

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
25.03.87

(51) Int. Cl.⁴ : **B 41 M 5/26**

(21) Numéro de dépôt : **83420117.0**

(22) Date de dépôt : **13.07.83**

(54) **Compositions thermographiques et matériaux d'enregistrement thermographique.**

(30) Priorité : **16.07.82 FR 8212845**

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

(45) Mention de la délivrance du brevet :
25.03.87 Bulletin 87/13

(84) Etats contractants désignés :
BE CH DE GB IT LI

(56) Documents cités :
DE-A- 2 727 775
US-A- 3 080 254
US-A- 4 052 244
DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, SECTION
CH, vol. 78, no. 29, 18 août 1978, J7.G, page 1
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 96, 11
juillet 1980, page 160 M 20

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

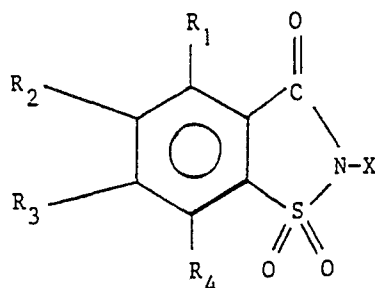
(74) Mandataire : **Ropital-Bonvarlet, Claude et al**
Cabinet BEAU DE LOMENIE 99, Grande rue de la
Guillotière
F-69007 Lyon (FR)

EP 0 106 772 B1

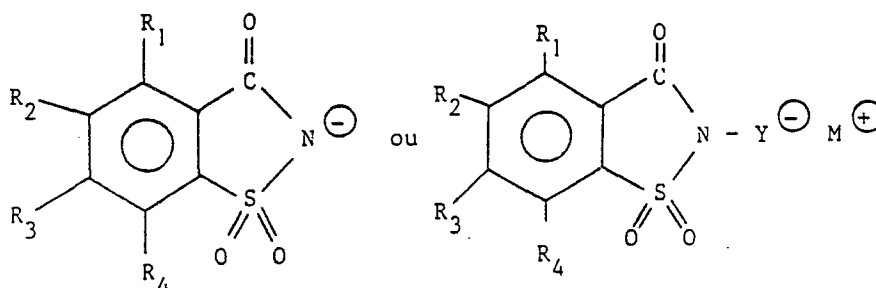
Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne de nouvelles compositions d'enregistrement thermographique, ainsi que les systèmes 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 dioxide-1,1) de formule :

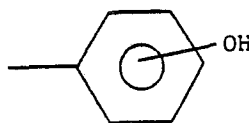


ou de leurs sels de formules :



(avec $Y = X$ moins hydrogène dans le cas où $X \neq H$)

dans lesquelles R_1, R_2, R_3, R_4 identiques ou différents représentent H, alkyl, NO_2 , halogène, aryl, NH_2 , OH, COOH, SO_3H , NZ, Z_2 , $COOZ_3$, OZ_4 ($Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 =$ alkyl ou aryl) X représente H ou un groupement possédant un H labile capable de former un anion stable par perte d'un proton H^+ , et M^+ représente un cation métallique, ou de leurs mélanges, comme développeur de couleur dans des compositions thermoréactives comprenant un composé générateur de couleur, qui n'est pas un sel. De préférence, X représente H, $-OH$, $(CH_2)_m-OH$, avec $1 \leq m \leq 10$, ou :



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. 3M, US 3 080 254 (5 mars 1963). Ce brevet US 3 080 254 décrit des améliorations pour des papiers photothermographiques obtenues par l'incorporation de dérivés hétérocycliques dont la saccharine comme « toning agent ». Le rôle de cet agent est, par une réaction d'ionisation, de donner un anion qui réagit (formation d'un complexe d'argent) avec les ions argent (cations métalliques) adsorbés autour des grains d'argent métallique déjà formés, et conduit ainsi à des grains de plus grosse taille, donc à une image plus dense. Les particules plus grosses conduisent à une réflexion interne de la lumière, à l'intérieur de ces particules, plus importante, et donc à une image apparaissant plus noire. Dans ce cas, la saccharine sous forme anionique sert d'agent complexant pour des cations métalliques, et renforce

physiquement une image métallique déjà créée par une réaction d'oxydo-réduction procédant d'un autre mécanisme dans lequel la saccharine n'intervient pas directement dans le mécanisme de formation de la couleur.

