

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 407 245 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90401683.9**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41M 5/20**

(22) Date de dépôt: **15.06.90**

Le titre de l'invention a été modifié (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-III, 7.3)

(30) Priorité: **19.06.89 FR 8908133**

(43) Date de publication de la demande:  
**09.01.91 Bulletin 91/02**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL SE**

(71) Demandeur: **ARJOMARI-PRIOUX S.A.**  
**3 rue du Pont de Lodi**  
**F-75006 Paris(FR)**

(72) Inventeur: **Bianchin, Bernard**  
**35, rue Sisteron**  
**F-38170 Seyssinet Pariset(FR)**  
Inventeur: **Perrin, Claude**  
**4 Lotissement les Noyers La Vie du Bois**  
**F-38140 Apprieu(FR)**

(74) Mandataire: **Daudens, Michèle**  
**Groupe ARJOMARI 3, rue du Pont de Lodi**  
**F-75006 Paris(FR)**

(54) **Matériau d'enregistrement sensible à la pression.**

(57) L'invention concerne un matériau d'enregistrement sensible à la pression.

Ce matériau est constitué d'un support flexible comportant sur sa face verso un produit chromogène encapsulé dans une matière sensible à la pression et sur sa face recto une couche pigmentée non réactive, imprimable, caractérisé par le fait que cette couche pigmentée contient au moins un pigment, au moins un liant, au moins un agent de collage substantif, éventuellement au moins un agent régulateur de la rhéologie et éventuellement d'autres additifs.

Ce matériau d'enregistrement permet de réaliser une liasse de feuilles autocopiantes aisément séparable.

EP 0 407 245 A1

**MATÉRIAU D'ENREGISTREMENT SENSIBLE À LA PRESSION AYANT UNE BONNE IMPRIMABILITÉ ET  
POUVANT FORMER DES LIASSES PAR ENCOLLAGE AUTOSÉPARANT, AINSI QU'UNE FEUILLE AUTOCO-  
PIANTE SENSIBLE À LA PRESSION ET UNE LIASSE DE FEUILLETS AUTOCOPIANTS OBTENUE PAR  
ENCOLLAGE AUTOSÉPARANT.**

La présente invention concerne essentiellement un matériau d'enregistrement sensible à la pression ayant une bonne imprimabilité et pouvant former des liasses par encollage autoséparant, ainsi qu'une feuille autocopiante sensible à la pression et une liasse de feuillets autocopiants obtenue par encollage autoséparant.

5 Le principe du papier autocopiant est bien connu maintenant de l'Homme du Métier ; on peut se référer par exemple au brevet français FR-A-2 151 534.

Une liasse de feuilles autocopiantes est constituée d'au moins deux feuilles la feuille supérieure est généralement une feuille de type dit CB (abréviation du terme anglais "Coated Back") et la feuille inférieure est alors du type dit CF (abréviation du terme anglais "Coated Front"). Entre ces deux feuilles, il peut y  
10 avoir des feuilles intermédiaires appelées CFB. La feuille CB étant la première feuille de la liasse et servant d'original, il est important qu'elle ait une bonne imprimabilité et une belle apparence.

La feuille CB est enduite sur sa face verso d'une couche se composant généralement de microcapsules contenant un chromogène et un solvant. La feuille CF porte sur sa face recto une couche réceptrice contenant un développeur de couleur ; il s'agit en général d'une argile traitée ou d'une résine phénolique ou  
15 d'un sel métallique d'un acide carboxylique aromatique.

Sous la pression exercée sur la face recto de la feuille CB par un moyen d'impression ou d'écriture, les microcapsules sont rompues et elles libèrent le chromogène qui vient en contact avec le développeur de couleur de la couche CF pour former une impression visible sur la couche CF (qui est la reproduction de l'impression faite sur la face recto de la feuille CB). Les feuilles intermédiaires CFB sont couchées sur une  
20 face avec une couche réceptrice et sur l'autre face avec une couche transmettrice.

L'enliassage de ces feuilles se fait par collage ; l'adhésif pénètre dans les bords des couches CB et CF uniquement car elles ont une capacité d'absorption supérieure à celle du papier de base.

Les liasses s'autoséparent facilement entre la face recto du papier CB et la face verso du papier CF, ces deux faces ne portant pas de couche absorbante. La première feuille de la liasse doit être une feuille  
25 CB et la dernière, une feuille CF.

On réalise ainsi des liasses de feuilles autocopiantes par encollage autoséparant.

