit alors être réhumidifié ou fondu au moment de l'enregistrement. En plus des inconvénients entraînés par l'existence de la couche conductrice et par l'aspect brillant particulier des marques métalliques déposées, l'enregistrement lui-même est une opération complexe.

La présente invention concerne un nouveau procédé électrochimique et de nouveaux matériaux pour l'enregistre-

ment électrique de signaux visibles évitant les inconvénients des procédés et matériaux de l'art antérieur rappelés ci-dessus, et notamment ceux des procédés électrochimiques, électrochromiques et assimilés.

Plus spécifiquement, un premier objet de l'invention est un procédé d'enregistrement de signaux et images permettant d'enregistrer de façon directement visible une image stable permanente à grande résolution et contraste élevé par passage d'un courant électrique selon une configuration d'image entre au moins une électrode inscriptrice et un milieu enregistreur relié par ailleurs électriquement à au moins une seconde électrode ou contre-électrode, sans nécessiter aucune opération séparée additionnelle de développement ou de fixation, et sans donner lieu à la formation d'étincelles, fumées ou odeurs.

Un autre objet de l'invention est un matériau électrochrome de haute conductivité ionique, de texture continue donc non granulaire et de c o n s i s t a n c e solide, susceptible d'être étendu en forme de couche ou pellicule continue sur un support, et capable, par contact de sa surface libre avec une électrode fixe ou mobile portée à un potentiel négatif, de développer aux points de contact, par réduction cathodique d'ions métalliques présents, des marques métalliques noires, de haute densité optique, à bords nettement délimités, directement visibles et stables sans donner lieu à la formation d'étincelles, fumées ou odeurs.

Un autre objet de l'invention est un milieu enregistreur présentant en permanence, dans un très large intervalle d'humidités atmosphériques, l'électrosensibilité necessaire à l'enregistrement de marques directement visibles, sans qu'il soit besoin d'aucune opération d'activation ou de sensibilisation préalablement à l'enregistrement.

Un autre objet de l'invention est un milieu électrosensible de façon permanente susceptible de présenter l'aspect de surface, le toucher, la couleur, l'opacité ou la transparence propres au substrat utilisé, de façon à conserver l'aspect naturel de ce substrat ou une caractéristique physique utile de ce dernier ; en particulier, en cas d'emploi comme substrat d'une feuille de papier de cellulose ordinaire, susceptible de présenter l'aspect de surface, la translucidité partielle, la couleur blanche et le toucher naturels d'une telle feuille ; en particulier encore, en cas d'emploi d'un substrat transparent, susceptible de conserver cette transparence de façon à permettre la vision et la projection par transmission des images enregistrées.

Un autre objet de la présente invention est un milieu enregistreur produisant des images dont le fond et les marques sont insensibles à la lumière, la chaleur et l'humidité.

Un autre objet de l'invention est un milieu enregistreur bon marché et ne comprenant aucun constituant toxique ou nuisible vis-à-vis de l'environnement, fabriqué notamment par enduction ou imprégnation, suivie de séchage, d'un substrat, notamment en forme de feuille, avec une composition fluide peu coûteuse et facile à fabriquer.

Un autre objet de l'invention est un procédé d'enregistrement électrique utilisant une ou plusieurs électrodes inscriptrices, notamment en forme de styles.

Ces objets et d'autres seront mieux compris par la description de l'invention.

Selon l'invention on a d'abord découvert avec surprise qu'en étendant sur un support et en séchant partiellement jusqu'à obtenir une consistance de type gélifié ou solidifié une solution aqueuse contenant comme constituants dissous uniques ou principaux :

1°) Un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simples ou complexes, et :

2°) au moins une résine polymère hydrosoluble filmogène préférentiellement dans la proportion de 1 partie en poids de résine pour 0,5 à 50 parties de sels anhydres, la couche ou pellicule ainsi obtenue présentait des propriétés d'électrosensibilité d'un type inattendu et nouveau : Alors qu'il est connu que la réduction cathodique d'un ion métallique ou d'un mélange d'ions métalliques dissous dans une solution électrolytique aqueuse, même gélifiée ou rigidifiée, produit un dépôt métallique qui électrocristallise sur la surface de la cathode à laquelle il adhère généralement, on a trouvé qu'en appliquant un potentiel négatif à une électrode placée au contact de la surface libre de la couche susdite, on obtenait, par réduction cathodique des ions métalliques présents dans la couche, l'électrocristallisation du métal ou alliage métallique au sein même de la couche dont il fait alors partie intégrante, sans adhérence à cette électrode fonctionnant comme cathode. La marque métallique obtenue, qui n'est pas un dépôt de type habituel formé sur la cathode qui serait plus adhérent à la couche qu'à la cathode, mais bien une structure qui se développe dans la texture même de la couche à partir de la zone de contact avec l'électrode, présente généralement un aspect proche de celui d'un "noir" de métal : sombre, mat et amorphe, très différent de celui d'un dépôt métallique classique : clair, brillant et cristallin. Lorsque la quantité d'électricité passant par unité de surface de la couche reste suffisamment petite, la taille de la marque se limite à celle de l'aire de contact, ce qui autorise des résolutions remarquablement élevées qui ne semblent limitées que par la section à laquelle on peut abaisser l'extrémité de la cathode ; lorsque la quantité d'électricité passant par unité de surface s'accroît, la marque s'élargit au-delà de l'aire de contact entre cathode et couche, ce qui confirme d'ailleurs clairement qu'il s'agit bien d'une électrocristallisation à l'intérieur même de la texture de la couche.

Ce mode nouveau d'électrocristallisation s'obtient avec la plupart des métaux cathodiquement déposables à partir

d'une solution aqueuse de leurs ions simples ou complexes : zinc, cadmium, plomb, argent, cuivre, fer, cobalt, nickel, étain, indium, platine, palladium, or, bismuth, antimoine, tellure, manganèse, thallium, sélénium, gallium, arsenic, mercure, chrome, etc. associés à un grand nombre de résines polymères filmogènes hydrosolubles. La structure cristalline réelle du dépôt métallique développé au sein de la couche gélifiée ou solidifiée, qui paraît imbriqué dans le réseau de la résine polymère, n'a pas encore été identifiée ; il semble cependant qu'il s'agisse d'un état hautement divisé eu égard notamment à l'aspect et à la densité optique. Bien que plusieurs hypothèses puissent être proposées, comme celle d'une croissance multidendritique le long des chaînes moléculaires de la résine, le mécanisme du processus d'électrocristallisation n'est pas encore clairement compris, ni toutes les conditions dans lesquelles il se manifeste complètement déterminées ; cependant, on a observé qu'il s'obtient en général lorsque les sels de métaux électrodéposables et les résines polymères sont dans les rapports indiqués, les constituants primitivement hydrosolubles uniques ou substantiellement principaux de la couche solidifiée. En revanche, sa formation est inhibée et remplacée par un dépôt sur la cathode et/ou un dégagement d'hydrogène lorsque la couche contient une proportion notable de cations de métaux non déposables à partir d'une solution aqueuse : alcalins, alcalino-terreux, etc. ; elle est au contraire facilitée par la présence d'ions ammonium.

On a donc trouvé selon l'invention qu'on pouvait en plaçant à la surface de la couche gélifiée ou solidifiée, au moins une électrode portée à un potentiel négatif, la couche étant par ailleurs reliée à une autre électrode portée à un potentiel positif de façon à ce que le courant circule entre les deux électrodes en passant par la couche, produire directement une image métallique visible au contact

de la première électrode. La couche solidifiée se comporte donc globalement comme un matériau électrochrome solide et présente des analogies avec les solides électrochromes de l'art antérieur : changement de valence, accompagné d'un changement de coloration à l'intérieur même du matériau, sans diffusion ou dilution possibles de la marque colorée une fois le courant interrompu ; mais elle présente également des différences : conductivité ionique propre considérablement plus élevée due à sa nature de solution électrolytique aqueuse conférant au matériau électrochrome la caractéristique additionnelle d'être en même temps un matériau électroconducteur ; structure continue c'est-à-dire non granulaire autorisant une plus grande résolution ; possibilité de lui donner toutes formes étendues appropriées, notamment une forme de pellicule, dans cette structure continue ; possibilité d'utiliser un unique ion métallique réductible en métal, mais aussi d'associer des ions de métaux différents pour obtenir des propriétés combinées ou nouvelles de la couche et des marques.

Une couche électrochrome selon l'invention comportant les ions d'un unique métal électrodéposable présente un aspect de la couche et des marques ainsi que des propriétés et des limitations éventuelles d'emploi spécifiques du métal utilisé. En associant dans la couche électrochrome les ions de plusieurs métaux différents, on peut obtenir par réduction cathodique un alliage pouvant présenter un aspect et/ou des caractéristiques combinant ceux des métaux obtenus individuellement, mais pouvant aussi présenter un aspect et/ou des caractéristiques complètement nouveaux, en particulier du point de vue de la résistance à la corrosion ; on peut donc ainsi développer des couches électrochromes présentant un ensemble de propriétés remarquables qu'il est difficile d'atteindre simultanément avec un métal unique.

Selon l'invention, on a enfin trouvé que si le sel métallique hydrosoluble ou le mélange hydrosoluble de sels

métalliques est de surcroît hygroscopique et préférentiellement déliquescent en présence d'humidité atmosphérique, le matériau électrochrome conserve en permanence, dans une gamme d'épaisseurs de la couche séchée allant de quelques microns à plusieurs dizaines de microns, et jusqu'à des humidités atmosphériques très basses, une conductivité électrique suffisante pour qu'il ne soit pas nécessaire d'interposer entre la couche électrochrome et le substrat une couche conductrice additionnelle, telle que, par exemple, une couche d'aluminium ou une couche carbonée dont la présence pourrait être nuisible : la conductivité de la couche électrochrome est en effet suffisante pour qu'en plaçant l'anode au contact de la couche électrochrome à une distance raisonnable de la cathode, on puisse faire circuler un courant électrique d'intensité convenable pour une vitesse normale d'enregistrement, avec une tension comprise dans une gamme allant d'environ 2 volts à plusieurs dizaines de volts.