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, Tokyo 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, 1^{er} février 1979 et US 4 052 244, 4 octobre 1977.

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. 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,

— 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.

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 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 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 fluoranes, des phthalides, les spirodihydropyrans (brevet français n° 2 272 082), les chromènes ou chromanes, etc... Pour les seconds, on peut citer : le bisphénol A (isopropylidène-4,4' diphenol), le p-tertiobutylphénol, le p-phénylphénol, le p,p' (méthyl-1-n-hexylidène) diphenol, les résines novolaques phénoliques, etc...

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 :

— 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

Demande de brevet en FRANCE n° 79 28 857 (CIBA-GEIGY A. G.),

— des carbonates ou éthers dérivés de dihydroxy-2,3 naphthalène. 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),

— des monoaldéhydes ou polyaldéhydes substitués électronégativement et/ou leurs produits de réaction avec un composé organique contenant des groupes hydroxyles ou bien les produits intermédiaires. Demande de brevet en FRANCE n° 2 391 858 (78-15 806) (CIBA-GEIGY A.G.).

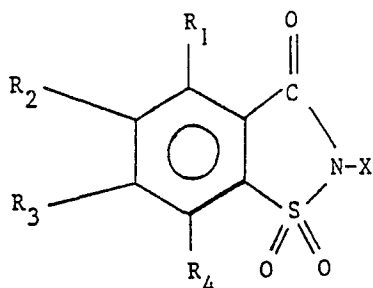
Tous ces procédés ont, bien sûr, leurs qualités propres. Il n'en demeure pas moins qu'ils ont pour la plupart des imperfections, notamment, en ce qui concerne la stabilité et la persistance à long terme de l'image enregistrée. En effet, la plupart de celles-ci présentent un affaiblissement plus ou moins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

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

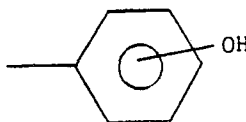
Cette stabilité de l'image enregistrée et du fond non coloré dépend, bien évidemment, de la nature et de la structure du générateur de couleur leuco-colorant utilisé, mais également du développeur choisi en combinaison avec lui. La combinaison retenue entre le précurseur de colorant et le révélateur 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 :



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 identiques ou différents représentent alkyl, aryl, NO_2 , halogène, NH_2 , OH , COOH , NZ , Z_2 (Z_1, Z_2 = alkyl ou aryl) COOZ_3 (Z_3 = alkyl ou aryl), OZ_4 (Z_4 = alkyl ou aryl), SO_3H , X étant H ou un groupement possédant un H labile et capable de former un anion stable par perte d'un proton H^+ et, de préférence, H , $-\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ avec $1 \leq m \leq 10$, ou



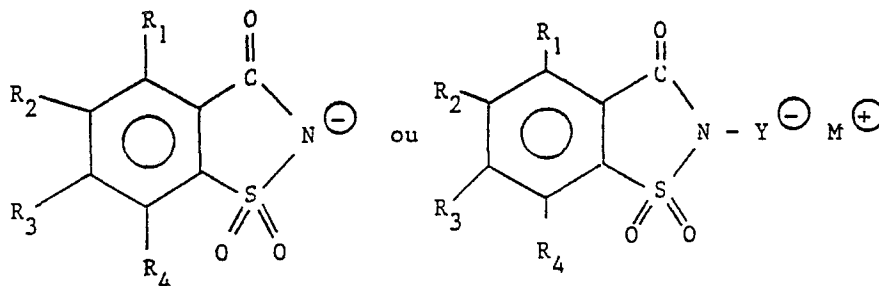
Comme exemples non limitatifs, nous pouvons citer : la saccharine, la bromo-1' saccharine, la nitro-1' saccharine, l'amino-1' saccharine, l'acide saccharine carboxylique-5', la méta ou para disaccharine, la méthylol-1 saccharine, etc...

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.

— 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 :



(avec $\text{Y} = \text{X}$ moins hydrogène dans le cas où $\text{X} \neq \text{H}$)

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.

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., MUNZIANTE CESARO S., Chiacchierini, E. ; Thermochim. Acta, 1980, 36 (3) 279-86.

