

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑰ Numéro de dépôt: 83420117.0

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 41 M 5/26**

⑱ Date de dépôt: 13.07.83

⑳ Priorité: 16.07.82 FR 8212845

④③ Date de publication de la demande:  
25.04.84 Bulletin 84/17

⑥④ Etats contractants désignés:  
BE CH DE GB IT LI

⑦① Demandeur: **AUSSEDAT-REY**  
1 Rue du Petit Clamart, B.P.05  
F-78140 Vélizy-Villacoublay(FR)

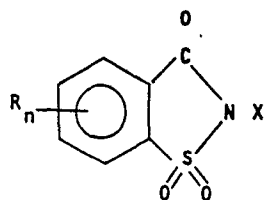
⑦② Inventeur: **Riou, Claude Raymond**  
15, Chemin de Montpellier  
F-74290 Veyrier Du Lac(FR)

⑦③ Inventeur: **Fayard, Jean Florentin**  
7, rue de Savoie  
F-74160 St. Julien en Genevois(FR)

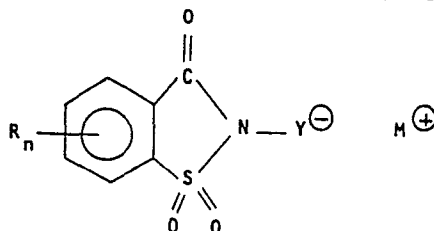
⑦④ Mandataire: **Ropital-Bonvariet, Claude et al,**  
Cabinet **BEAU DE LOMENIE 99**, Grande rue de la  
Guillotière  
F-69007 Lyon(FR)

⑤④ Développeurs de couleur à base de saccharine et/ou de dérivés de saccharine, compositions thermographiques et matériaux d'enregistrement thermographique.

⑤⑦ Compositions d'enregistrements thermographiques.  
Nouveaux développeurs de couleur pour compositions thermographiques consistant en les composés de formule:



ou de leurs sels



Application aux supports d'enregistrement de données en général, par exemple informatiques, médicales, etc...

TITLE MODIFIED  
see front page

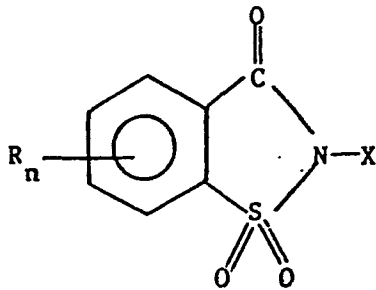
0106772

1

**NOUVEAUX DEVELOPPEURS DE COULEUR A BASE DE SACCHARINE ET/OU DE DERIVES DE SACCHARINE, COMPOSITIONS D'ENREGISTREMENT THERMOGRAPHIQUE LES CONTENANT ET SUPPORTS CORRESPONDANTS.**

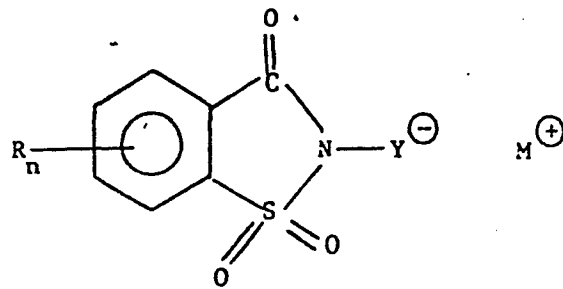
La présente invention concerne de nouvelles compositions d'enregistrement thermographique, ainsi que les supports d'enregistrement thermographiques obtenus à partir de ces compositions. L'invention est caractérisée par l'utilisation de dérivés de la saccharine (ou sulfimide benzoïque, ou dihydro-2,3 benz-1,2 isothiazolone-3 dioxyde-1,1) de formule :

5



10

ou de leurs sels



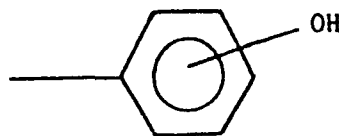
15

(avec Y = X moins un hydrogène)

le ou les substituants R de la partie benzénique, qui sont identiques ou différents avec  $0 \leq n \leq 4$  peuvent être les suivants : H, alkyl,  $\text{NO}_2$ , halogène, aryl,  $\text{NH}_2$ , OH, COOH,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NR}_1\text{R}_2$ ,  $\text{COOR}_3$ ,  $\text{OR}_4$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{alkyl}$  ou aryl, X représentant H ou un groupe possédant un H labile et capable de former un anion stable par perte d'un proton  $\text{H}^+$ , et  $\text{M}^+$  représentant un cation métallique), ou de leurs mélanges, comme développeur de couleur dans des compositions thermoréactives comprenant un composé générateur de couleur. De préférence, X représente H, -OH,  $(\text{CH}_2)_m$ -OH, avec  $1 \leq m \leq 10$ , ou :

20

25



30

l'atome d'hydrogène étant particulièrement préféré. Lors d'une élévation de température, ces dérivés de la saccharine ou leurs sels réagissent avec le générateur de couleur pour donner une coloration irréversible. Ces deux types de produits sont conditionnés sur un support (papier ou autre) qui peut être utilisé dans tous les appareils ayant un système de visualisation thermique des informations : par exemple imprimantes de calculateurs, appareils de veille médicaux et industriels, télécopieurs ...

Actuellement, les utilisations industrielles de la saccharine et de ses dérivés sont les suivantes.

- Agent édulcorant : en effet, à cause de sa saveur sucrée intense, la saccharine trouve ici sa principale application.
- Agent complexant de l'argent métallique formé par réduction dans un système photothermographique, permettant d'intensifier les couleurs. FUJI PHOTO FILM Co., FR 1 542 505, 18 octobre 1968. 3 M, US 3 080 254 (5 mars 1963).