Un matériau électrochrome constitué avec un sel ou mélange de sels hygroscopiques et préférentiellement déliquescent présente donc une électroconductivité permanente élevée.

Cette conductivité élevée permanente, qui se traduit donc par une électrosensibilité permanente du milieu enregistreur, est due à ce qu'avec des sels hygroscopiques, la couche électrochrome, bien qu'elle ait l'aspect d'une couche sèche, conserve une certaine quantité d'eau en équilibre avec l'humidité atmosphérique. Cette eau interne, dans laquelle les sels métalliques se trouvent dissous en concentration très élevée, assure à la couche électrochrome une conductivité ionique notable qui varie avec l'humidité atmosphérique mais reste élevée jusqu'à une valeur basse de cette dernière ; cette limite inférieure, qui dépend du degré d'hygroscopicité ou déliquescence de la combinaison de sels choisie , se situe en général dans la gamme de 10% à 30%.

La solution aqueuse formatrice de la couche électrochrome peut aussi contenir, en plus des résines polymères

hydrosolubles et sels hydrosolubles de métaux cathodiquement déposables, plusieurs additifs dissous ou dispersés destinés à améliorer ou modifier descaractéristiques telles que propriétés mécaniques, toucher superficiel, brillant ou matité, couleur, conductivité, etc., de la couche électrochrome, et à faciliter la préparation, la conservation et l'aptitude à l'enduction de la solution formatrice : acides, pigments, agents de réticulation, agents complexants, agents mouillants, etc. Certains de ces additifs se retrouvent inchangés dans la couche électrochrome séchée, d'autres réagissent, par exemple avec la résine polymère, pendant ou après le séchage, d'autres encore se trouvent partiellement ou substantiellement éliminés au cours du séchage.

Un matériau électrochrome selon l'invention est donc un matériau de consistance solide constitué par un mélange d'au moins :

a) un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simples ou complexes,

b) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble, préférentiellement dans la proportion de 1 partie en poids pour 0,5 à 50 parties de sels anhydres, et :

c) de l'eau.

Le matériau peut comprendre en outre, de façon non limitative :

d) un ou plusieurs pigments dispersés dans le matériau,

e) un agent de réticulation de la résine ayant interagi avec celle-ci,

f) d'autres constituants hydrosolubles introduits pour améliorer la stabilité du matériau et/ou d'une composition formatrice du matériau, la qualité de la marque, la conductivité et d'autres qualités du matériau et des marques, tel que par exemple des sels d'ammonium, des complexants et des acides ,

g) des résidus éventuels d'agents de préparation ou d'application propres à un mode particulier de fabrication du matériau électrochrome, tels que des agents mouillants.

Selon une variante de réalisation du matériau électrochrome précédent, celui-ci peut être divisé en au moins deux matériaux superposés ou imbriqués contenant chacun un pourcentage différent de chaque constituant de l'ensemble.

On peut également constituer un matériau électrochrome composite selon l'invention par superposition ou imbrication d'au moins deux matériaux électrochromes différents.

Par consistance solide on entend la consistance d'un matériau présentant, en l'absence de contraintes extérieures appliquées , l'aspect d'un solide. La consistance solide inclut de manière non restrictive la consistance d'un gel ou milieu gélifié, la consistance d'un milieu pâteux de très haute viscosité, la consistance d'un fluide thixotrope à l'état de repos, la consistance d'une pellicule de polymère plastifié, etc.

Par filmogène, on entend par définition l'aptitude à former un feuil dans le système du mélange existant, qui comprend aussi les autres constituants du mélange.

Par primitivement hydrosoluble, on entend hydrosoluble au moins avant incorporation dans le matériau électrochrome ou dans une composition formatrice de matériau électrochrome. En revanche, une fois le matériau électrochrome constitué, l'hydrosolubilité primitive de la résine peut être perdue partiellement ou totalement, réversiblement ou irréversiblement, par exemple à la suite d'une réticulation par un agent réticulant.

Un milieu d'enregistrement de signaux et images selon l'invention comporte donc au moins un substrat et une couche de matériau électrochrome susceptible de développer par réduction cathodique des marques métalliques faisant partie intégrante de la couche. Selon la nature et la texture du substrat, la couche électrochrome est déposée sur sa surface ou l'imprègne partiellement ou totalement. Pour l'enregistrement d'images, au moins une électrode inscriptrice est placée au contact de la surface libre de la couche électrochrome dont une autre

région est reliée à au moins une contre-électrode, soit par contact direct, soit par l'intermédiaire d'un ou plusieurs conducteurs ioniques ; l'électrode inscriptrice est portée à un potentiel négatif par rapport à la contre-électrode de façon à ce qu'un courant variable selon une configuration d'image circule entre les deux électrodes en passant par la couche électrochrome. Par surface libre, on entend une surface du matériau accessible au contact direct d'une électrode.

La présente invention peut être mise en oeuvre de nombreuses manières. Un ensemble de propriétés particulièrement remarquables du point de vue de l'emploi comme milieu enregistreur est obtenu avec un mode préféré de mise en oeuvre de l'invention dans lequel le matériau électrochrome est constitué par un mélange d'au moins :

1°) un mélange hydrosoluble de sels de :

a) Zinc (II), dans la proportion de 0 à 3 parties en poids de métal, et préférentiellement de 1 à 2 parties, et

b) Nickel (II), dans la proportion de 0,04 à 4 parties en poids de métal, et préférentiellement de 0,2 à 0,8 parties, et

c) Etain (II), dans la proportion de 0,06 à 6 parties en poids de métal, et préférentiellement de 0,2 à 2,5 parties, et

2°) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ou un mélange de résines polymères filmogènes primitivement hydrosolubles, préférentiellement dans la proportion de 1 partie en poids de résine pour 0,5 à 50 parties de sels anhydres, et tout préférentiellement de 1 partie pour 3 à 20 parties, et

3°) de l'eau.

On a en effet trouvé que la couche obtenue et les marques métalliques développées par réduction cathodique présentaient les caractéristiques suivantes :

- la couche, transparente à translucide est quasi-incolore ;
- les marques sont parfaitement noires, mates et uniformes

et de très haute densité optique, aussi bien par réflexion que par transmission;

- les marques, à bords nettement délimités, ont une surface homothétique de l'aire de contact entre la cathode et la couche, aire à laquelle elles peuvent se réduire;
- les marques métalliques sont remarquablement stables et permanentes, y compris dans une ambiance humide et oxydante;
- la marque se forme à partir d'un seuil de différence de potentiel entre cathode et anode d'environ 2 volts;
- la composition utilisée est peu coûteuse et non toxique.

Toujours dans ce mode préféré de mise en oeuvre de l'invention, on a trouvé qu'un mélange déliquescent de sels des métaux indiqués était obtenu en choisissant les anions de ces sels préférentiellement dans le groupe comprenant les ions nitrate, chlorure, perchlorate, chlorate, thiocyanate , et plus préférentiellement encore dans une combinaison nitrate + chlorure, le rapport en poids des ions chlorure totaux aux ions nitrate totaux pouvant varier en toutes proportions et préférentiellement entre 0,1 et 0,6.

On va maintenant décrire ci-après plus en détail les particularités de l'invention.

Un matériau électrochrome selon l'invention est obtenu selon un procédé particulier préféré de fabrication par enduction ou imprégnation d'un substrat ou matériau de base, suivie de séchage jusqu'à obtention d'une consistance gélifiée, rigidifiée ou solidifiée, avec une composition fluide et le plus souvent liquide dont les constituants sont les suivants :

1°) Un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions simple ou complexe.

Les sels métalliques utilisables sont les sels des métaux individuellement électrodéposables, tels que Zinc, Cadmium, Plomb, Argent, Cuivre, Fer, Nickel, Cobalt, Etain,

Indium, Platine, Palladium, Or, Bismuth, Antimoine, Tellure, Sélénium, Manganèse, Thallium, Gallium, Arsenic, Mercure, Chrome, etc. et leurs mélanges, ainsi que les mélanges comprenant des sels de métaux qui ne se déposent pas ou mal individuellement, mais co-déposent avec certains des métaux précédents sous forme d'alliages : Tungstène, Molybdène, etc.

Les sels métalliques utilisés sont des composés ioniques où le métal est présent sous forme de cation ou incorporé à un complexe cationique, les anions de ces composés et d'autres conditions, notamment de pH, étant choisis tels que les composés soient substantiellement complètement solubles dans un milieu aqueux. Des anions convenables peuvent être trouvés par exemple parmi les suivants : chlorure, nitrate, sulfate, borate, fluorure, fluoborate, fluosilicate, fluogallate, dihydrogénophosphate, iodure, bromure, chlorate, perchlorate, bromate, sélénate, thiosulfate, thiocyanate, formiate, acétate, butyrate, hexanoate, adipate, citrate, lactate, oléate, oxalate, propionate, salicylate, glycinate, glycocollate, glycérophosphate, tartrate, acétyl-acétonate, isopropylate, benzoate, malate, benzène sulfonate, 1 phénol-4 sulfonate, etc.