Pour améliorer l'imprimabilité et l'apparence d'un papier, il est connu de déposer une couche pigmentée sur au moins l'une de ses faces. Une telle couche contient un liant, un pigment et souvent un régulateur de rhéologie.

30 Dans le but d'améliorer l'imprimabilité et l'apparence de la feuille CB, on peut alors envisager de déposer une couche pigmentée au recto de cette feuille. Cependant, une telle couche fait naître au moins deux problèmes.

En premier lieu, l'autoséparation des liasses ne se fait plus après enliassage, car l'adhésif pénètre dans toutes les couches (CB, CF, couche pigmentée).

35 En second lieu, la charge de cette couche ne doit pas réagir avec le chromogène qui est au verso de la feuille, ces deux produits peuvent être en contact lorsqu'on manipule la feuille.

Pour résoudre ce dernier problème, l'Homme du Métier sait choisir la charge adéquate.

En papeterie, il est connu de traiter la surface d'un papier brut par une composition contenant un agent de collage en faible quantité afin d'augmenter sa résistance à la pénétration de solutions aqueuses.

40 L'application d'un tel traitement à un papier autocopiant est décrite dans le brevet US-4 734 395.

Une feuille de base, destinée à former une feuille CF, est traitée par une composition contenant un agent de collage. Ce traitement est fait avant de déposer la couche du développeur de couleur.

Ce traitement s'oppose à la pénétration de la couche dans le support ; il évite "d'enterrer" la couche. Ainsi, l'intensité de l'image qui se développe sur la couche CF est plus intense. Ce traitement évite aussi le  
45 maculage de la feuille.

Ce même type de traitement, appliqué à une feuille thermosensible, est décrit dans la demande de brevet JP-A-602397.

Ces deux demandes de brevet décrivent des inventions très différentes de la présente invention par leurs buts et par leurs modes de réalisation.

50 Il est inhabituel pour l'Homme du Métier d'ajouter un agent de collage dans une couche pigmentée destinée à améliorer l'imprimabilité d'un papier car les agents de collage donnent des propriétés anti-adhérentes qui s'opposent donc à la bonne imprimabilité souhaitée.

L'addition d'un agent de collage synthétique réactif à une couche pigmentée imprimable afin d'augmenter sa résistance à la pénétration par un adhésif a été décrite dans la demande de brevet européen EP-A-274 886.

Dans cette demande de brevet, il est mentionné que l'on peut réaliser une feuille CB portant sur sa face recto une couche pigmentée imprimable contenant un agent de collage synthétique réactif comme les dimères d'alkylcétène.

Un but principal de l'invention est de résoudre le nouveau problème technique consistant en la fourniture d'une solution permettant de réaliser un matériau d'enregistrement sensible à la pression pouvant être réalisé sous forme d'une feuille autocopiante pouvant être mise en liasses de feuilles autocopiantes aisément séparables.

Un autre but principal de la présente invention est de résoudre le nouveau problème technique consistant en l'amélioration de l'imprimabilité et de l'apparence de la face recto d'un matériau d'enregistrement sensible à la pression pouvant être utilisé comme feuilles autocopiantes, en particulier dans le cas de liasses de feuilles autocopiantes aisément séparables ou autoséparables, en particulier dans le cas où la face verso est recouverte d'un produit chromogène encapsulé dans une matière sensible à la pression.

Ces nouveaux problèmes techniques sont résolus simultanément par la présente invention d'une manière satisfaisante, utilisable à l'échelle industrielle.

Ainsi, la présente invention fournit, selon un premier aspect, un matériau d'enregistrement sensible à la pression constitué d'un support flexible comportant sur sa face verso un produit chromogène encapsulé dans une matière sensible à la pression et sur sa face recto une couche pigmentée non réactive, imprimable, caractérisé par le fait que cette couche pigmentée contient au moins un pigment, au moins un liant, au moins un agent de collage substantif, éventuellement au moins un agent régulateur de la rhéologie et éventuellement d'autres additifs.

L'invention diffère de celle décrite dans la demande EP-A-274 886 qui utilise des agents de collage synthétiques réactifs car ceux-ci présentent les inconvénients de donner un collage qui évolue dans le temps et de développer un effet antiadhérent nuisible à l'impression et donnant un pouvoir glissant trop important aux feuilles. Les agents de collage substantifs utilisés selon la présente invention, c'est-à-dire non réactifs, ne présentent pas ces inconvénients. En revanche, on peut craindre que leur absence de réactivité soit gênante pour obtenir l'effet souhaité et qui a été observé avec les agents de collage synthétiques réactifs.

On utilise de préférence un agent de collage anionique.