Dans ce brevet US 3 280 254, on a préconisé l'utilisation de certains dérivés hétérocycliques dont la saccharine pour former des complexes, sous forme conique, avec des ions argent.

Dans la présente demande la saccharine est utilisée sous une autre forme et en présence de colorants pour réagir avec ces derniers.

- Agent bactéricide et fongicide : c'est le cas de certains dérivés de la saccharine substitués convenablement.

JAPAN AGRICULTURAL CHEMICALS AND INSECTICIDES Co. LTD,  
Japan 72 46,059 (20 novembre 1972),

MEIJI SEIKA KAISHA LTD, Japan Kokai,  
Tokkyo Koho 79,109,968 (29 août 1979),  
79,109,986 (29 août 1979),

KUMIAI CHEMICAL INDUSTRI Co. LTD,  
Japan 73,05,906 (21 février 1973),  
Japan 73,08,500 (15 mars 1973),  
Japan Kokai 73,08,929 (3 février 1973).

- Agent retardateur de combustion et ignifugeant :  
DYNAMIT NOBEL A. G., Ger. offen. 2,800,019, 2 janvier 1978,  
CIBA GEIGY A. G., Ger. Offen 2,727,699, 5 janvier 1978,  
Ger. Offen 2,727,775, 5 janvier 1978.

- Catalyseur de réticulation d'adhésifs : NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORP., Ger. Offen 2,805,174, 1er février 1979 et US 4,052,244, 4 octobre 1977.

5 Toutes ces utilisations n'ont rien à voir avec l'utilisation objet de la présente invention : développeur de générateurs de couleur dans des compositions thermoréactives.

L'augmentation récente des besoins en information et en communication a fait progresser l'utilisation et la demande de systèmes d'enregistrements, de transmission et de restitution de données.  
10 Parmi ceux-ci, les systèmes thermoréactifs connaissent un essor très important et cela pour plusieurs raisons :

- le processus de formation de l'image est simple et permet d'obtenir des reproductions de bonne qualité en ce qui concerne la couleur et le contraste,
- 15 - les appareils utilisés sont souvent faciles à entretenir et à utiliser,
- la feuille d'enregistrement thermique, en plus de ses performances techniques remarquables, a un coût relativement faible.

20 Comme feuilles d'enregistrement sensibles à la chaleur pouvant être utilisées pour ces applications, on connaît celles décrites initialement dans le brevet français n° 1 440 892 (NATIONAL CASH REGISTER COMPANY) et par la suite, dans la cascade de brevets dérivant de ce système principal, ainsi par exemple les brevets  
25 US 3 539 375 (NCR Company) et US 3 746 675 (NCR Company).

Tous ces brevets ont trait au système suivant : le chauffage induit la réaction à l'état fondu d'un leuco-colorant chromogène incolore ou de couleur pâle (générateur de couleur) et d'une substance phénolique (développeur) et conduit à la formation  
30 d'une espèce colorée.

Différents couples leuco-colorants - composés phénoliques ont été décrits pour ces applications thermographiques. Pour les premiers on peut citer : les spiropyranes indoliniques, les lactones de colorants triphényl-méthane, des composés de la famille des  
35 fluoranes, des phtalides, les spirodihydropyrannes (brevet français

n° 2 272 082), les chromènes ou chromanes, etc ... Pour les seconds, on peut citer : le bisphénol A (isopropylidène -4,4' diphénol), le p-tertiobutylphénol, le p-phénylphénol, le p,p' (méthyl-1 -n-hexyli-dène) diphénol, les résines novolaques phénoliques, etc ...

- 5 On connaît également, comme compositions d'enregistrement thermo-réactif, celles contenant d'autres développeurs des leuco-colorants décrits ci-dessus, à la place des composés phénoliques, comme par exemple :
- 10 - des sels métalliques d'acides organiques et, de préférence, gras (résinates, acétates, phénates, stéarates, ricinoléates, oléates, etc ...). Brevet suisse n° 406 257 (NCR Company),
  - des composés de structure 
$$Z - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - A_1 - (X_1)_m$$
  - Demande de brevet en FRANCE n° 79 28 857 (CIBA-GEIGY A. G.),
  - des carbonates ou éthers dérivés de dihydroxy-2,3 naphthalène.
  - 15 Demande de brevet en FRANCE n° 2 427 210 (78-16 954) (LA CELLOPHANE),
  - des dérivés siliciés et phosphorés du dihydroxy-2,3 naphthalène. Demande de brevet en FRANCE n° 2 427 209 (78-16 953) (LA CELLOPHANE),
  - 20 - des monoaldéhydes ou polyaldéhydes substitués électronégativement et/ou leurs produits de réaction avec un composé organique contenant des groupes hydroxyle ou bien les produits intermédiaires. Demande de brevet en FRANCE n° 2 391 858 (78-15 806) (CIBAGEIGY A. G.).

25 Tous ces procédés ont, bien sûr, leurs qualités propres. Il n'en demeure pas moins qu'ils ont pour la plupart des imperfections, notamment, en ce qui concerne la stabilité et la persistance à long terme de l'image enregistrée. En effet, la plupart de celles-ci présentent un affaiblissement plus ou moins marqué des colorations

30 enregistrées sous l'effet de la lumière ambiante, ainsi qu'une montée du voile de fond à l'humidité et à la chaleur.