Les sels utilisés peuvent aussi être des composés ioniques dans lesquels le métal forme un anion complexe à orbitale externe associé à un cation tel que par exemple l'ion ammonium : des exemples de tels complexes anioniques sont l'ion chloropalladate,l'ion chloraurate, l'ion stannate, etc.

En ce qui concerne la préparation de compositions contenant un sel ou mélange de sels hygroscopique et préférentiellement déliquescent, on notera que la plupart des métaux ont certains de leurs sels hygroscopiques ou déliquescents, le plus souvent des halogénures, des nitrates, des perchlorates, des chlorates, des thiocyanates, etc.

Un mélange déliquescent de sels est généralement obtenu à partir de sels individuellement déliquescents,

mais des mélanges peuvent être déliquescents sans que tous leurs constituants le soient, et ils peuvent être plus déliquescents, c'est à dire cristalliser à une certaine humidité relative plus basse que le plus déliquescent d'entre eux. Par exemple, le nitrate de zinc est déliquescent et le nitrate d'ammonium n'est que légèrement hygroscopique ; on a trouvé qu'en revanche, un mélange $Zn(NO_3)_2$ + NH_4NO_3 dans des proportions allant de 1 NH_4 NO_3 + 9 $Zn(NO_3)_2$ à 3 NH_4NO_3 + 7 $Zn(NO_3)_2$ est nettement plus déliquescent que $Zn(NO_3)_2$ seul. Un tel mélange pourra avantageusement servir à constituer une couche présentant une conductivité ionique élevée jusqu'à une très basse humidité atmosphérique relative.

Dans le choix du ou des sels métalliques constitutifs d'une composition de couches électrochrome, il est nécessaire de prendre en considération les contraintes éventuelles imposées par l'application particulère envisagée et par les conditions d'utilisation du milieu enregistreur : prix, toxicité, aspect du milieu enregistreur, aspect de la marque, stabilité de la marque, etc.

En cas de constitution de la couche avec un sel d'un unique métal déposable, il convient de noter qu'un certain nombre de métaux présentent des particularités spécifiques ou des restrictions d'emploi qui risquent d'être particulièrement apparentes, en raison notamment de la concentration élevée dans la couche et/ou de la quantité à mettre en oeuvre par unité de surface du milieu enregistreur.

C'est ainsi que le coût des sels de métaux précieux (or, platine, palladium, etc.) est rédhibitoire pour la quasi-totalité des applications possibles. Le coût des sels d'argent limitera sévèrement son emploi. L'emploi des sels de thallium, d'arsenic, de mercure, de plomb, de cadmium, de tellure, de sélénium pourra être considéré comme inacceptable en raison des dangers directs liés à leur

toxicité ou des réglements sur la protection de l'environnement. La couleur bleue du cation Cu (II) ou la couleur rose du cation Co (II) peuvent communiquer au milieu enregistreur une coloration d'intensité élevée susceptible d'affecter sensiblement le contraste et de limiter la réceptivité du marché.

Avec un certain nombre de métaux utilisés seuls, la stabilité de la marque métallique laissée sans protection vis-à-vis de l'air dans l'ambiance humide où elle a été produite est réduite ; il en est de même si la couche contient un anion oxydant tel que par exemple l'anion nitrate. On préfèrera dans ce cas, pour obtenir une marque stable, utiliser un sel ou un mélange de sels non hygroscopique et ne comportant pas d'anion oxydant : l'ensemble de ces deux conditions sera fréquemment réalisé en utilisant des sels métalliques dont l'anion est l'ion sulfate ou encore l'ion borate. La couche électrochrome sera alors formée sur le substrat de préférence au moment de l'emploi et marquée avant d'avoir complètement séché, ou sera encore réhumidifiée légèrement au moment de l'emploi ; on pourra également formuler avec des sels hygroscopiques une couche électrochrome présentant une électrosensibilité permanente, mais la stabilité des marques sera limitée dans le temps.

L'emploi dans le matériau d'une association de sels de plusieurs métaux déposables offre des possibilités plus étendues que l'emploi d'un unique métal. Tout d'abord, certains sels métalliques qui ne seraient pas ou seraient difficilement utilisables seuls en concentration relative élevée et/ou en quantité élevée par unité de surface du milieu enregistreur le deviennent dans un mélange en faible proportion avec d'autres où leurs limitations spécifiques deviennent acceptables ou inapparentes. Ensuite, par association de plusieurs ions métalliques différents on peut obtenir, par réduction cathodique, le codépôt d'au moins deux métaux en un alliage dont les propriétés peuvent être complètement différentes de celles des métaux individuels.

Afin d'illustrer par un exemple cette situation, on a résumé dans le tableau ci-dessous plusieurs particularités du matériau électrochrome et des marques dans le cas d'un matériau contenant un mélange de sels métalliques correspondant au mode préféré de réalisation de l'invention caractérisé plus haut, ainsi que dans le cas de matériau ne contenant chacune qu'un seul des métaux de ce mélange ; dans chaque cas, on utilise un sel déliquescent ou un mélange déliquescent de sels de façon à se trouver dans la situation d'existence d'une électrosensibilité permanente, et le rapport en poids résine/sels anhydres est environ le même ; les marques sont laissées sans protection vis-à-vis de l'air :

Tableau 1

Ions métalliques	Couleur du matériau.	Electrosensibilités relatives des matériaux.	Aspect de la marque	Stabilité de la marque
Zn (II)	Incolore.	++	Noire, dendritique.	Disparaît rapidement.
Ni(II)	Verte.	+	Noire	Disparaît rapidement.
Sn(II)	Incolore	+	Grise	S'affaiblit en laissant un résidu gris clair
Zn(II)+Ni(II) + Sn(II)	Incolore avec reflet verdâtre léger	+++	Noire, uniforme, à bords nets	Stable

Dans le mode préféré de réalisation, la stabilité remarquable de la marque laissée dans un milieu humide contenant des anions oxydants comme l'ion nitrate et exposée simultanément à l'action de l'air atmosphérique laisse supposer qu'on obtient un alliage ternaire Zn-Ni-Sn particulièrement résistant à la corrosion, ou bien encore le composé intermétallique NiSn dont les propriétés remarquables de résistance à la corrosion sont bien connues.

2°) Une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble.

Les résines polymères filmogènes primitivement hydrosolubles utilisables selon l'invention comprennent des résines capables de former des solutions aqueuses vraies et également des résines capables de former une dispersion colloïdale dans l'eau. On notera que filmogène indique par définition l'aptitude à former un feuil dans le système existant, qui comprend aussi les autres constituants de la couche. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs des polymères tels que le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les éthers cellulosiques tels que, par exemple, l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose, l'alginate de sodium, l'acide polyacrylique et ses dérivés, la gélatine, la gomme arabique, l'acide polystyrène sulfonique, le polyacrylamide, etc. Plusieurs résines compatibles entre elles, c'est à dire ne coprécipitant pas, peuvent être utilisées en mélange.

En général, le poids moléculaire des résines est compris entre 10 000 et 10 000 000. On a trouvé que les qualités mécaniques de la couche étaient souvent améliorées quand la résine a un poids moléculaire situé dans la partie supérieure de l'intervalle indiqué.

On notera que la résine polymère, outre ses fonctions dans la couche électrochrome, confère à la composition fluide formatrice une viscosité qui facilite l'enduction, viscosité qu'on peut ajuster de diverses manières.

On trouve particulièrement avantageux pour la présente invention l'emploi d'éthers cellulosiques, et préférentiellement l'hydroxyéthylcellulose et la carboxyméthylcellulose (par exemple carboxyméthylcellulose de sodium ou "Cellulose gum"), plus préférentiellement encore de haut poids moléculaire, et tout préférentiellement la carboxyméthylcellulose de sodium de haut poids moléculaire. Avec cette dernière qui peut être facilement réticulée, par exemple avec un cation polyvalent, les couches sont particulièrement dures et mécaniquement résistantes et faciles à obtenir sans toucher collant.

3°) De l'eau, en quantité suffisante pour maintenir les constituants précédents en solution, ajustée de telle sorte que la viscosité de la composition fluide soit adaptée à la technique choisie pour l'enduction sur le substrat.

4°) Si nécessaire, un acide, en quantité suffisante pour empêcher l'hydrolyse et/ou la précipitation des espèces métalliques et/ou la gélification ou la synérèse ou la floculation de la résine dans la composition liquide, et éventuellement dans le matériau électrochrome constitué.

On peut utiliser par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide perchlorique, l'acide chlorique, l'acide formique , etc. On utilisera de préférence un acide volatil dont la plus grande partie s'éliminera par évaporation lors du séchage de la composition fluide . En effet, la quantité d'acide résiduel éventuellement nécessaire pour maintenir le pH du matériau électrochrome à une valeur convenable est beaucoup plus faible dans le matériau électrochrome que dans la composition fluide formatrice et peut même être nulle, et l'emploi d'un acide volatil ou encore du mélange d'un acide volatil et d'une très faible quantité d'acide non volatil permet de satisfaire à l'ensemble des situations.

5°) Si nécessaire, un pigment ou une combinaison de plusieurs pigments, en vue de :

1) modifier éventuellement l'aspect de la couche séchée, naturellement transparente à translucide et brillante, en vue de mieux l'adapter à une utilisation particulière : en particulier, rendre la couche séchée plus ou moins opaque et/ou blanche et/ou mate ; par exemple, en cas d'emploi comme substrat d'une feuille de papier de cellulose ordinaire, donner à la couche un aspect reproduisant celui de la surface du papier de façon à rendre la présence de la couche inapparente ;

2) supprimer le cas échéant le toucher collant ("tack") de la couche séchée, lorsqu'un tel toucher collant subsiste ;

3) rigidifier éventuellement la couche séchée si celle-ci est pâteuse ou manque de dureté ou de cohésion.