Les compositions d'enregistrement thermographique selon l'invention contiennent donc les consti-

tuants suivants :

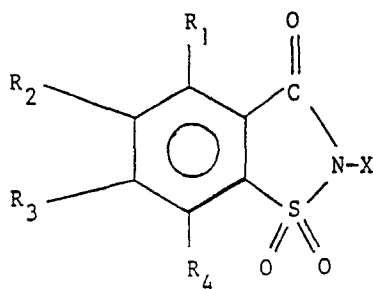
- un ou plusieurs générateurs de couleur (« color-former ») : ce produit peut appartenir à diverses familles chimiques classiquement utilisées en thermoréactif comme, par exemple, les lactones de colorants triphényl méthane, les fluoranes, les phtalides, les leuco-colorants de triaryl méthanes, les spiropyrannes,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

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

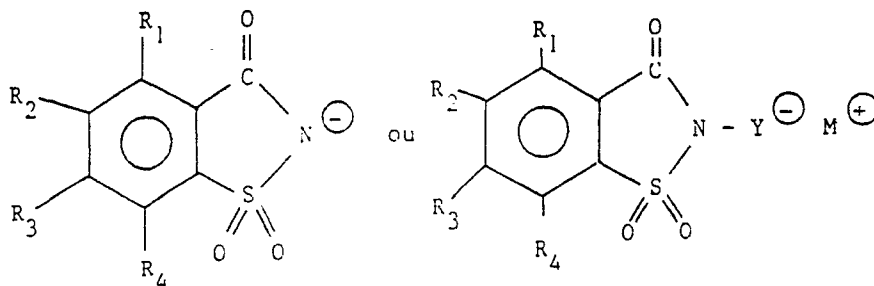
- 3,3-bis (p-diméthylaminophényl)-6-diméthylaminophtalide (CVL), 3,3-bis-(p-diméthylaminophényl) phtalide, 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(1,2-diméthylindole-3-yl) phtalide, 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(2-méthylindole-3-yl) phtalide, 3,3-bis-(1,2-diméthylindole-3-yl)-5-diméthylaminophtalide, 3,3-bis-(1,2-diméthylindole-3-yl)-6-diméthylaminophtalide, 3,3-bis-(9-éthylcarbazole-3-yl)-5-diméthylaminophtalide, 3,3-bis(2-phénylindole-3-yl)-5-diméthylaminophtalide, 3-p-diméthylaminophényl-3-(1-méthylpyrrole-2-yl)-6-diméthylaminophtalide, éther benzylque de 4,4'-bis-diméthylaminobenshydrine, N-halogénophényl-leuco-auramine, N-2,4,5-trichlorophényl-leuco-auramine, rhodamine-B-anilinolactame, rhodamine-(p-nitro-anilino) lactame, rhodamine-(p-chloranilino) lactame, 7-diméthylamino-2-méthoxyfluorane, 7-diéthylamino-2-méthoxyfluorane, 7-diéthylamino-3-méthoxyfluorane, 7-diéthylamino-3-chlorofluorane, 7-diéthylamino-3-chloro-2-méthylfluorane, 7-diéthylamino-2, 3-diméthylfluorane, 7-diéthylamino-(3-acétylméthylamino) fluorane, 7-diéthylamino-(3-méthylamino) fluorane, 3,7-diéthylaminofluorane, 7-diéthylamino-3-(dibenzylamino) fluorane, 7-diéthylamino-3-(méthylbenzylamino) fluorane, 7-diéthylamino-3-(chloréthylméthyl-amino) fluorane, 7-diéthylamino-3-(diéthylamino) fluorane, 2-phénylamino-3-méthyl-6-(N-éthyl-N-p-toluy) amino-fluorane, bleu de benzoyl-leucométhylène, bleu de p-nitrobenzyl-leucométhylène, 3-méthyl-spiro-dinaphtopyrane, 3-éthyl-spiro-dinaphtopyrane, 3,3'-dichloro-spiro-dinaphtopyrane, 3-benzyl-spiro-dinaphtopyrane, 3-méthyl-naphto-(3-méthoxybenzo)-spiro-pyrane et 3-propyl-spiro-dibenzopyrane. Les substances chromogènes incolores mentionnées ci-dessus 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 couleur connus. Ce développement est optimal compte tenu du générateur de couleur utilisé. Toutefois, un certain nombre de qualités 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 :



ou de leurs sels :



(avec Y = X moins hydrogène dans le cas où X ≠ H)

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.