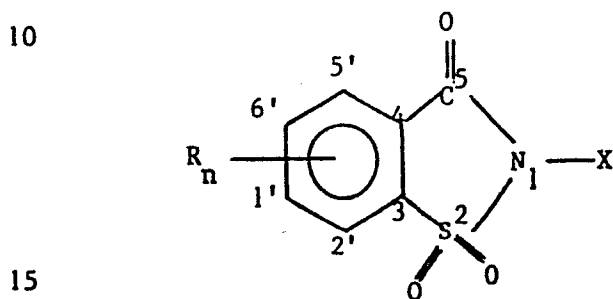
Cette stabilité de l'image enregistrée et du fond non coloré dépend, bien évidemment, de la nature et de la structure du générateur de couleur leuco-colorant utilisé, mais également du

35 développeur choisi en combinaison avec lui. La combinaison retenue

entre le précurseur de colorant et le révélateur a donc une grande importance sur les qualités de conservation du papier et de l'image enregistrée.

Il a été découvert, selon l'invention, que, dans des compositions thermoréactives, une famille tout-à-fait différente de composés pouvait être utilisée comme développeur en association avec des précurseurs de colorants classiques.

Cette famille est constituée par les dérivés de la saccharine de structure



le ou les substituants R, identiques ou différents avec  $0 \leq n \leq 4$ , pouvant être H, alkyl, aryl,  $\text{NO}_2$ , halogène,  $\text{NH}_2$ , OH, COOH,  $\text{NR}_1\text{R}_2$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{alkyl ou aryl}$ ),  $\text{COOR}_3$  ( $\text{R}_3 = \text{alkyl ou aryl}$ ),  $\text{OR}_4$  ( $\text{R}_4 = \text{alkyl ou aryl}$ ),  $\text{SO}_3\text{H}$ , X étant H ou un groupement possédant un H labile et capable de former un anion stable par perte d'un proton  $\text{H}^+$  et, de préférence, H, - OH,  $(\text{CH}_2)_m - \text{OH}$  avec  $1 \leq m \leq 10$ , ou

20



Comme exemples non limitatifs, nous pouvons citer : la saccharine, la bromo-1' saccharine, la nitro-1' saccharine, l'amino-1' saccharine, l'acide saccharine carboxylique-5', la meta ou para disaccharine, la methylol-1' saccharine, etc ...

30

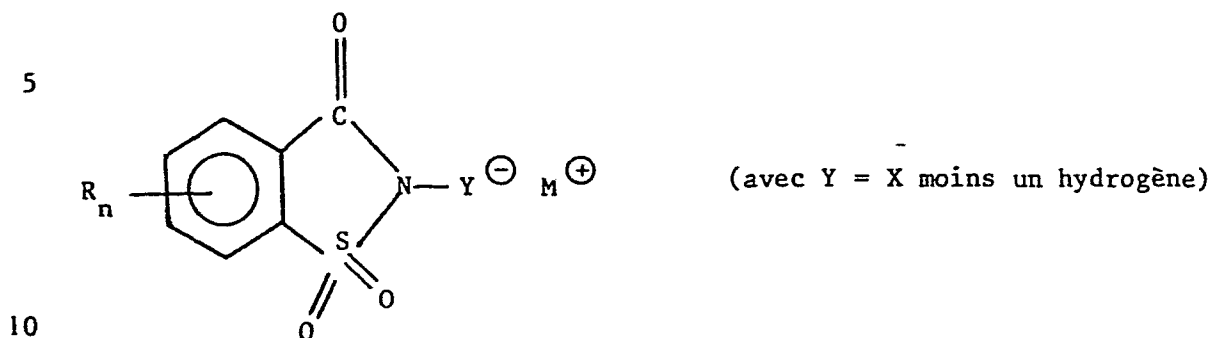
De plus amples renseignements sur ces composés, en tant que produits chimiques, peuvent être obtenus dans les publications suivantes :

- Traité de chimie organique de V. GRIGNARD "Hétérocycles à deux hétéroatomes N et S", p. 548 et suivantes.

35

- G. B. KAUFFMAN et P. M. PRIEBE, *Ambix*, 1978, 25 (3), 191-207."

Ces composés dérivés de la saccharine sont utilisés, soit tels quels, soit sous forme de sels



Ces sels sont obtenus par réaction directe du dérivé de la saccharine avec un sel métallique adéquat, ainsi, par exemple, les sels des métaux suivants : Cu, Cd, Co, Fe (II), Ni, Mn, Zn.

15 Comme littérature concernant l'obtention et les propriétés chimiques classiques des sels de saccharine, nous pouvons citer :

- *Traité de Chimie Organique* de V. GRIGNARD "Hétérocycles à deux hétéroatomes N et S", p. 548 et suivantes.
  - KVD, Alexander ; KOHL, Albert ; *Ger. Offen* 2,610,853, 22 septembre 1977.
  - MAGRI A. D., D'ASCENZO G., NUNZIANTE CESARO S., Chiacchierini, E. ; *Thermochim. Acta*, 1980, 36 (3) 279-86.
- 20

Les compositions d'enregistrement thermographique selon l'invention contiennent donc les constituants suivants :

- 25 - un ou plusieurs générateurs de couleur ("color-former") : ce produit peut appartenir à diverses familles chimiques classiquement utilisées en thermoréactif comme, par exemple, les lactones de colorants triphényl méthane, les fluoranes, les phtalides, les leuco-colorants de triaryl méthanes, les spiropyranes, les chromènes, les chromanes, les leuco-colorants de phénoxazine ou phénothiazine substituée.
- 30

Comme générateurs de couleur, on mentionne à titre d'exemples non limitatifs les composés suivants :

- 35 3,3-bis (p-diméthylaminophényl)-6-diméthylaminophtalide (CVL), 3,3-bis-(p-diméthylaminophényl) phtalide, 3-(p-