De nombreux pigments et matériaux pulvérulents minéraux et organiques peuvent être utilisés, par exemple de la silice, de l'alumine, du dioxyde de titane, de l'amidon, du chlorure de polyvinyle sous forme de latex ou dispersion dans l'eau, du stéarate de calcium, du stéarate de zinc, du polyméthacrylate de méthyle, un polymère acrylique auto-réticulé, etc. Le ou les pigments choisis doivent être compatibles avec la résine, c'est à dire ne pas provoquer de gélification ou floculation. Suivant l'effet désiré, la nature du pigment et sa surface spécifique, la quantité ajoutée peut varier dans de larges limites, de préférence entre 0,1 et 20 parties en poids de pigment pour 1 partie de résine polymère filmogène.

6°) Si nécessaire un agent de réticulation de la résine polymère, en vue de renforcer les qualités mécaniques, notamment la dureté et la cohésion de la couche séchée, de la rendre insoluble après séchage et de supprimer le toucher collant de surface ("tack") éventuel.

On peut utiliser à cet effet les agents de réticulation habituels des résines polymères, tels que des composés

et résines polyfonctionnels, par exemple le glyoxal, la diméthylolurée, un composé époxy, un carbodiimide, un isoxazole, l'amidon dialdéhyde, etc. On peut aussi, dans le cas de résines possédant par exemple des groupes carboxyliques, comme la carboxyméthylcellulose de sodium, utiliser des cations polyvalents comme Zr(IV), Sn(IV), Al(III), etc. Dans le cas par exemple de Al(III), le poids de cation pourra varier préférentiellement entre 0,01 et 0,5 parties pour 1 partie de résine. On remarquera qu'avec beaucoup parmi les ions métalliques polyvalents déposables utilisables selon l'invention, la réticulation sera obtenue spontanément sans qu'il soit nécessaire de rajouter un agent réticulant supplémentaire.

Les conditions de mise en oeuvre de l'agent de réticulation seront choisies telles que la réticulation s'effectue au cours du séchage ou après celui-ci et non ou pas significativement au sein de la composition formatrice avant induction . Par exemple, avec un cation polyvalent, une concentration suffisamment faible associée à la présence d'un acide volatil empêcheront une gélification notable de la composition fluide , tandis que l'augmentation de la concentration du cation et l'élimination de l'acide dus au séchage favoriseront la réticulation de la résine dans la couche séchée.

On notera que la réticulation de la résine réduit la capacité d'expansion ou de gonflement de celle-ci. Cette réduction peut aller jusqu'à permettre un exsudation de liquide à humidité relative élevée, en cas d'emploi d'un sel ou d'un mélange de sels déliquescent. Selon une structure préférée de la couche électrochrome pour certaines applications, on associera une couche réticulée, dure et rigide, mais non expansible, à une sous-couche non réticulée expansible qui absorbera l'excédent éventuel de liquide relargué par la couche supérieure en présence d'une humidité relative élevée.

7°) Si nécessaire, des espèces solubles diverses

susceptibles d'améliorer diverses qualités du matériau électrochrome et des marques, tels que par exemple le cation ammonium.

8°) Si nécessaire, des agents facilitant la préparation et/ou la stabilité de la composition liquide et/ou celle du matériau électrochrome et/ou le co-dépôt de plusieurs ions métalliques déposables, tels que par exemple, des complexants (acide tartrique, acide citrique, oxalate, etc.) qui peuvent aider à solubiliser certains sels métalliques et/ou à empêcher la réticulation prématurée de la résine et/ou à faciliter le co-dépôt de plusieurs ions.

9°) Si nécessaire, des agents facilitant l'enduction ou l'imprégnation d'un substrat, par exemple des agents mouillants tels que des solvants miscibles à l'eau (méthanol, éthanol, acétone, etc.) ou des agents tensioactifs, etc., des agents correcteurs de viscosité, etc.

10°) Si nécessaire, tous autres additifs susceptibles d'améliorer la préparation, la mise en oeuvre, la conservation, l'utilisation et les qualités de la composition formatrice et/ou du matériau électrochrome.

L'exemple particulier du procédé préféré de fabrication qui vient d'être décrit permet de mettre en évidence la constitution d'un matériau électrochrome support d'enregistrement tel que défini à la page 13. Ainsi le matériau électrochrome peut comporter :

1°) un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels,

2°) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble ou un mélange de résines,

3°) de l'eau,

4°) éventuellement un ou plusieurs acides,

5°) éventuellement un ou plusieurs pigments ou matériaux pulvérulents,

6°) éventuellement un agent de réticulation de la résine polymère ayant interagi avec celle-ci,

7°) éventuellement des espèces solubles diverses telles que des ions ammonium,

8°) éventuellement des agents complexants,

9°) éventuellement des résidus d'agents ayant facilité l'enduction ou l'imprégnation d'un substrat, au cas où la fabrication du matériau passe par une composition fluide ou liquide qu'on étend sur un substrat et sèche,

10°) éventuellement tous additifs susceptibles d'améliorer les propriétés et l'utilisation du matériau, tels qu'ils ont été explicités dans l'exemple particulier du procédé préféré de fabrication qui vient d'être décrit.

Naturellement, dans le cas où le matériau électrochrome est réalisé par un procédé différent de celui qui a été décrit, il peut comporter aussi des résidus d'agents de fabrication, stabilisation ou mise en oeuvre propres au procédé.

Afin d'illustrer par un exemple la composition d'un matériau électrochrome constitué et celle d'une composition fluide formatrice de ce matériau utilisée dans le procédé particulier préféré de fabrication, on a pris dans le tableau 2 l'exemple d'un matériau électrochrome correspondant au mode préféré de mise en oeuvre de l'invention et présentant une électrosensibilité permanente ; la composition du matériau, considérée après mise en équilibre avec l'humidité atmosphérique, est déterminée à deux humidités relatives (H.R.) différentes :

Tableau 2

Constituants	Composition fluide formatrice (% en poids)	Matériau électrochrome à H.R.=36% (% en poids)	Matériau électrochrome à H.R.= 70% (% en poids)
Nitrate de zinc	4	19,4	17,3
Chlorure stanneux	2	9,7	8,7
Chlorure de nickel	1	5,0	4,3
Nitrate d'ammonium	2	9,7	8,7
Acide acétique	8	0	0
Acide L(+)Tartrique	0,1	0,5	0,4
Hydroxyéthylcellulose	1	5,0	4,3
Alumine en poudre	8	38,8	34,6
Eau	74	12	21,6

Pour constituer des couches électrochromes selon l'invention, les compositions fluides peuvent être enduites sur un substrat approprié au moyen de techniques d'enduction connues en elles-mêmes : lame d'air, barreau à fil, raclette, trempé, imprégnation, etc. Elles doivent être ensuite séchées (par air chaud, infra-rouges, exposition à l'ambiance, etc.) jusqu'à ce qu'elles apparaissent comme des couches ou pellicules sèches à consistance solide.

Pour constituer le revêtement ou la couche électrochrome, les compositions fluides peuvent être enduites en une seule couche ou en plusieurs couches consécutives avec séchages intermédiaires ou simultanés. Dans ce dernier cas, les différentes couches peuvent être identiques entre elles, mais on peut aussi constituer chaque couche avec un pourcentage différent des constituants totaux, l'ensemble les contenant tous. On peut aussi appliquer des couches de composition différente, ce qui permet de mieux adapter

l'ensemble à l'utilisation envisagée. Par exemple, selon la structure préférée de la couche électrochrome mentionnée plus haut, on pourra constituer la ou les couche(s) supérieure(s) avec une résine réticulable par un cation polyvalent telle que la carboxyméthylcellulose de sodium, et la (ou les) couche(s) inférieure(s) avec une résine telle que l'hydroxy-éthylcellulose ; la (ou les) couche supérieure, réticulée, présentera une bonne résistance mécanique à l'abrasion par l'électrode inscriptrice, tandis que la (ou les) couche inférieure, dilatable, permettra à l'ensemble de suivre les variations d'humidité relative sans inconvénients. On peut aussi, au lieu de constituer des couches continues avec le matériau électrochrome, diviser celui-ci en grains ou particules et constituer les couches par juxtaposition de tels grains seul ou maintenus, par exemple par le moyen d'un liant.

Les compositions fluides peuvent être enduites directement sur le substrat définitif. Elles peuvent aussi être enduites sur un substrat provisoire et la couche ou matériau électrochrome ainsi formé transféré sur le substrat définitif soit avant, soit après impression de l'image ; dans le cas d'un tel transfert, il pourra être avantageux de constituer une couche supérieure collante et une couche inférieure non collante, de façon à faciliter le transfert et l'adhésion au substrat définitif.

Bien que cela ne soit pas nécessaire pour la plupart des applications, il est évidemment possible d'interposer entre le substrat et la couche électrochrome une couche présentant une conductivité ionique ou électronique élevée telle qu'une couche de polymère conducteur, une couche métallique (aluminium, nickel, etc), une couche semi-conductrice (bioxyde d'étain, etc.) ou une couche carbonée. La présence d'une telle couche, qui sert alors aussi de contre-électrode si sa conductivité est électronique, peut être utile par exemple si on cherche à marquer d'un seul coup une surface

importante, par exemple si on veut imprimer à la fois une ou plusieurs lignes de caractères ou même une page entière à l'aide d'un jeu approprié d'électrodes : dans ce cas, les lignes de courant seront d'égales longueur à travers la couche électrochrome, assurant ainsi une densité d'impression uniforme.