- 5 — 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
- 10 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 on peut citer : l'amidon, l'alcool polyvinylique, l'hydroxyéthyl cellulose, la
- 15 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 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, 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...
- 20 — une charge pigmentaire destinée à donner une meilleure consistance 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 : CaCO_3 , kaolin, talc, amidon, TiO_2 , ZnO , MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, argile calcinée, pigments organiques comme des polymérisats urée-formaldéhyde (par exemple « Pergopak » de CIBA-GEIGY), silice colloïdale ou précipitée, silicoaluminates divers...
- 25 — 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 NaHCO_3 ou NH_4HCO_3 . Le choix et la nature de chacun de ces produits étant aisément effectués par un homme de l'art.
- 30
- 35 Tous ces différents constituants sont broyés, émulsionnés ou dissous dans le milieu et couchés en une ou plusieurs couches 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 enduction en une couche. La nature, le grammage du support, ainsi que le nombre et l'épaisseur des
- 40 couches et leur mode d'enduction dépendent de l'utilisation prévue, ainsi que de l'effet recherché, et 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

45 On broie séparément les compositions suivantes :

50	(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
		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
			<hr/>
			1 000 g
60	(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
		Eau	730 g
		Dispex (polyacrylate)	4 g
		Protesol DOS (tensioactif de PROTEX)	2 g
			1 000 g

O 106 772

Puis on prépare le mélange suivant :

5	{	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/m² sec sur un papier de 50 g/m².

Après séchage et calandrage, le papier est utilisé sur un télécopieur XEROX 485. Nous obtenons une
10 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

15

On broie séparément les compositions suivantes :

20	(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 :

25	{	Crystal violet lactone (Reakt Violet K de BASF)	25 g
		Amidon de blé	85 g
30	(2) {	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
35			<hr/> 1 000 g

Puis, on prépare le mélange suivant :

40	{	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 g/m² sec environ sur un papier de 55 g/m². Après séchage et calandrage,
45 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 °C environ.

50

Exemple 3

On broie d'une manière homogène la composition suivante :

55	{	Latex DV 571 (ROHM Darmstadt) à 50 %	14 g
		Saccharine	97 g
		Crodamide S	37 g
		Stéarate de zinc	16 g
60	{	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 g/m² sec sur un support papier de 55 g/m² puis, après séchage,
65 on dépose par-dessus, à raison de 3 g/m² sec environ, la composition suivante préalablement broyée :

O 106 772

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

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 GAM RD 144, filtre WRATTEN n° 106).

Exemple 4

15

On broie d'une manière homogène la composition suivante :

20	Saccharine	115 g
	Irgan SGA (polychlorure de vinylidène produit par SOLVAY) à 20 % dans l'acétate d'éthyle	420 g
	Al (OH) ₃ Martifin	60 g
	Acétate d'éthyle	300 g

On dépose cette couche à raison de 4 g/m² sur un support polyester Terphane de RHONE POULENC de 100 µ d'épaisseur. Après séchage, on dépose par-dessus, à raison de 3 g/m² sec environ, la composition suivante, préalablement broyée :

30	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
	Cire Crodamide S	50 g
	Stéarate de zinc	25 g
	Eau	1 000 g

Après séchage et éventuellement calandrage, ce film thermoréactif est testé sur un appareil « Thermostest » 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

40

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 :

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

On dépose cette couche sur un papier de 50 g/m² à raison de 6,5 g/m². Après séchage et calandrage, ce papier est utilisé sur une imprimante thermique ANDERSON-JACOBSON AJ 630 (10 caractères par inch et 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 95 °C.

60

Exemple 6

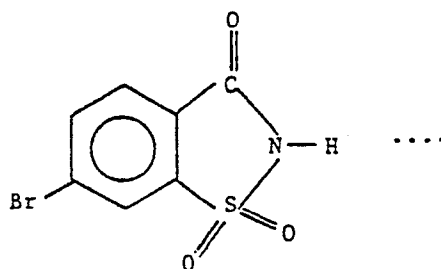
Cet exemple est identique à l'exemple 1, si ce n'est que l'on remplace dans le broyage (1) la saccharine ... 97 g par :

65

0 106 772

5

Bromo-1' saccharine



140 g

10

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

Exemple 7

15

On broie d'une manière homogène la composition suivante :