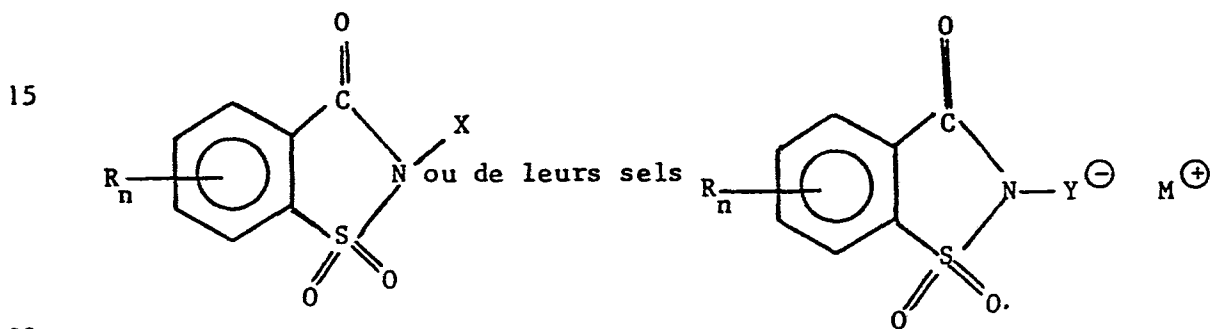
diméthylaminophényl)-3-(1,2-diméthylindole-3-yl) phtalide,  
 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(2-méthylindole-3-yl) phta-  
 lide, 3,3-bis-(1,2-diméthylindole-3-yl)-5-diméthylamino-  
 phtalide, 3,3-bis-(1,2-diméthylindole-3-yl)-6-diméthyla-  
 5 aminophtalide, 3,3-bis-(9-éthylcarbazole-3-yl)-5-diméthyl-  
 aminophtalide, 3,3-bis (2-phénylindole-3-yl)-5-diméthyl-  
 aminophtalide, 3-p-diméthylaminophényl-3-(1-méthylpyr-  
 role-2-yl)-6-diméthylaminophtalide, éther benzylique de  
 4,4'-bis-diméthylaminobenshydrine, N-halogénophényl-  
 10 leuco-auramine, N-2,4,5-trichlorophényl-leuco-auramine,  
 rhodamine-B-anilinolactame, rhodamine-(p-nitro-anilino)  
 lactame, rhodamine-(p-chloroanilino) lactame, 7-diméthyl-  
 amino-2-méthoxyfluorane, 7-diéthylamino-2-méthoxyfluor-  
 rane, 7-diéthylamino-3-méthoxyfluorane, 7-diéthylamino-  
 15 3-chlorofluorane, 7-diéthylamino-3-chloro-2-méthylfluor-  
 rane, 7-diéthylamino-2, 3-diméthylfluorane, 7-diéthyla-  
 mino-(3-acétylméthylamino) fluorane, 7-diéthylamino-  
 (3-méthylamino) fluorane, 3,7-diéthylaminofluorane, 7-  
 diéthylamino-3-(dibenzylamino) fluorane, 7-diéthylamino-  
 20 3-(méthylbenzylamino) fluorane, 7-diéthylamino-3-  
 (chloréthylméthyl-amino) fluorane, 7-diéthylamino-3-  
 (diéthylamino) fluorane, 2-phénylamino-3-méthyl-6-(N-  
 éthyl-N-p-toluyl)amino-fluorane, bleu de benzoyl-leu-  
 cométhylène, bleu de p-nitrobenzyl-leucométhylène,  
 25 3-méthyl-spiro-dinaphtopyrane, 3-éthyl-spiro-dinaphtopy-  
 rane, 3,3'-dichloro-spiro-dinaphtopyrane, 3-benzyl-  
 spiro-dinaphtopyrane, 3-méthyl-naphto-(3-méthoxybenzo)-  
 spiro-pyrane et 3-propyl-spiro-dibenzopyrane. Les subs-  
 tances chromogènes incolores mentionnées ci-dessus  
 30 peuvent être utilisées individuellement ou en mélange.

Les dérivés de la saccharine utilisés selon l'invention permettent  
 de développer d'une manière optimale tous les générateurs de cou-  
 leur connus. Ce développement est optimal compte tenu du généra-  
 teur de couleur utilisé. Toutefois, un certain nombre de qualités  
 35 de la trace formée : couleur, stabilité, intensité ... dépendent



principalement de la nature du générateur de couleur et, en particulier, de la structure chimique de la famille à laquelle il appartient. Dans notre cas, le développeur de couleur de la famille de la saccharine renforce certaines de ces qualités : intensité, stabilité à la lumière, à l'humidité, mais ne les modifie pas radicalement. Ainsi, par exemple, un générateur de couleur conduisant, par l'action d'un développeur de couleur classique à un colorant peu stable à la lumière, verra, par l'utilisation de dérivés de la saccharine, sa tenue à la lumière un peu améliorée, mais elle n'en deviendra pas pour autant excellente.

- un développeur de couleur, caractéristique de l'invention, appartenant à la famille des dérivés de la saccharine



tels que définis précédemment.

Ces compositions contiennent en outre toutes les espèces nécessaires à la formation d'une couche de bonne qualité sur le support.