Pour constituer des milieux enregistreurs selon l'invention, il est possible d'utiliser comme substrat de couche électrochrome de très nombreux matériaux, notamment en forme de feuille mince : par exemple des papiers, cartons et bristols de cellulose, des papiers synthétiques mixtes cellulose-polyamide ("Marinil" et Marilon" d'"Arjomari-Prioux"), des papiers synthétiques de polyamide, de polyéthylène traité, etc. ("Tyvek", "Polyart", "Yupo"), des films et pellicules plastiques de polytéréphtalate d'éthylène glycol ("Terphane", "Mylar", etc..), de polycarbonate ("Pokalon") d'acétate de cellulose, de polyéthylène, de chlorure de polyvinyle, etc., des complexes papier-plastique (par exemple complexes papier de cellulose-polyéthylène), des complexes papier-aluminium, plastique-aluminium et des complexes triples papier-plastique-aluminium, des papiers enduits d'une couche imperméable, par exemple des papiers de cellulose enduits de chlorure de polyvinylidène, des tissus et des non-tissés de cellulose et synthétiques, du verre, de la céramique, de la porcelaine, etc.

Selon la nature du substrat, les propriétés des substrats enduits sont différentes ; deux cas sont à considérer :

1) Substrats poreux en matériau absorbant de l'humidité (par exemple : papiers de cellulose, etc.).

Après imprégnation et séchage, la couche retenue dans la porosité du papier contient un certain pourcentage d'eau résiduelle en équilibre avec l'humidité atmosphérique si elle a été constituée avec un sel déliquescent ou un mélange déliquescent de sels ; mais elle cède plus ou moins

rapidement une fraction notable de son eau résiduelle au papier qui l'absorbe par capillarité : la conductivité et par conséquent l'électrosensibilité de la couche électrochrome diminuent au cours du temps. Il est évidemment possible d'imprégner le papier avec une quantité de matériau électrochrome telle que la perte d'électrosensibilité soit négligeable malgré l'absorption de liquide par le papier, mais on constate alors à humidité atmosphérique élevée un ramollissement du papier qui peut être préjudiciable. Il est donc préférable d'imprégner le papier avec une quantité modérée de matériau électrochrome qui n'entraîne pas de ramollissement inacceptable du papier et d'effectuer l'enregistrement des images assez rapidement après imprégnation et séchage.

Dans le cas d'un matériau électrochrome constitué à l'aide d'un mélange non hygroscopique de sels, le ramollissement du papier à humidité atmosphérique élevée n'est pas à craindre ; en revanche, le séchage de la couche finit par éliminer toute l'eau interne, ce qui réduit fortement l'électrosensibilité ; pour permettre l'impression, le séchage doit donc être interrompu avant d'être total, de façon à laisser subsister un certain pourcentage résiduel d'eau, et l'enregistrement doit être effectué avant que le séchage soit spontanément devenu total.

2) Substrats poreux et non poreux en matériau non absorbant de l'humidité et substrats poreux absorbants imperméabilisés dans toute l'épaisseur, dans une fraction seulement de l'épaisseur, ou en surface ; par exemple : films en matière plastique (polyester, polycarbonate, polyéthylène, etc.), feuilles de papier synthétique (papier en fibres de polyamide, de polyéthylène, etc.), papiers de cellulose imprégnés avec une résine d'imperméabilisation, papiers de cellulose revêtus d'une couche étanche de chlorure de polyvinylidène, complexes papier-polyéthylène, non-tissés synthétiques (polyamide, polyester, polypropylène, polyacrylonitrile, chlorure de polyvinyle et leurs copolymères et le matériau électrochrome imprègne le dit papier ou non-tissé.

De tels substrats ou bien n'absorbent pas l'humidité ou bien présentent une face imperméable qui protège le reste d'une absorption possible. En enduisant ou imprégnant de façon à ce que le matériau électrochrome ne puisse venir en contact avec le matériau absorbant (c'est à dire, par exemple dans le cas d'un complexe papier-plastique, en enduisant la face libre du feuillet plastique), on obtient après séchage, avec un matériau électrochrome contenant un sel déliquescent ou un mélange déliquescent de sels, une couche électrochrome qui contient, comme on l'a déjà vu, une certaine quantité d'eau en équilibre avec l'humidité atmosphérique; le support ainsi imprégné ou enduit constitue donc un milieu enregistreur qui présente une conductivité électrique permanente et donc une électrosensibilité permanente.

L'épaisseur qu'il convient de donner aux couches "sèches" peut varier dans de larges limites. Pour la plupart des applications, une épaisseur de l'ensemble des couches (s'il y en a plusieurs superposées) comprise entre 5 et 20 microns convient généralement, mais il est possible sans inconvénient de sortir de ces limites.

Avec les substrats de la deuxième catégorie, il est possible de fabriquer, entre autres, deux classes particulièrement intéressantes de supports d'enregistrement présentant une électrosensibilité permanente :

a) avec, comme substrat, un complexe papier de cellulose-plastique tel qu'un complexe papier-polyéthylène à faible grammage de ce dernier (par exemple 90 g/m^2 papier - 15 g/m^2 PE), on peut, avec une couche électrochrome convenablement pigmentée enduite sur la face polyéthylène, produire un milieu enregistreur électroconducteur en permanence, donc électrosensible en permanence, qui présente sur ses deux faces l'aspect de surface, le toucher et la couleur blanche ainsi que la translucidité naturels du papier utilisé dans le complexe, sans que la présence du polyéthylène et celle de la couche enduite ne soient visibles ou appa-

rentes ; on peut donc produire un milieu enregistreur qui présente en tous points l'aspect d'une feuille de papier de cellulose ordinaire ;

b) avec un substrat constitué d'un film transparent ou translucide (par exemple, film de polytéréphtalate d'éthylène ou de polycarbonate, uni ou dépoli), on peut produire un milieu enregistreur translucide à quasi-transparent, incolore, capable d'enregistrer des marques observables ou projetables par transmission.

Dans le cas de ces supports plastiques ou plastifiés de la deuxième catégorie, il peut être utile, pour accroître l'adhérence de la couche électrochrome, d'appliquer aux surfaces à enduire des traitements d'ancrage connus en soi (traitement à la flamme, traitement corona, application d'une couche d'ancrage, etc.).

L'inscription de marques sur la surface d'un milieu enregistreur selon l'invention peut s'effectuer de nombreuses manières.

On peut utiliser par exemple une électrode inscriptrice en forme de style, par exemple un fil métallique d'environ une dizaine à plusieurs dizaines de microns de section, dont la pointe se déplace à la surface du milieu électrochrome selon un mouvement de frottement régulier avec un contact continu assuré par une pression convenable d'application ; un tel style parcourt la surface, par exemple selon un balayage alternatif suivant des lignes, tandis que circule entre la pointe du style portée à un potentiel négatif et fonctionnant donc comme cathode et le milieu électrochrome un courant électrique selon une configuration d'image, imprimant ainsi un point après l'autre.

On peut aussi utiliser au lieu d'un style unique un groupe mobile de plusieurs styles inscripteurs, par exemple disposés selon une ligne ou une colonne, ou encore selon une matrice rectangulaire de points, ce qui permet d'imprimer à la fois une ligne ou une colonne de points ou un caractère al-

phanumérique défini par un réseau de points.

On peut également utiliser une ou plusieurs électrodes fixes et non glissantes par rapport au milieu enregistreur : soit fixes au moment de l'impression, soit fixes en permanence. Dans le premier cas, l'électrode ou un groupe d'électrodes peut par exemple se déplacer par sauts entre deux positions d'impression et rester fixe au contact du milieu enregistreur pendant la durée de l'inscription de la marque ; elle peut aussi faire partie d'une tête cylindrique roulant sans glissement sur la feuille enregistreuse, et comportant à sa périphérie une multiplicité d'électrodes distantes d'un pas correspondant à la résolution : lorsque le cylindre roule, chaque électrode vient successivement en contact pendant un temps bref avec le milieu enregistreur sans qu'il y ait frottement ni impact. Dans le second cas, les électrodes forment un réseau fixe qui est appliqué progressivement ou d'un seul coup au contact de la feuille enregistreuse : un "stencil" dont les caractères sont rendus conducteurs constitue un exemple d'un tel réseau fixe d'électrodes inscriptrices.

Dans le cas de ces électrodes fixes, on notera qu'elles peuvent être par exemple en forme de styles comme dans le cas des électrodes se déplaçant avec frottement continu ; elles permettent donc de procéder à une impression par points ou matrices de points comme avec les électrodes frottantes, mais sans les inconvénients liés au frottement (abrasion, entraînement de débris, etc.). Mais elles peuvent avoir aussi des formes complexes et superficiellement étendues, de manière à avoir une zone de contact non exclusivement ponctuelle avec le milieu enregistreur : par exemple, elles peuvent être en forme de caractères typographiques continus qui seront alors imprimés en une seule fois. Le procédé selon l'invention se prête donc à l'impression par points ou matrices de points, mais il se prête également à l'impression en un seul temps de caractères typographiques ou autres signes et images continus de grande surface, ainsi qu'on la pratique

dans les techniques classiques d'imprimerie, de duplication et similaires.

De très nombreux matériaux peuvent servir à constituer l'électrode inscriptrice : par exemple, l'or, l'argent, le platine et d'autres métaux de la famille du platine, le molybdène, le tungstène, le nickel, l'acier, le graphite, l'aluminium, etc. Leur fonctionnement comme cathode les protège d'une dégradation électrochimique.