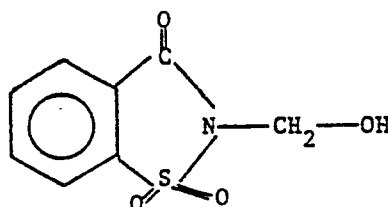
20

Latex DV 571 (ROHM Darmstadt) à 50 %
Methylol saccharine

14 g

113 g

25



30

Crodamide S
Stéarate de zinc
Silice K 320
Martifin
Eau
Polysel BASF

37 g

16 g

74 g

30 g

696 g

35

4 g

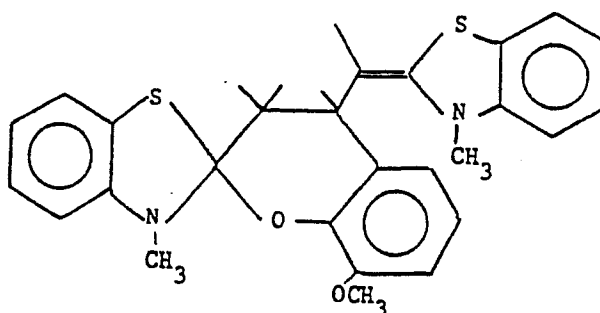
On dépose cette composition à raison de 4 g/m² sec sur un support papier de 55 g/m². Puis, après séchage, on dépose par-dessus, à raison de 3 g/m² sec environ, la composition suivante préalablement broyée :

40

Produit T

60 g

45



50

Rhodoviol 4-20 à 15 % dans l'eau
Crodamine S
Amidon de blé
Eau
Dispex
Protesol DOS

105 g

51 g

50 g

730 g

4 g

2 g

60

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 GAM RD 144, Filtre WRATTEN n° 106).

65

Exemple 8

On broie séparément les compositions suivantes :

5	(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
10	(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
15		Stéarate de zinc	17 g
		Dispex	4 g
		Protesol DOS	2 g
		Eau	685 g

Puis on prépare le mélange suivant :

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

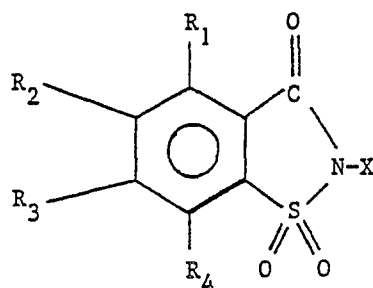
25 qui est couché, à raison de 6,5 g/m² sec environ, sur un papier de 50 g/m². Après séchage et calandrage, ce papier est utilisé sur une machine à calculer de bureau à imprimante thermique HEWLETT-PACKARD 97. La trace noire légèrement rougeâtre a une densité de 1,15 (densitomètre GAM RD 144, filtre WRATTEN n° 106).

30 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.

Revendications

40 1. Composition thermographique caractérisée en ce qu'elle contient un générateur de couleur organique, qui n'est pas un sel, et au moins un composé de formule :



55

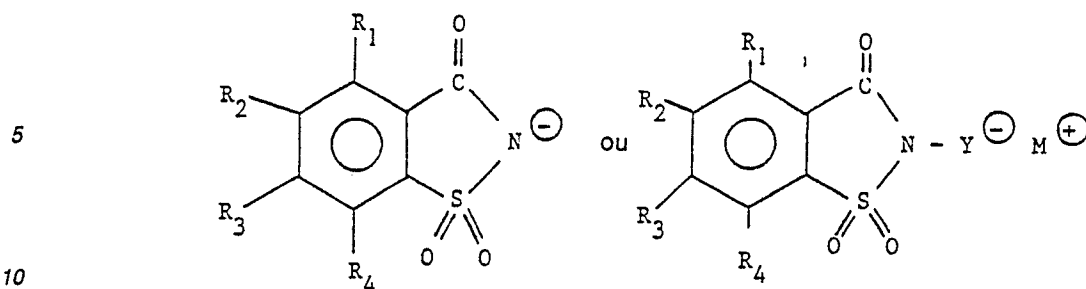
dans laquelle

R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent H, alkyl, NO₂, halogène, aryl, NH₂, OH, COOH, SO₃H, NZ₁Z₂, COOZ₃, OZ₄ (Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ = alkyl ou aryl)

60 X représente H ou un groupement possédant un H labile capable de former un anion stable par perte d'un proton H⁺,
ou leurs sels de formules :

(Voir dessins page 11)

65



(avec Y = X moins hydrogène dans le cas où X ≠ H)

dans lesquelles R₁, R₂, R₃, R₄ sont tels que définis ci-dessus et M⁺ représente un cation métallique.