- un liant polymérique dont le principal rôle est d'assurer la cohésion de l'ensemble de l'émulsion, ainsi que son accrochage sur le support. Il peut intervenir également par ses caractéristiques propres sur le ramollissement de la couche. Ces liants sont, soit solubles dans l'eau (le générateur de couleur et le développeur étant, la plupart du temps, insolubles ou très faiblement solubles dans l'eau), dans ce cas, on peut opérer en une couche, soit solubles dans des solvants organiques, dans ce cas, il vaut mieux opérer en deux couches quand le solvant utilisé solubilise le générateur de couleur ou le développeur pour éviter toute réaction prématurée entre ces deux composés. Le générateur de couleur et le développeur sont alors placés dans des couches différentes. Ces

- liants peuvent être choisis dans les familles suivantes : polymères ou latex acryliques, vinyliques, cellulosiques, styréniques, halogénés, maléiques ... Comme exemples non limitatifs nous pouvons citer : l'amidon, l'alcool polyvinylique, l'hydroxyéthyl
- 5 cellulose, la méthyl cellulose, la carboxy-méthyl cellulose, la gélatine, la caséine, la gomme arabique, des sels de copolymères de styrène et d'anhydride maléique, une émulsion d'un copolymère de styrène et de butadiène, une émulsion d'un copolymère d'acétate de vinyle et d'anhydride maléique, un copolymère de chlorure de
- 10 vinylidène ...
- des cires ou composés à bas point de fusion qui servent à ajuster la température de réaction du milieu à une valeur désirée, à empêcher l'adhésion à la tête chauffante, à éviter la salissure par friction, par exemple cires paraffiniques, cires polyoléfiniques,

15 amides gras et leurs dérivés de méthylol, acides gras supérieurs et leurs sels métalliques, les produits de condensation d'un acide gras supérieur et d'un amine, des esters de polyalcools et d'acides gras supérieurs, des alcools supérieurs ...

  - une charge pigmentaire destinée à donner une meilleure consistance

20 à la composition de couchage, à améliorer la blancheur du fond, à réduire les problèmes de poissage de la couche et les phénomènes d'encrassement et d'usure des appareils utilisant ces émulsions, par exemple :  $\text{CaCO}_3$ , kaolin, talc, amidon,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , argile calcinée, pigments organiques comme des polymérisats urée-formaldéhyde (par exemple "Pergopak" de CIBAGEIGY),

25 silice colloïdale ou précipitée, silicoaluminates divers ...

  - différents adjuvants couramment utilisés pour la préparation et le couchage des émulsions : dispersants, azurants, tensio-actifs, anti-mousse, plastifiants, antioxydants, anti UV, agents tamponnant le pH du milieu et stabilisant la composition comme  $\text{NaHCO}_3$

30 ou  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Le choix et la nature de chacun de ces produits étant aisément effectués par un homme de l'art.

Tous ces différents constituants sont broyés, émulsionnés ou dissouts dans le milieu et couchés en une ou plusieurs couches

35 sur un support papier ou autre (plastique par exemple). De préférence, le générateur de couleur et le développeur de couleur sont broyés séparément, de manière à éviter toute réaction prématurée. Les deux

dispersions étant mélangées avant le couchage dans le cas d'une en-  
duction en une couche. La nature, le grammage du support, ainsi que  
le nombre et l'épaisseur des couches et leur mode d'enduction dépen-  
dent de l'utilisation prévue, ainsi que de l'effet recherché, et  
5 sont aisément déterminés par un homme de l'art.

Les différents exemples donnés ci-après le sont pour  
illustration et ne sont en aucun cas limitatifs.

Exemple 1 :

On broie séparément les compositions suivantes :

10	(1)	Alcool polyvinylique Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau (RHONE POULENC) .....	46	g
		Saccharine .....	97	g
		Crodamide S (Stearamide de CRODA LTD) .....	37	g
		Stéarate de Zinc .....	16	g
15		Silice K 320 (silice précipitée de DEGUSSA) .....	74	g
		Martifin (Hydroxyde d'aluminium de Martinswerk) ...	30	g
		Eau .....	696	g
	Dispex (polyacrylate de COATEX) .....	4	g	
			1 000	g
20	(2)	Noir Pergascript IBR (color former de CIBA-GEIGY) .	58	g
		Methylcellulose Methocel ST 65 HG 50 à 5 % dans l'eau (DOW CHEMICAL) .....	105	g
		Crodamide S .....	51	g
		Amidon de blé .....	50	g
25		Eau .....	730	g
		Dispex (polyacrylate) .....	4	g
		Protesol DOS (tensioactif de PROTEX) .....	2	g

Puis on prépare le mélange suivant :

			1 000	g
30		Broyage (1) .....	50	g
		PVA Rhodoviol 4/20 à 15 % dans l'eau .....	14	g
		Eau .....	20	g
		Broyage (2) .....	22	g

qui est couché à raison de 6,5 g/m<sup>2</sup> sec sur un papier de 50 g/m<sup>2</sup>.

Après séchage et calandrage, le papier est utilisé sur un téléco-  
35 pieur XEROX 485. Nous obtenons une bonne qualité de restitution de  
l'original, avec des densités de noir de 0,90 à 1,00. Ces densités  
sont mesurées par réflexion avec un densitomètre GAM RD 144 (filtre  
WRATTEN n° 106).

Exemple 2 :

On broie séparément les compositions suivantes :

(1)	{	Saccharine .....	20	g
		Alcool polyvinylique Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau.....		5 g
		Acétate de zinc .....	12	g
		Eau .....	70	g
		Dispex .....	0,5	g

et :

(2)	{	Crystal violet lactone (Reakt Violet K de BASF)	25	g
		Amidon de blé .....	85	g
		Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau .....	115	g
		Crodamide S .....	67	g
		Stéarate de zinc .....	17	g
		Dispex .....	4	g
		Protesol DOS .....	2	g
Eau .....	685	g		
			1 000	g

Puis, on prépare le mélange suivant :

{	Broyage (1) .....	33	g
	Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau .....	15	g
	Broyage (2) .....	30	g

qui est couché à raison de  $6,5 \text{ g/m}^2$  sec environ sur un papier de  $55 \text{ g/m}^2$ . Après séchage et calandrage, ce papier est utilisé sur une machine à calculer de bureau à imprimante thermique OLIVETTI LOGOS n° 7. La trace bleue a une densité de 1,0 (densitomètre GAM RD 144, filtre WRATTEN n° 106). Le seuil de réaction du papier est très marqué et se situe à  $85^\circ \text{ C}$  environ.