A l'électrode inscriptrice doit être associée au moins une seconde électrode ou contre-électrode placée également au contact du matériau électrochrome du milieu enregistreur. Pour l'impression de marques, l'électrode inscriptrice est soumise à une différence de potentiel négative par rapport à la contre-électrode, et un courant circule de l'une à l'autre en traversant la couche électrochrome. La contre-électrode peut être placée au contact à la surface de la couche électrochrome, à une distance de l'électrode inscriptrice pouvant varier d'une fraction de millimètre à plusieurs centimètres ; en général, on a intérêt à ne laisser qu'un faible écart, de façon à limiter la tension nécessaire à l'inscription de marques. Dans le cas d'un milieu enregistreur constitué d'une feuille poreuse imprégnée de matériau électrochrome dans toute son épaisseur, on peut aussi placer la contre-électrode au contact du verso de la feuille, à l'opposé de l'électrode inscriptrice : cette disposition, lorsqu'elle est possible, a l'avantage de minimiser la tension nécessaire à l'inscription. La contre-électrode peut être conformée de façon à épouser la forme de la surface du milieu enregistreur, généralement plane ; elle peut aussi être de forme cylindrique de façon à pouvoir rouler sur la surface du milieu enregistreur ; on peut utiliser une contre-électrode unique ou plusieurs contre-électrodes distinctes distribuées de façon à améliorer la répartition des lignes de courant et minimiser la tension nécessaire à l'inscription;

le cas particulier ou la contre-électrode est constituée par une couche interposée entre la couche électrochrome et le substrat a déjà été mentionné plus haut. En général, il est souhaitable de donner à la surface de contact entre la (ou les) contre-électrode(s) et le matériau électrochrome la plus grande étendue possible.

Lors de l'inscription de marques, la contre-électrode fonctionne comme anode. L'oxydation anodique qui s'y produit ne doit pas s'effectuer aux dépens de la contre-électrode elle-même, ce qui entraînerait la corrosion de cette dernière. Le matériau constitutif de la contre-électrode doit donc être choisi en conséquence : en général peuvent convenir le graphite, des oxydes semi-conducteurs (bioxyde d'étain, bioxyde de plomb, etc.), le nickel, certains aciers inoxydables, etc. L'oxydation anodique ne doit pas non plus pouvoir produire des effluents qui pourraient être nuisibles pour l'environnement ou des produits colorés susceptibles de constituer des marques parasites : par exemple des ions chlorure éventuellement présents ne doivent pas pouvoir être oxydés en chlore gazeux dont l'odeur serait gênante. Un choix approprié du matériau constitutif de la contre-électrode en fonction de la composition du matériau électrochrome permet le plus souvent d'oxyder sélectivement et préférentiellement un constituant dont la forme oxydée ne gêne à aucun point de vue : par exemple, on pourra souvent oxyder préférentiellement l'eau ou un ion de l'eau produisant ainsi de l'oxygène. S'il n'apparaît pas possible d'éviter une oxydation à effets gênants en cas de contact direct de la contre-électrode avec le matériau électrochrome, il sera toujours possible de l'éviter en interposant entre le matériau électrochrome et la contre-électrode un conducteur ionique additionnel choisi de façon à ne contenir aucune espèce susceptible de faciliter l'oxydation de la contre-électrode ni aucune espèce capable de s'oxyder en donnant un produit gênant : par exemple, un tel conducteur ionique sera choisi de façon à ne contenir

comme substance préférentiellement oxydable que l'eau ou un ion de l'eau. Un tel conducteur ionique intermédiaire pourra par exemple être un second matériau électrochrome selon l'invention, dont la composition sera choisie en fonction des considérations précédentes, par exemple une composition ne contenant aucun anion oxydable ou dépassivant ; dans ce cas, on pourra par exemple étendre ce second matériau électrochrome en couche superposée ou contiguë à la couche électrochrome principale de façon à former une ou plusieurs bandes latérales extérieures à la zone à imprimer. Un tel conducteur ionique intermédiaire pourra encore être une membrane échangeuse d'ions, une feuille poreuse imprégnée d'un électrolyte convenable, etc.

Suivant les conditions, la tension d'inscription pourra généralement varier entre environ 2 volts et plusieurs dizaines de volts. L'intensité qui dépend entre autres de l'aire de contact entre électrode inscriptrice et surface du milieu enregistreur pourra généralement varier entre une fraction de microampère et plusieurs milliampères pour une électrode en forme de style, et au-delà pour une électrode de section étendue.

Un dispositif d'impression de signaux ou images utilisant le procédé et les milieux enregistreurs selon l'invention comprendra au moins un générateur de courant continu, une ou plusieurs électrodes inscriptrices formant cathodes, une ou plusieurs contre-électrodes formant anodes, des moyens d'application des électrodes inscriptrices et des contre-électrodes, ces dernières éventuellement par l'intermédiaire d'un conducteur ionique auxiliaire, au contact de la surface libre du milieu enregistreur, des moyens de déplacement du milieu enregistreur et/ou des électrodes permettant aux électrodes inscriptrices d'être mises en contact avec la totalité de la surface à marquer, des moyens de modulation selon une configuration d'image du courant circulant entre la ou les électrodes inscriptrices et le milieu enregistreur.

La présente invention est illustrée par les exemples non limitatifs de mise en oeuvre suivants :

Exemple 1 :

On prépare une composition liquide ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	6	parties	en poids
Chlorure stanneux :	3	"	"
Chlorure de nickel :	1	"	"
Acide L(+) tartrique :	0,2	"	"
Acide acétique :	8	"	"
Carboxyméthylcellulose de sodium "7 HOF" de "Hercules" :	1	"	"
Silice "Aerosil 200" de "Degussa" :	2	"	"
Eau : q.s.p. :	100	"	"

On dissout les cinq premiers constituants dans la moitié de l'eau totale (y compris l'eau de cristallisation des sels). On y ajoute sous agitation la carboxyméthylcellulose de sodium préalablement dissoute dans le reste de l'eau. On ajoute ensuite la silice qu'on disperse par agitation.

La composition liquide, de pH égal à 3,5, présente une viscosité convenable pour être enduite au rouleau à fil. On enduit plusieurs couches, qu'on sèche à l'air chaud jusqu'à état sec apparent complet, de manière à obtenir une épaisseur totale de la pellicule sèche de 10 à 20 microns, sur la face polyéthylène d'un complexe papier Kraft 90 g/m^2 - polyéthylène 15 g/m^2 : la pellicule déposée est mécaniquement solide et relativement dure ; la surface enduite présente un aspect mat et blanc restituant l'aspect de surface du papier de cellulose, ainsi que son toucher. On produit des marques sur la surface en faisant passer un courant entre une électrode inscriptrice constituée d'un fil de molybdène de 0,1 mm de diamètre dont l'extrémité est au contact de la surface et une contre-électrode constituée d'une plaque de nickel appliquée également

au contact de la surface à quelques millimètres de distance de l'électrode inscriptrice, l'électrode inscriptrice étant portée à un potentiel négatif par rapport à la contre-électrode. On fait varier la tension entre 2 volts et 110 volts ; le courant correspondant, qui dépend de la tension, mais aussi de l'humidité relative et de la distance électrode-contre-électrode, varie entre une fraction de microampère et plusieurs milliampères. Les marques obtenues sont parfaitement noires, très denses, uniformes et à bords nets parfaitement délimités : l'aspect est comparable à celui d'une marque faite à l'encre de Chine ; si l'électrode inscriptrice est immobile, la marque est un point dont le diamètre s'élargit en fonction de l'intensité et du temps de passage ou de contact ; si l'électrode se déplace, la marque est un trait à bords parallèles dont la largeur dépend de l'intensité et de la vitesse de déplacement. L'inscription des marques ne s'accompagne de l'émission d'aucun bruit, odeur ou fumée. Les marques inscrites sont stables et l'électrosensibilité du papier enregistreur reste permanente.

On enduit de la même manière, avec le même mélange liquide, une pellicule de polyester "Mylar" et une plaque de verre : dans les deux cas, après séchage, les supports enduits sont translucides, presque transparents et quasi-incolores ; en vision par réflexion, les marques ont le même aspect que dans le cas précédent, mais le contraste par rapport au support est faible ; en revanche, en vision par transparence, les marques apparaissent opaques et peuvent être projetées. Ici aussi, les marques sont stables et l'électrosensibilité permanente.

On enduit encore une feuille de papier de cellulose ordinaire, du type pour impression offset : en marquant peu de temps après enduction et séchage, les résultats sont les mêmes qu'avec le complexe papier-polyéthylène ; mais ici, l'électrosensibilité diminue progressivement et est fortement

atténuée quelques heures après enduction.

Exemple 2 :

On prépare une composition liquide ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	6	parties en poids
Chlorure stanneux	4	" "
Chlorure de nickel :	1	" "
Chlorure d'aluminium	0,5	" "
Acide L(+)Tartrique :	0,2	" "
Acide acétique :	8	" "
Carboxyméthylcellulose de sodium "7 HOF" de "Hercules" :	1	" "
Silice "Gasil 23D" de "Crosfield" :	1	" "
Latex de chlorure de polyvinyle "Geon 351" de "Goodrich" (solides):	1	" "
Eau : q.s.p. :	100	" "

La préparation est analogue à celle de l'exemple 1; les deux pigments sont dispersés successivement. Après enduction et séchage, l'aspect est très voisin, avec une matité de la surface encore plus grande, notamment en lumière rasante ; l'aspect des marques, leur stabilité et l'électrosensibilité sont équivalents.