Selon un mode de réalisation avantageux, la présente invention fournit un matériau d'enregistrement caractérisé par le fait que l'agent de collage substantif est un copolymère du styrène.

Selon un mode de réalisation avantageux, la présente invention fournit un matériau d'enregistrement, caractérisé par le fait que l'agent de collage substantif est choisi dans le groupe formé par les copolymères styrène-acrylique, les copolymères styrène-maléique, en particulier de type anionique ou leurs mélanges.

Selon une variante de réalisation avantageuse de l'invention, le rapport d'agent de collage substantif au pigment, en poids sec, est compris entre 0,01 et 0,1, de préférence entre 0,02 et 0,05.

Selon une autre variante de réalisation avantageuse, le liant est choisi parmi les latex synthétiques, les amidons ou autres polymères hydrophiles, et de préférence parmi les latex styrène-butadiène.

Selon encore une variante de réalisation avantageuse, le pigment est choisi parmi les charges minérales ou synthétiques et de préférence parmi les carbonates de calcium.

Selon encore une autre caractéristique avantageuse de l'invention, l'agent régulateur de rhéologie est choisi parmi des polymères hydrophiles en particulier les carboxyméthylcelluloses, les alginates, ou les protéines.

Selon encore une autre caractéristique avantageuse de l'invention, le support flexible est une feuille cellulosique, synthétique ou mixte.

Ainsi, selon la présente invention, et contrairement à ce que l'Homme du Métier était enclin à penser au vu de la technique antérieure, il a été découvert de manière totalement inattendue que l'emploi d'agents de collage substantifs, c'est-à-dire non réactifs avec le support du matériau d'enregistrement, permettait de résoudre chacun des problèmes techniques énoncés ci-dessus, en permettant ainsi de réaliser une feuille autocopiante ayant une feuille CB comportant une bonne imprimabilité et une excellente apparence, et pouvant former des liasses autoséparables.

Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne aussi une feuille autocopiante obtenue à partir d'un matériau d'enregistrement tel que précédemment défini.

Selon un troisième aspect, la présente invention couvre aussi une liasse de feuilles autocopiantes formée d'un assemblage d'une feuille CB, d'une feuille CF et éventuellement de feuilles intermédiaires CFB, caractérisée en ce que la feuille CB est réalisée à partir d'un matériau d'enregistrement tel que

précédemment défini. Ces liasses sont avantageusement réalisées par un encollage autoséparant.

Dans la description et les revendications, on entend par l'expression "agent de collage substantif", un agent de collage non réactif vis-à-vis du support du matériau d'enregistrement.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la composition de base utilisée pour former la  
5 couche pigmentée est réglée à un pH basique par ajout d'une base par exemple pouvant être NaOH ou  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Le liant est choisi parmi les liants utilisés habituellement dans les couches pigmentées, en particulier parmi les latex synthétiques, les amidons ou autres polymères hydrophiles. On utilise de préférence un latex styrène-butadiène et en particulier carboxylé. Le taux de liant par rapport au pigment, en poids sec,  
10 est compris entre 0,05 et 0,3, de préférence proche de 0,2.

Le pigment peut être choisi parmi les charges utilisées habituellement dans les couches pigmentées. Le pigment peut être minéral ou synthétique. Il peut s'agir d'un mélange de pigments. Compte tenu que la couche pigmentée ne doit pas être réactive vis-à-vis de chromogène sur la face verso de la feuille, l'Homme du Métier choisira un pigment inerte vis-à-vis du chromogène utilisé. On utilisera de préférence  
15 un carbonate de calcium.

L'agent régulateur de rhéologie peut être choisi parmi les régulateurs utilisés habituellement dans les couches pigmentées, par exemple des polymères hydrophiles en particulier les carboxyméthylcelluloses, les alginates ou des protéines.

Le taux de l'agent régulateur de rhéologie sera réglé par l'Homme du Métier selon la viscosité de la  
20 couche souhaitée et selon le moyen de couchage utilisé.

Les additifs utilisés que l'on peut éventuellement ajouter à cette couche sont par exemple des azurants optiques, des agents d'infalsification ou d'authentification ; ces exemples ne limitent pas les additifs possibles.

Le support peut être une feuille cellulosique, synthétique ou mixte (papier, feuille mono ou biétirée (ou une plaque) de polyéthylène, de polypropylène, de PVC, de polyester par exemple). Ce support peut porter des marques distinctives ou des composés spécifiques comme par exemple des agents d'infalsification ou d'authentification.  
25

La quantité de la couche pigmentée déposée sur le support est comprise entre 2 et 20 g/m<sup>2</sup> en poids sec, de préférence entre 4 et 12 g/m<sup>2</sup>.