- 15 2. Composition thermographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que X = H, —OH, (CH₂)_m —OH avec 1 < m < 10 ou



3. Composition thermographique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que X = H.

- 25 4. Composition thermographique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que R₁, R₂, R₃, R₄, sont choisis parmi : H, alkyl inférieur, halogène, nitro, amino.

5. Composition thermographique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que M est choisi parmi : Cu, Cd, Co, Fe(II), Ni, Mn et Zn.

6. Composition thermographique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elles sont choisies parmi :

- 30 la saccharine,
la bromo-1' saccharine,
la nitro-1' saccharine,
l' amino-1' saccharine,
l'acide saccharine carboxylique-5',
35 la méta ou para disaccharine,
la méthylol-1 saccharine.

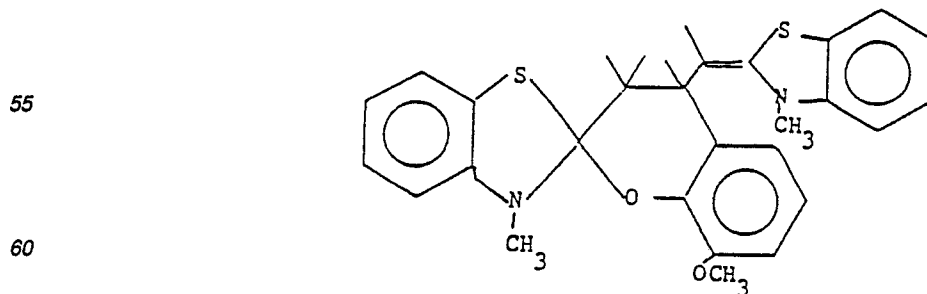
7. Composition thermographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le générateur de couleur est choisi parmi les lactones de colorants triphényl méthane, les fluoranes, les phtalides, les leuco-colorants de triaryl méthanes, les spiropyranes, les chromènes, les chromanes, les leuco-colorants de phénoxazine ou phénothiazine substituée.

8. Composition thermographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de plus un liant polymère et/ou des cires ou composés à son point de fusion, et/ou une charge pigmentaire, et/ou autres additifs classiques.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les couples

45 générateur de couleur/développeur sont les suivants :

- 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,
50 — Noir pergascript IBR (color former noir)/bromo-1' saccharine, /Méthylol saccharine,
— Produit T



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

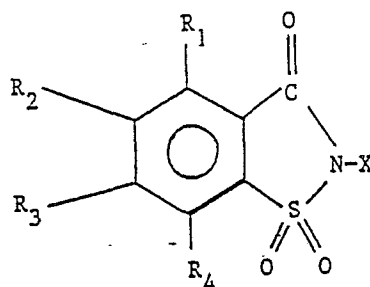
- 65 10. Système thermographique, caractérisé en ce qu'il contient une couche extérieure d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9 ;

11. Système thermographique selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient, dans cet ordre :

- un support papier,
- une couche d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9, sous la forme de deux couches séparées, la première contenant le développeur et la couche supérieure contenant le générateur.

Claims

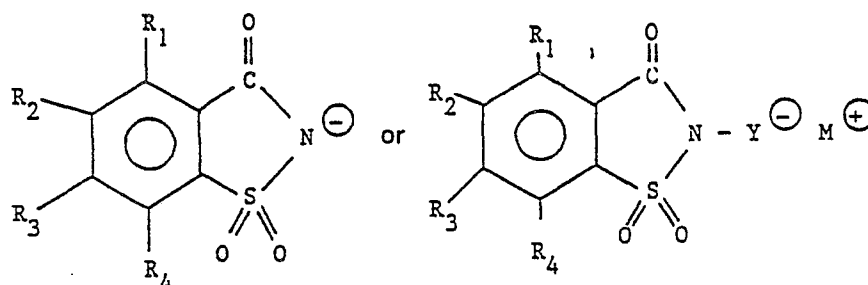
1. Thermographic composition characterized in that it contains an organic color generator which is not a salt, and at least one compound of formula :



in which

R_1, R_2, R_3, R_4 , are identical or different, and are H, alkyl, NO_2 , halogen, aryl, NH_2 , OH, COOH , SO_3H , NZ_1Z_2 , COOZ_3 , OZ_4 (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 = alkyl or aryl)