Exemple 3 :

On broie d'une manière homogène la composition suivante :

{	Latex DV 571 (ROHM Darmstadt) à 50 % .....	14	g
	Saccharine .....	97	g
	Crodamide S .....	37	g
	Stéarate de zinc .....	16	g
	Silice K 320 .....	74	g

	Martifin .....	30	g
	Eau .....	696	g
	Polysel (de la BASF) .....	4	g

On dépose cette couche à raison de  $4 \text{ g/m}^2$  sec sur un support  
 5 papier de  $55 \text{ g/m}^2$  puis, après séchage, on dépose par dessus, à rai-  
 son de  $3 \text{ g/m}^2$  sec environ, la composition suivante préalablement  
 broyée :

	Color former Noir Pergascript IBR .....	58	g
	Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau .....	105	g
10	Crodamide S .....	51	g
	Amidon de blé .....	50	g
	Eau .....	730	g
	Dispex .....	4	g
	Protesol DOS .....	2	g

15 Après séchage et éventuellement calandrage, ce papier est utilisé  
 dans un appareil pour enregistrement d'électrocardiogrammes du type  
 "cardiopan 571" de PHILIPS et permet d'obtenir un tracé noir très  
 finement résolu, quelle que soit la vitesse de défilement du papier  
 50, 25 ou 10 mm/s. La densité de la trace est de 1,15 (densitomètre  
 30 GAM RD 144, filtre WRATTEN n° 106).

Exemple 4 :

On broie d'une manière homogène la composition suivante :

	Saccharine .....	115	g
	Ixan SGA (polychlorure de vinylidène produit par SOLVAY) à 20 % dans l'acétate d'éthyle .....	420	g
25	Al (OH) <sub>3</sub> Martifin .....	60	g
	Acétate d'éthyle .....	300	g

On dépose cette couche à raison de  $4 \text{ g/m}^2$  sur un support polyester  
 Terphane de RHONE POULENC de  $100 \mu$  d'épaisseur. Après séchage, on  
 30 dépose par dessus, à raison de  $3 \text{ g/m}^2$  sec environ, la composition  
 suivante, préalablement broyée :

	Color former Rouge Pergascript I. G. B. ....	37,5	g
	Amidon de blé .....	120	g
	Alcool polyvinylique Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau .....	166	g
35			

}	Cire Crodamide S .....	50 g
	Stéarate de zinc .....	25 g
	Eau .....	1 000 g

Après séchage et éventuellement calandrage, ce film thermoréactif  
 5 est testé sur un appareil "Thermotest" de la Société SETARAM (LYON).  
 Nous obtenons des traces rouges de densité 1,4 (densitomètre GAM RD  
 144, filtre WRATTEN vert n° 581). Le seuil de réaction de ce papier  
 est bien marqué et se situe à 85° C environ.

Exemple 5 :

10 On disperse d'une manière homogène la composition suivante, après  
 avoir broyé séparément le color-former et la saccharine, les autres  
 constituants étant répartis équitablement entre les deux broyages :

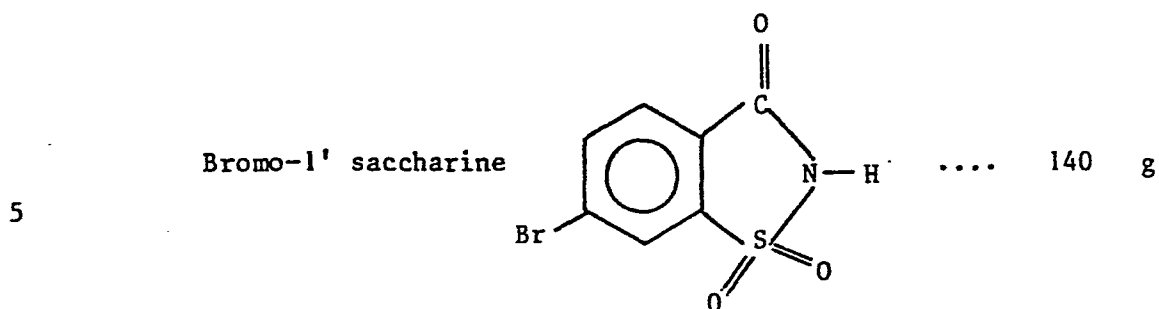
}	Pliolite SAVB (copolymère vinyl toluène acrylate vendu par GOOD YEAR) à 50 % dans le WHITE	
	15 SPIRIT .....	30 g
	Cire HOECHST C .....	8,1 g
	Saccharine .....	31,7 g
	Martifin Al (OH) <sub>3</sub> .....	40 g
	Color former bleu crystal violet lactone .....	5,2 g
	20 Essence DHN 60 (ESSO CHIMIE) .....	430 g
Montanox 80 (agent d'étalement de SEPPIC) .....	0,5 g	

On dépose cette couche sur un papier de 50 g/m<sup>2</sup> à raison de 6,5 g/m<sup>2</sup>.  
 Après séchage et calandrage, ce papier est utilisé sur une impri-  
 mante thermique ANDERSON-JACOBSON AJ 630 (10 caractères par inch et  
 25 6 lignes par inch) et nous permet d'obtenir des enregistrements  
 bleus d'une densité de 1,0 à 0,85, suivant la vitesse sélectionnée :  
 10, 15 ou 30 caractères par seconde (densitomètre GAM RD 144, filtre  
 WRATTEN n° 106).