Les exemples suivants permettront de mieux comprendre l'intérêt de l'invention et sa mise en oeuvre, sans en limiter sa portée.  
30

La couche pigmentée est réalisée de la façon générale suivante : on disperse le pigment dans l'eau à l'aide d'un dispersant. On ajuste le pH en fonction du type de pigment utilisé.

On ajoute l'agent régulateur de rhéologie et le liant. On ajoute éventuellement des additifs comme par  
35 exemple un azurant optique. Puis on ajoute l'agent de collage. On règle le pH final de la sauce avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'ammoniaque tel que la composition soit alcaline.

L'extrait sec et la viscosité ont été ajustés en fonction de la quantité déposée souhaitée et du matériel d'enduction utilisé.

En laboratoire, on couche la composition à l'aide d'une barre de MEYER sur un support qui est une  
40 feuille de papier de grammage d'environ 47 g/m<sup>2</sup>. La quantité déposée est d'environ 7 g/m<sup>2</sup> en poids sec. On sèche la feuille obtenue dans une étuve à 105 ° C jusqu'à poids constant.

La composition de base est la suivante :

|                                                                                                                | Part en poids sec           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| - Pigment : carbonate de calcium HYDROCARB 90 commercialisé par OMYA                                           | 100                         |
| - Agent dispersant : POLYSELS à 40% dans l'eau commercialisé par BASF                                          | 0,2                         |
| - Hydroxyde de sodium à 30% dans l'eau                                                                         | 0,12                        |
| - Régulateur de rhéologie : carboxyméthylcellulose poids moléculaire moyen BLANOSE commercialisée par HERCULES | 1                           |
| - Liant : latex styrène-butadiène carboxylé en émulsion aqueuse à 50% d'extrait sec                            | 20                          |
| - Additif : azurant optique BLANCOPHOR BSU commercialisé par BAYER                                             | 2 (en données commerciales) |

A cette composition de base, on ajoute un agent de collage substantif. On fait varier la nature de cet agent de collage. On fait également varier le taux d'agent de collage par rapport au pigment.

L'extrait sec des compositions obtenues est de l'ordre de 45% et le pH est de l'ordre de 9.

5 Selon la nature des agents de collage, les rapports agent de collage -pigments et les résultats des tests sont présentés dans les tableaux 1 à 3.

Le tableau 1 mentionne les résultats obtenus avec une dispersion anionique aqueuse d'un copolymère styrène-résine acrylique, dont l'extrait sec est 20%. Cet agent de collage est commercialisé par la société SAIR (France) sous le nom SP6.

10 Le tableau 2 mentionne les résultats pour une dispersion anionique aqueuse d'un copolymère styrène-acrylique dont l'extrait sec est de 25%. Cet agent de collage est commercialisé par la société BASF sous le nom BASOPLAST 400 DS.

Le tableau 3 mentionne les résultats obtenus avec une solution aqueuse anionique d'un copolymère styrène-anhydride maléique commercialisé par la société VAN BAERLE (Suisse) sous le nom ECRAN PE.

15 Dans le tableau 4, sont présentés les résultats des tests pour une feuille CB non couchée sur sa face recto et pour une feuille CB réalisée, selon l'invention, sur une machine industrielle.

TABLEAU 1

20

| Exemple avec l'agent de collage SP6         |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Agent de collage / pigment (% en poids sec) | 0    | 2    | 4    | 6    | 8    |
| Angle de contact (degrés)                   | 75   | 81   | 85   | 93   | 92   |
| 25 Test IGT Brillance                       | 15   | 14   | 14   | 14   | 16   |
| Maculage (densité optique)                  |      |      |      |      |      |
| 30 s                                        | 0,52 | 0,42 | 0,43 | 0,45 | 0,56 |
| 30 60 s                                     | 0,37 | 0,39 | 0,39 | 0,41 | 0,55 |

35

| Exemple avec l'agent de collage BASOPLAST 400 DS |      |      |      |
|--------------------------------------------------|------|------|------|
| Agent de collage pigment (% en poids sec)        | 4    | 6    | 8    |
| Angle de contact (degrés)                        | 83   | 91   | 90   |
| 35 Test IGT brillance                            | 14   | 15   | 16   |
| 40 Maculage (densité optique)                    |      |      |      |
| 30 s                                             | 0,48 | 0,48 | 0,66 |
| 60 s                                             | 0,45 | 0,48 | 0,51 |