Exemple 3 :

On prépare une composition liquide ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	4	parties en poids
Chlorure stanneux :	2	" "
Chlorure de nickel :	1	" "
Nitrate d'ammonium :	2	" "
Nitrate d'aluminium :	0,8	" "
Acide L(+) Tartrique :	0,1	" "
Acide acétique :	8	" "

Carboxyméthylcellulose de sodium "7HOF" de "Hercules"	1	partie en poids
Eau : q.s.p. :	100	" "

La préparation est analogue à celle de l'Exemple 1. Après enduction sur les mêmes substrats et séchage, l'aspect est voisin, avec deux différences : les surfaces sont brillantes et le degré de transparence avec support transparent plus élevé ; l'aspect des marques, leur stabilité et l'électrosensibilité sont équivalents.

Exemple 4 :

On prépare une composition fluide de consistance crémeuse ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	6	parties en poids
Chlorure stanneux :	3	" "
Chlorure de nickel :	1	" "
Chlorure d'aluminium :	0,5	" "
Acide L(+) Tartrique :	0,1	" "
Acide acétique :	8	" "
Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250HHXR" de "Hercules"	1	" "
Alumine Al_2O_3"C" de "Degussa" :	8	" "
Eau : q.s.p. :	100	" "

La préparation est analogue à celle de l'Exemple 1 : on dissout les six premiers constituants dans la moitié de l'eau totale ; on y ajoute sous agitation l'hydroxyéthylcellulose préalablement dissoute dans le reste de l'eau ; on ajoute ensuite l'alumine qu'on disperse par agitation. La composition fluide de consistance crémeuse obtenue est enduite et séchée de la même manière sur les mêmes substrats : la pellicule déposée est moins dure et plus glissante au toucher que dans l'exemple 1 et la surface est semi-brillante ; l'adhérence aux substrats est plus élevée, le papier et le

complexe papier-polyéthylène ensuits ont une nuance de blancheur plus élevée ; l'aspect et la stabilité des marques et l'electrosensibilité sont équivalents.

Exemple 5 :

On prépare une composition fluide de consistance crémeuse ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	8	parties en poids
Chlorure stanneux :	1,7	" "
Chlorure de nickel :	1	" "
Nitrate d'ammonium :	4	" "
Acide acétique :	6	" "
Alcool polyvinylique :		
"Poval 224" de "Kuraray"	2	" "
Alumine Al_2O_3 "C" de		
"Degussa" :	16	" "
Eau : q.s.p. :	100	" "

La préparation est analogue à celle de l'exemple 4. L'aspect et les propriétés de la pellicule obtenue, des substrats enduits et des marques, ainsi que l'électrosensibilité, sont voisins.

Exemple 6 :

On prépare une composition liquide ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	8	parties en poids
Chlorure stanneux :	1,7	" "
Chlorure de nickel :	1	" "
Nitrate d'ammonium :	4	" "
Acide acétique :	6	" "
Polyvinylpyrrolidone "K 90"		
de "GAF Corporation" :	2	" "
Alumine Al_2O_3 "C" de		
"Degussa" :	8	" "
Eau : q.s.p. :	100	" "

La préparation est analogue à celle de l'exemple 4. L'aspect et les propriétés de la pellicule obtenue, des substrats enduits et des marques, ainsi que l'électrosensibilité, sont voisins.

Exemple 7 :

On prépare une composition fluide de consistance crémeuse ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	4	parties	en poids
Nitrate d'ammonium :	2	"	"
Acide acétique :	1,13	"	"
Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Hercules" :	1,5	"	"
Alumine Al_2O_3C" de "Degussa"	12	"	"
Eau : q.s.p.	100	"	"

La préparation est analogue à celle de l'exemple 4. Après enduction et séchage sur les mêmes substrats, la pellicule enduite, plus souple et moins dure que dans l'exemple 4, a les mêmes caractéristiques de toucher et brillant et d'adhérence au substrat ; l'aspect des marques et l'électrosensibilité sont équivalents ; en revanche, la stabilité est limitée : les marques s'atténuent dans le temps et finissent par disparaître ; dans le cas des trois substrats enduits présentant une électrosensibilité, il est donc possible de réutiliser le même milieu enregistreur un nombre considérable de fois pour inscrire une image dont la conservation n'a besoin d'être que temporaire.

Exemple 8 :

Sur les substrats mentionnés dans l'exemple 1, on enduit d'abord plusieurs couches de la composition fluide de l'exemple 7, qu'on sèche à l'air chaud jusqu'à obtention d'un état sec apparent complet, de manière à obtenir une épaisseur totale de la pellicule sèche de 5 à 10 microns. Sur cette pellicule formant sous-couche, on enduit ensuite plu-

sieurs couches de la composition liquide de l'exemple 1, qu'on sèche à l'air chaud jusqu'à apparition d'un état sec apparent complet, de manière à obtenir une épaisseur totale sèche de 5 à 10 microns, c'est à dire une épaisseur totale de la pellicule composite sèche de 10 à 20 microns.

La pellicule composite obtenue présente une combinaison intéressante des propriétés des couches qui la composent : l'aspect et le toucher de surface, la matité, la dureté et la stabilité des marques sont celles des pellicules de l'exemple 1 ; l'adhérence aux substrats est celle des pellicules de l'exemple 7 ; en outre, dans le cas des trois substrats enduits qui présentent une électrosensibilité permanente, si l'humidité atmosphérique relative devient très élevée, la surface conserve sa dureté et sa cohésion et ne présente pas de signes d'exsudation de liquide, alors que les pellicules de l'exemple 1 peuvent présenter une exsudation et que celles de l'exemple 7 ont une dureté amoindrie.

Exemple 9

On imprègne un non-tissé de polyester de 30 microns d'épaisseur avec la composition liquide de l'exemple 1. On essore entre rouleaux pour expulser l'excédent, puis on sèche. On répète plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que la totalité du volume vide du non-tissé soit remplie de matériau électrochrome. On obtient alors une feuille translucide blanchâtre qu'on pose sur une plaque de nickel servant d'anode. On produit des marques en forme de points ou de lignes sur le recto de la feuille en faisant passer un courant entre l'anode et une cathode inscriptrice constituée d'un fil de molybdène de 0,1 mm de diamètre dont l'extrémité est au contact de la surface. On produit aussi en un seul temps des à-plats noirs en appliquant sur la surface une cathode plane ayant la forme de l'à-plat qu'on veut produire ; on imprime également de la même manière en un seul temps des caractères typographiques en appliquant contre la surface des cathodes constituées par des caractères métalliques de machine à écrire. Après avoir imprimé des marques sur le recto de la feuille, on retourne celle-ci et on imprime de la même manière des marques sur l'ancien verso devenu recto sans effacer les premières marques.

Exemple 10

On prépare une composition liquide ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	0,7	parties	en poids
Nitrate d'ammonium :	0,3	"	"
Acide chlorhydrique :	0,1	"	"
Carboxymathylcellulose lose de sodium "7 HOF" de "Hercules" :	1	"	"
Eau q.s.p. :	100		

Après enduction sur une feuille de polyester et séchage, on obtient une pellicule incolore et transparente

dont l'électrosensibilité est nettement plus faible que celle des pellicules de l'exemple 7 et qui prend une marque noire légèrement dendritique.

Exemple 11

On prépare une composition liquide ayant la composition suivante :

Nitrate de zinc :	48 parties en poids
Chlorure d'aluminium :	0,5 " "
Acide chlorhydrique	0,1 " "
Carboxyméthylcellulose de sodium "7HOF" de Hercules"	1 " "
Eau q.s.p. :	100

Après enduction sur une feuille de polyester et séchage, on obtient une pellicule relativement molle et de très haute sensibilité. La marque est grise et dendritique.

Exemple 12

On prépare les quatre compositions liquides suivantes (en parties en poids) :

	A	B	C	D
Nitrate de zinc :	6	6	6	6
Chlorure stanneux :	3	3	3	3
Chlorure de nickel :	1	1	1	1
Chlorure d'aluminium :	0,5	1,5	0,5	0,5
Chlorure de magnésium :	0	0	1	0
Chlorure de lithium :	0	0	0	1
Acide acétique :	8	8	8	8
Acide L(+)Tartrique	0,2	0,2	0,2	0,2
Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Hercules"	1	1	1	1
Eau q.s.p.	100	100	100	100

Après enduction sur une feuille de polyester et séchage, on obtient 3 pellicules transparentes quasi-incolores

qui se marquent de la façon suivantes :

A : se marque avec un aspect des marques, une stabilité et une électrosensibilité équivalents à ceux obtenus avec les compositions des exemples 1 à 6.

B : marque grêle presque inapparente.

C : pas de marque.

D : pas de marque.

On constate donc que la marque ne se prend plus si on augmente dans la composition A jusqu'à une valeur relative encore minime la teneur en cations non déposables tels que l'aluminium (III), le magnésium (II) ou le lithium (I).