Le seuil de réaction est très marqué et se situe aux alentours de  
 30 95° C.

Exemple 6 :

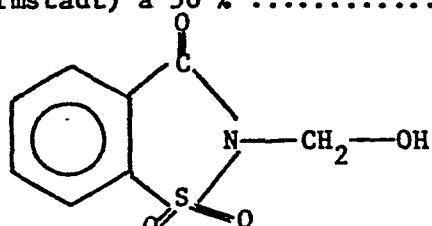
Cet exemple est identique à l'exemple 1, si ce n'est que l'on rem-  
 place dans le broyage (1) la saccharine ..... 97 g par :



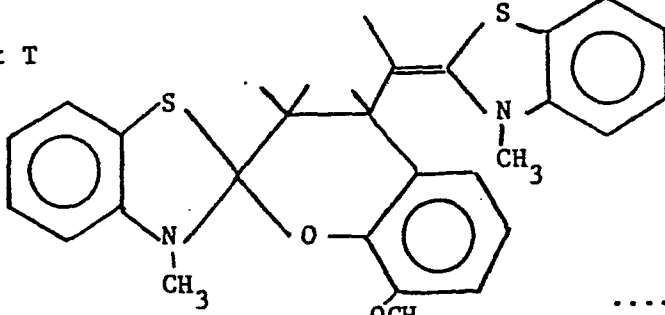
Les résultats obtenus dans des conditions identiques avec une telle formulation sont comparables à ceux obtenus dans l'exemple 1.

10 Exemple 7 :

On broie d'une manière homogène la composition suivante :

	Latex DV 571 (ROHM Darmstadt) à 50 % .....	14	g
15	Methylol saccharine		
			
	.....	113	g
	Crodamide S .....	37	g
	Stéarate de zinc .....	16	g
20	Silice K 320 .....	74	g
	Martifin .....	30	g
	Eau .....	696	g
	Polysel BASF .....	4	g

25 On dépose cette composition à raison de  $4 \text{ g/m}^2$  sec sur un support papier de  $55 \text{ g/m}^2$ . Puis, après séchage, on dépose par dessus, à raison de  $3 \text{ g/m}^2$  sec environ, la composition suivante préalablement broyée :

30	Produit T		
		60	g
	Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau .....	105	g
35	Crodamine S .....	51	g

Amidon de blé .....	50	g
Eau .....	730	g
Dispex .....	4	g
Protesol DOS .....	2	g

5 Après séchage et calandrage, ce papier est utilisé dans un appareil pour enregistrement d'électrocardiogrammes du type "Cardiopan 571" de PHILIPS et permet d'obtenir un tracé marron foncé très finement résolu, quelle que soit la vitesse de défilement du papier : 50, 25 ou 10 mm/s. La densité de la trace est de 0,90 (densitomètre  
10 GAM RD 144, Filtre WRATTEN n° 106).

Exemple 8 :

On broie séparément les compositions suivantes :

15	(1)	Saccharine .....	20	g	
		Alcool polyvinylique Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau .....	5	g	
		Nitrate de Manganèse .....	12	g	
		Eau .....	70	g	
		Dispex .....	0,5	g	
20	(2)	Noir Pergascript IBR .....	25	g	
		Amidon de blé .....	50	g	
		Silice K 320 .....	35	g	
		Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau .....	115	g	
		Crodamide S .....	67	g	
		Stéarate de zinc .....	17	g	
		25	Dispex .....	4	g
		Protesol DOS .....	2	g	
Eau .....	685	g			

Puis on prépare le mélange suivant :

30	{	Broyage (1) .....	33	g
		Rhodoviol 30-5 à 5 % dans l'eau .....	45	g
		Broyage (2) .....	30	g

qui est couché, à raison de  $6,5 \text{ g/m}^2$  sec environ, sur un papier de  $50 \text{ g/m}^2$ . Après séchage et calandrage, ce papier est utilisé sur une machine à calculer de bureau à imprimante thermique HEWLETT-  
35 PACKARD 97. La trace noire légèrement rougeâtre a une densité de



1,15 (densitomètre GAM RD 144, filtre WRATTEN n° 106).

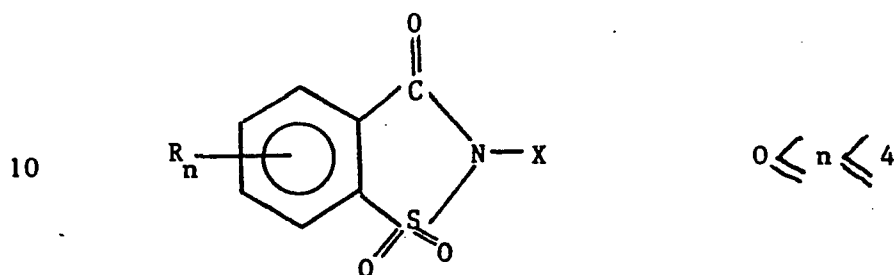
Ces quelques exemples ne sont pas limitatifs mais ont pour but d'illustrer la description de l'invention. Il va de soi que de nombreux autres exemples auraient pu être décrits en changeant le dérivé de la saccharine, le color former, le nombre et la disposition des couches, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

Nous devons en outre souligner que toutes ces compositions ont une bonne stabilité à la lumière et au stockage dans des conditions de température et d'humidité ambiantes, ainsi que dans des conditions plus sévères, à forte humidité par exemple.