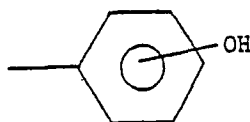
X is H or a group having a labile H capable of forming a stable anion by losing a proton H^+ , or their salts of formulae :



(with $Y = X$ less hydrogen in the case where $X \neq \text{H}$)

in which R_1, R_2, R_3, R_4 are as defined above and M^+ is a metallic cation.

2. Thermographic composition according to claim 1, characterized in that $X = \text{H}$, $-\text{OH}$, $(\text{CH}_2)_m$ $-\text{OH}$ with $1 < m < 10$ or



3. Thermographic composition according to claim 1 or 2, characterized in that $X = \text{H}$.

4. Thermographic composition according to one of claims 1 to 3, characterized in that R_1, R_2, R_3, R_4 , are selected from : H, lower alkyl, halogen, nitro, amino.

5. Thermographic composition according to one of claims 1 to 4, characterized in that M is selected from : Cu, Cd, Co, Fe(II) , Ni, Mn et Zn.

6. Thermographic composition according to one of claims 1 to 5, characterized in that they are selected from :

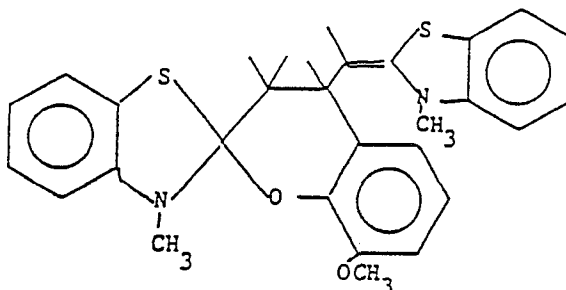
- saccharin,
- 1'-bromo saccharin,
- 1'-nitro saccharin,
- 1'-amino saccharin,
- saccharin 5'-carboxylic acid,
- meta or para disaccharin,
- 1-methylol saccharin.

7. Thermographic composition according to claim 1, characterized in that the color generator is selected from lactones of triphenyl methane dyes, fluoranes, phthalides, triaryl methane leuco-dyes, spiropyranes, chromenes, chromanes, leuco-dyes of phenoxazine or substituted phenothiazine.

8. Thermographic composition according to claim 1, characterized in that it further contains a polymeric binder and/or waxes or compounds at its melting point, and/or a pigment filler, and/or other conventional additives.

9. Composition according to the preceding claims, characterized in that the color generator/developer pairs are the following :

- Pergascript IBR black (black color former)/saccharin,
- Lactone crystal violet/saccharin-zinc acetate,
- I-G-B pergascript red (red color former)/saccharin,
- Lactone crystal violet/saccharin,
- IBR pergascript black (black color former)/1'-bromo saccharin, /Methyliol saccharin,
- Product T



- IBR pergascript black (black color former)/saccharin-manganese nitrate.

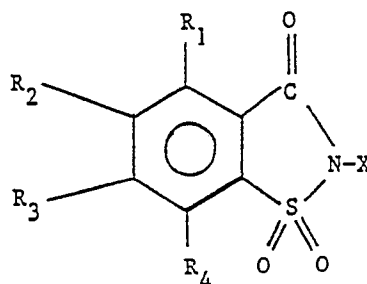
10. Thermographic system, characterized in that it contains an external layer of a composition according to one of claims 1 to 9.

11. Thermographic system according to claim 10, characterized in that it contains in this order :

- a paper support,
- a layer of a composition according to one of claims 1 to 9, in the form of two separate layers, the first containing the developer and the upper layer containing the generator.