Exemple 13

On prépare une composition liquide ayant la composition suivante :

Chlorure stanneux :	5	parties en	poids
Acide acétique :	8	"	"
Acide L(+) tartrique :	0,2	"	"
Carboxymathylcellulose de sodium "7 HOF" de "Hercules"	1	"	"
Eau q.s.p. :	100	"	"

Après enduction sur une feuille de polyester et séchage, on obtient une pellicule incolore transparente qui présente une électrosensibilité nettement plus faible que celle de d'exemple 1. La marque, uniformément et à bords parfaitement délimités, est gris sombre. Après un certain délai, elle s'affaiblit et laisse un résidu gris clair.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'enregistrement de signaux et images caractérisé en ce que :

1°) on constitue un support d'enregistrement comportant au moins un matériau électrochrome ayant au moins une surface libre constitué par un mélange de consistance solide d'au moins :

a) un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions,

b) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble, préférentiellement dans la proportion de 1 partie en poids pour 0,5 à 50 parties de sels anhydres, et :

c) de l'eau,

2°) on place au contact de la surface libre du matériau électrochrome, à un endroit où on veut former une marque, une électrode portée par rapport audit matériau à un potentiel négatif de façon à faire circuler un courant électrique entre l'électrode et ledit matériau,

3°) on forme dans le matériau électrochrome, dans la zone de contact avec l'électrode, une marque immédiatement et directement visible par réduction cathodique d'au moins un ion métallique déposable présent dans le matériau en au moins un métal qui électrocristallise en faisant partie intégrante du matériau, le métal constituant la marque.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on forme dans le matériau électrochrome une marque immédiatement et directement visible par réduction cathodique d'au moins deux ions métalliques co-déposables présents dans le matériau en un alliage d'au moins deux métaux qui électrocristallisent en faisant partie intégrante du matériau.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'au moins une électrode inscriptrice est au contact d'une surface libre du matériau électrochrome et au moins une seconde électrode, ou contre-électrode, est au contact d'une

autre région du matériau électrochrome, directement ou par l'intermédiaire d'un conducteur ionique, et l'électrode inscriptrice est soumise à un potentiel négatif par rapport à la contre-électrode modulé de façon à faire circuler entre l'électrode inscriptrice et le matériau électrochrome un courant électrique selon une configuration d'image.

4. Matériau électrochrome pour la mise en oeuvre du procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il :

1) est constitué par un mélange de consistance solide d'au moins :

a) un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels d'au moins un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions,

b) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble, préférentiellement dans la proportion de 1 partie en poids pour 0,5 à 50 parties de sels anhydres, et ;

c) de l'eau,

2) est susceptible de développer par réduction cathodique des marques métalliques faisant partie intégrante du matériau,

et

3) est électroconducteur.

5. Matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme étendue et notamment une forme de pellicule, dans une structure continue.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce qu'au moins un métal cathodiquement déposable est pris dans le groupe comprenant le zinc, le cadmium, le plomb, l'argent, le cuivre, le fer, le cobalt, le nickel, l'étain, l'indium, le platine, le palladium, l'or, le bismuth l'antimoine, le tellure, le manganèse, le thallium, le sélénium, le gallium, l'arsenic, le mercure et le chrome.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange d'au moins :

1°) un mélange hydrosoluble de sels de

a) zinc (II), dans la proportion de 0 à 3 parties en poids de métal, et préférentiellement de 1 à 2 parties,

b) nickel (II), dans la proportion de 0,04 à 4 parties en poids de métal, et préférentiellement de 0,2 à 0,8 partie,

c) étain (II) dans la proportion de 0,06 à 6 parties en poids de métal, et préférentiellement de 0,2 à 2,5 parties,

2°) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble, dans la proportion de 0,5 partie en poids de résine pour 1 à 50 parties en poids de sels anhydres, et préférentiellement dans la proportion de 1 partie de résine pour 3 à 20 parties de sels anhydres.

3°) de l'eau.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le sel hydrosoluble ou mélange hydrosoluble de sels est hygroscopique et préférentiellement déliquescent.

9. Matériau selon la revendication 7 caractérisé en ce que le mélange hydrosoluble de sels est hygroscopique et préférentiellement déliquescent et en ce que les anions des sels hydrosolubles sont pris dans le groupe comprenant les ions nitrate, chlorure, perchlorate, chlorate, thiocyanate.

10. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que les anions des sels hydrosolubles sont pris principalement dans un mélange d'ions nitrate et d'ions chlorure, le rapport en poids des ions chlorure totaux aux ions nitrate totaux pouvant varier en toutes proprotions et préférentiellement entre 0,1 et 0,6.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que la résine primitivement hydrosoluble est prise dans le groupe comprenant le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les éthers cellulosiques, l'alginate de sodium, l'acide polyacrylique et ses dérivés, la gélatine, la gomme arabique, l'acide polystyrène sulfonique, la polyacrylamide.

12. Matériau selon la revendication 11, caractérisé en ce que la résine primitivement hydrosoluble est prise dans le groupe des éthers cellulosiques, et préférentiellement dans le groupe des éthers cellulosiques à haut poids moléculaire, et plus préférentiellement la carboxyméthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose de haut poids moléculaire.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé, en ce que la résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble est réticulée par un agent de réticulation.

14. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est pris dans le groupe comprenant les cations polyvalents et les composés polyfonctionnels.

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 14, caractérisé en ce que le mélange contient un acide.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 15, caractérisé en ce que le mélange contient un agent complexant.

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 16, caractérisé en ce que le mélange contient des ions ammonium.

18. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 17, caractérisé en ce que le mélange contient un pigment ou solide divisé en dispersion.

19. Matériau selon la revendication 18, caractérisé en ce que le pigment ou solide divisé est pris dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, le dioxyde de titane, l'amidon, le chlorure de polyvinyle, le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le polyméthacrylate de méthyle, les polymères acryliques réticulés .

20. Matériau selon l'une quelconque des revendications 4 à 19 , caractérisé en ce que celui-ci est divisé en au moins deux matériaux superposés ou imbriqués, contenant chacun un pourcentage différent de chaque constituant du mélange.

21. Procédé de fabrication d'un matériau électrochrome selon l'une quelconque des revendications 4 à 20 , caractérisé en ce qu'on sèche une composition fluide, éventuellement étendue sur un substrat ou l'imprégnant, comprenant au moins :

a) de l'eau,

b) un sel hydrosoluble ou un mélange hydrosoluble de sels

d'au moins un métal cathodiquement déposable à partir d'une solution aqueuse d'un de ses ions, et

c) une résine polymère filmogène primitivement hydrosoluble,

et pouvant éventuellement comprendre en outre notamment :

d) un ou plusieurs pigments en dispersion,

e) un agent de réticulation de la résine,

f) un ou plusieurs acides,

g) un agent complexant,

h) des ions ammonium,

i) des agents améliorant la préparation, la conservation, la mise en oeuvre, et l'application de la composition fluide.

22. Procédé de fabrication selon la revendication 21, caractérisé en ce que la composition contient au moins un acide volatil.

23. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 21 et 22, caractérisé en ce que la composition fluide contient des agents mouillants.

24. Milieu enregistreur constitué au moins d'un substrat et d'une couche ou pellicule de matériau électrochrome selon l'une quelconque des revendications 4 à 20 recouvrant et/ou imprégnant le substrat.

25. Milieu enregistreur selon la revendication 24, caractérisé en ce que la couche ou pellicule de matériau électrochrome est formée de plusieurs couches superposées de mêmes compositions ou de compositions différentes.

26. Milieu enregistreur selon l'une quelconque des revendications 24 et 25, caractérisé en ce que la couche ou pellicule de matériau électrochrome est constituée d'au moins deux couches, la couche inférieure, au contact du substrat, contenant une résine polymère filmogène non réticulée, et la couche supérieure contenant une résine polymère filmogène réticulée.

27. Milieu enregistreur selon la revendication 26, caractérisé en ce que la résine polymère contenue dans la couche infé-

rieure est de l'hydroxyéthyléthylcellulose et la résine polymère contenue dans la couche supérieure est de la carboxyméthylcellulose réticulée.

28. Milieu enregistreur selon l'une quelconque des revendications 25 à 27 ,caractérisé en ce que le mélange hydrosoluble de sels contenu dans une des couches est substantiellement un mélange de nitrate de zinc et de nitrate d'ammonium, préférentiellement dans les proportions de 1 partie en poids de nitrate d'ammonium pour 2 à 9 parties de nitrate de zinc.

29. Milieu enregistreur selon l'une quelconque des revendications 24 à 28, caractérisé en ce que la couche ou pellicule électrochrome est formée d'abord sur au moins un substrat intermédiaire provisoire, puis transférée après ou avant enregistrement sur le substrat définitif.

30. Milieu enregistreur selon l'une quelconque des revendications 24 à 29, caractérisé en ce qu'au moins une couche conductrice est disposée entre le substrat et la couche ou pellicule de matériau électrochrome.

31. Milieu enregistreur selon l'une quelconque des revendications 24 à 30, caractérisé en ce que le substrat, préférentiellement en forme de feuille, est pris dans le groupe comprenant les papiers bristols et cartons de cellulose, les papiers synthétiques, les films et pellicules de matière plastique transparents et opaques, les papiers enduits ou imprégnés d'une couche de résine imperméable, les complexes papier-plastique, les complexes papier-aluminium, les complexes papier-plastique-aluminium, les tissus et non-tissés de cellulose et synthétiques, le verre, la céramique, la porcelaine.

32. Milieu enregistreur selon la revendication 31, caractérisé en ce que le substrat est pris dans le groupe des papiers de cellulose imperméabilisés superficiellement, et préférentiellement dansles complexes papier-plastique, et la couche ou pellicule électrochrome est déposée sur la face imperméabilisée.

33. Milieu enregistreur selon la revendication 31 caractérisé en ce que le substrat est pris dans le groupe des films et pellicules de matière plastique transparente ou translucide, préférentiellement de polyester, polycarbonate et acétate de

cellulose.

34. Milieu enregistreur selon la revendication 31, caractérisé en ce que le substrat est pris dans le groupe des papiers et non-tissés synthétiques, préférentiellement de polymamide, polyester, polypropylène, polyacrylonitrile, chlorure de polyvinyle et leurs copolymères et le matériau électrochrome imprègne ledit papier ou non-tissé.

35. Dispositif d'enregistrement mettant en oeuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

36. Produit constitué par les images enregistrées sur les milieux enregistreurs selon l'une quelconque des revendications 24 à 34.