REVENDEICATIONS :

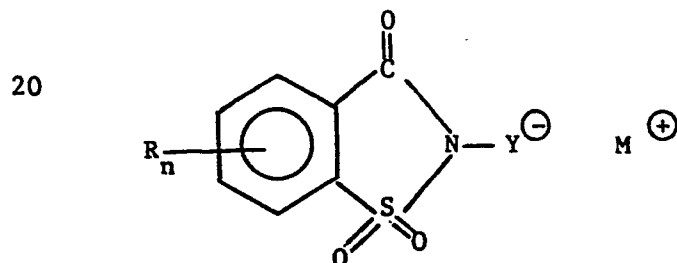
1 - Nouveaux développeurs de couleur à base de saccharine pour compositions thermographiques, destinés à réagir sur un générateur de couleur sous l'effet de la chaleur, caractérisés en ce qu'ils consistent en :

- les composés de formule :



dans laquelle R représente H, alkyl,  $\text{NO}_2$ , halogène, aryl,  $\text{NH}_2$ , OH,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NR}_1\text{R}_2$ ,  $\text{COOR}_3$ ,  $\text{OR}_4$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$  = alkyl ou aryl), X représente H ou un groupement possédant un H labile capable de former un anion stable par perte d'un proton  $\text{H}^+$ ,

- ou leurs sels de formule



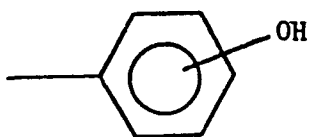
25

(avec  $\text{Y} = \text{X}$  moins un hydrogène)

dans laquelle R et n sont tels que définis ci-dessus et  $\text{M}^+$  représente un cation métallique.

2 - Nouveaux développeurs selon la revendication 1, caractérisés en ce que  $\text{X} = \text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$  avec  $1 \leq m \leq 10$  ou

35



3 - Nouveaux développeurs selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que  $X = H$ .

4 - Nouveaux développeurs selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce que R est choisi parmi : H, alkyl : inférieur,  
5 halogène, nitro, amino.

5 - Nouveaux développeurs selon les revendications 1 à 4, caractérisés en ce que M est choisi parmi : Cu, Cd, Co, Fe (II), Ni, Mn et Zn.

6 - Nouveaux développeurs selon l'une des revendications  
10 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi :

- . la saccharine,
- . la bromo-1' saccharine,
- . la nitro-1' saccharine,
- . l'amino-1' saccharine,
- 15 . l'acide saccharine carboxylique-5',
- . la meta ou para disaccharine,
- . la methylol-1 saccharine.

7 - Composition thermographique contenant un générateur de couleur et un développeur, caractérisée en ce qu'elle contient,  
20 comme développeur, au moins un composé selon l'une des revendications 1 à 6.

8 - Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le générateur de couleur est choisi parmi les lactones  
25 de colorants triphényl méthane, les fluoranes, les phtalides, les leuco-colorants de triaryl méthanes, les spiropyranes, les chromènes, les chromanes, les leuco-colorants de phénoxazine ou phénothiazine substituée.

9 - Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle contient de plus un liant polymère et/ou des  
30 cires ou composés à son point de fusion, et/ou une charge pigmentaire, et/ou autres additifs classiques.

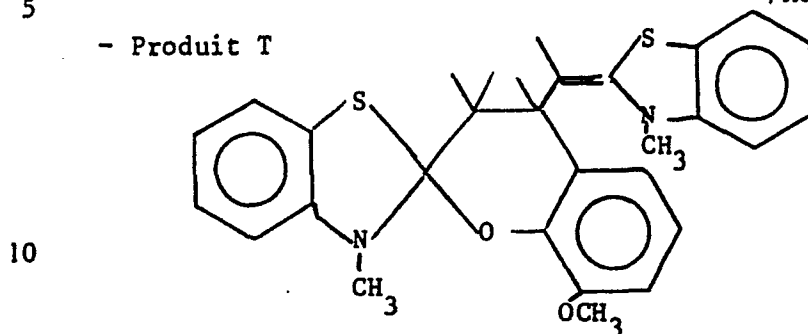
10 - Composition selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que les couples générateur de couleur/développeur sont les suivants :

35 - Noir Pergascript IBR (color former noir)/saccharine,

- Chrystal violet lactone/saccharine-acétate de zinc,
- Rouge Pergascript I-G-B (color former rouge)/saccharine,
- Crystal violet lactone/saccharine,
- Noir pergascript IBR (color former noir)/bromo-1' saccharine,

5

- Produit T



10

- Noir Pergascript IBR (color former noir)/saccharine-nitrate de manganèse

11 - Supports thermographiques, caractérisés en ce qu'ils contiennent une couche d'une composition selon l'une des revendications 7 à 10.

12 - Supports selon la revendication 11, caractérisés en ce qu'ils contiennent, dans cet ordre :

- un support papier,
- une couche d'une composition selon l'une des revendications 7 à 10, sous la forme de deux couches séparées, la première contenant le développeur et la couche supérieure contenant le générateur.

25



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
X, Y D	DE-A-2 727 775 (CIBA-GEIGY A.G.) * Revendications 1,3-6 *	1,2,5	B 41 M 5/26
X, Y D	--- US-A-3 080 254 (E.A. GRANT et al.) * Colonne 3, lignes 29-43 *	1-6	
X, Y D	--- US-A-4 052 244 (M.M. SKOULTCHI) * Colonne 1, lignes 28-43 *	5	
A	--- DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, SECTION CH, vol. 78, no. 29, 18 août 1978, J7-G, page 1 & JP - A - 78 023 205 (MITSUBISHI PAPER MILL) 13-07-1978 * En entier *	7-12	
A	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 96, 11 juillet 1980, page 160 M 20 & JP - A - 55 55891 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K.) 24-04-1980 * En entier *	7-12	B 41 M 5/12 B 41 M 5/26
-----			
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-10-1983	Examineur MARKOWSKI V.F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	