Patentansprüche

1. Thermographische Zusammensetzung, gekennzeichnet durch den Gehalt an einem organischen Farberzeuger, der kein Salz ist, und mindestens einer Verbindung der Formel :

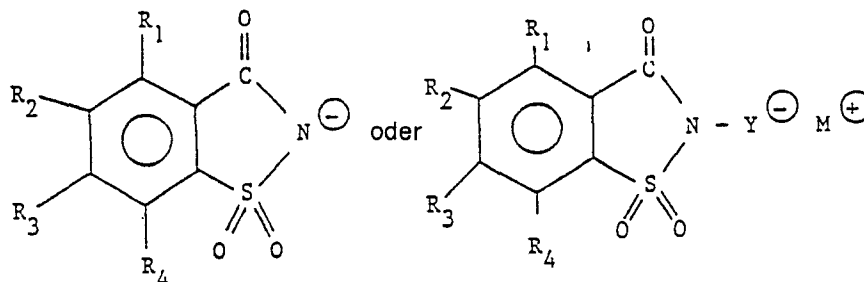


in der bedeuten :

R_1, R_2, R_3, R_4 , gleich oder verschieden, H, Alkyl, NO_2 , Halogen, Aryl, NH_2 , OH, COOH, SO_3H , NZ_1Z_2 , $COOZ_3$, OZ_4 (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 = Alkyl oder Aryl)

X H oder eine Gruppe mit einem labilen H, die durch Verlust einen Protons H^+ ein stabiles Anion bilden kann,

oder eines ihrer Salze der Formel :

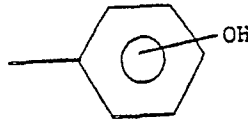


(mit $Y = X$ ohne Wasserstoff, im Fall $X \neq H$)

in der R_1, R_2, R_3, R_4 wie oben definiert sind und M^+ ein Metallkation ist.

2. Thermographische Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $X = H, -OH, (CH_2)_m-OH$ mit $1 < m < 10$ oder

5



10 3. Thermographische Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $X = H$.

4. Thermographische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R_1, R_2, R_3, R_4 gewählt werden unter H , niedrigem Alkyl, Halogen, Nitro und Amino.

15 5. Thermographische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß M gewählt wird unter $Cu, Cd, Co, Fe(II), Ni, Mn$ und Zn .

6. Thermographische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie gewählt werden unter :

Saccharin,
1-Bromsaccharin,
20 1'-Nitrosaccharin,
1'-Aminosaccharin,
5'-Saccharincarbonsäure,
m- oder p-Disaccharin,
1-Methylolsaccharin.

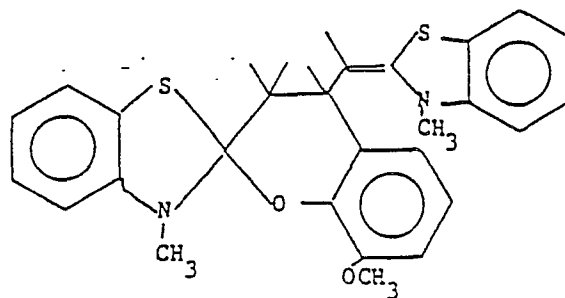
25 7. Thermographische Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farberzeuger gewählt wird unter Lactonen von Triphenylmethan-Farbstoffen, Fluoranen, Phthaliden, Triarylmethan-Leukofarbstoffen, Spiropyranen, Chromenen, Chromanen, Phenoxazin- oder substituierten Phenothiazin-Leukofarbstoffen.

30 8. Thermographische Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein polymeres Bindemittel und/oder Wachse oder Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt und/oder Pigmente und/oder klassische Zusätze enthält.

9. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Farberzeuger/-Entwickler folgende sind :

— Pergascript IBR schwarz (schwarzer Farberzeuger)/Saccharin,
35 — Kristallviolett-Lacton/Saccharin-zinkacetat,
— Pergascript I-G-B rot (roter Farberzeuger)/Saccharin,
— Kristallviolett-Lacton/Saccharin,
— Pergascript IBR schwarz (schwarzer Farberzeuger)/1'-Bromsaccharin/1'-Methylolsaccharin,
40 — Produkt T

40



45

50

— Pergascript IBR schwarz (schwarzer Farberzeuger)/Saccharin-mangannitrat.

10. Thermographisches System, gekennzeichnet durch eine äußere Schicht einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

55 11. Thermographisches System nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch in folgender Reihenfolge :

— ein Trägerpapier,
— eine Schicht einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in Form zweier getrennter Schichten, wobei die erste den Entwickler und die obere den Farberzeuger enthält.

60

65