TABLEAU 3

| Exemple avec l'agent de collage ECRAN PE  |      |      |      |
|-------------------------------------------|------|------|------|
| Agent de collage pigment (% en poids sec) | 4    | 6    | 8    |
| Angle de contact (degrés)                 | 78   | 88   | 88   |
| Test IGT brillance                        | 14   | 14   | 15   |
| Maculage (densité optique)                |      |      |      |
| 30 s                                      | 0,42 | 0,48 | 0,57 |
| 60 s                                      | 0,36 | 0,37 | 0,45 |

TABLEAU 4

|                            | Papier CB non couché au recto | Essai industriel |
|----------------------------|-------------------------------|------------------|
| Angle de contact (degrés)  | 98                            | 91               |
| Test IGT brillance         | 6,0                           | 12               |
| Maculage (densité optique) |                               |                  |
| 30 s                       | 0,27                          | 0,38             |
| 60 s                       | 0,20                          | 0,31             |

La rugosité BENDTSEN des papiers obtenus selon l'invention est d'environ 300 à 340 ml/min.

La blancheur de ces papiers (face recto) est d'environ 93 à 94.

Par expérience, l'Homme du Métier sait que pour avoir une bonne autoséparation des liasses, l'angle de contact des faces des feuilles où a lieu la séparation, doit être supérieur à 80 degrés, de préférence supérieur à 90 degrés.

Les papiers réalisés selon l'invention répondent à ce critère, ils permettent donc de former des liasses autoséparables.

Les tests IGT montrent que l'imprimabilité du support a été améliorée sans engendrer de maculage. On n'observe pas de poudrage.

#### Essai industriel

On a déposé une couche pigmentée qui contient 2% d'agent de collage SP6 par rapport au pigment sur un support papier TENOR R (marque déposée) à l'aide d'une lame traînante à la vitesse de 600 m/min.

Puis on dépose au verso de cette feuille, la couche de microcapsules contenant le chromogène à l'aide d'une coucheuse à trois rouleaux à la vitesse de 600 m/min.

La feuille CB ainsi obtenue a donné de bons résultats d'enliassage avec diverses colles autoséparantes.

Les test d'imprimabilité ont confirmé les résultats obtenus en laboratoire.

#### TESTS

On effectue les différents tests suivants sur les échantillons obtenus ainsi que sur la base non couchée.

a) on mesure la rugosité BENDTSEN.

b) on mesure la blancheur avec un réflectomètre PHOTOVOLT sur une échelle de 0 à 100.

c) on mesure l'angle de contact d'une goutte d'eau mise en place avec une microsiringue sur la face recto de la feuille pour en déterminer les caractéristiques de mouillabilité superficielle. Ce test permet de mettre en évidence l'effet de l'agent de collage et d'en déduire les qualités d'enliassage autoséparant de la feuille.

L'angle de contact est mesuré avec un appareil de type goniomètre de la société ERMA OPTICAL WORKS (Japon).

d) On réalise un test IGT pour déterminer la qualité de l'imprimabilité de la face recto de la feuille CB en mesurant la brillance de l'impression et en vérifiant qu'il n'y a pas de maculage ni de poudrage.

L'appareil utilisé est un appareil IGT AIC 2-5.

#### Test de brillance :

Les conditions opératoires de l'impression des échantillons sont les suivantes :

|                                  |                     |
|----------------------------------|---------------------|
| - volume d'encre                 | 0,7 cm <sup>3</sup> |
| - temps d'encrage des rouleaux   | 5 min               |
| - temps d'encrage des molettes : |                     |
| . 1ère molette                   | 20 s                |
| . 2e molette                     | 25 s                |
| . 3e molette                     | 30 s                |
| . 4e molette                     | 35 s                |
| - tension du ressort             | 50 kgf/2 cm         |
| - habillage du secteur           | blanchet caoutchouc |

L'impression est effectuée à la vitesse constante de 1 m/s. L'encre utilisée est un rouge brillant standard 3810 de LORILLEUX.

Les mesures de brillance sont faites avec le réflectomètre PHOTOVOLT sur les échantillons imprimés.

#### Test de maculage :

Les conditions opératoires de l'impression des échantillons sont les suivantes :

|                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| - volume d'encre     | 0,6 cm <sup>3</sup> |
| - tension de courant | 35 kgf/2 cm         |

L'impression est effectuée à vitesse croissante de 0 à 1,2 m/s. On utilise l'encre 2800 de LORILLEUX. Le report d'impression est effectué sur un papier blanc.

On mesure la densité optique sur le papier report, en absolu et dans le domaine du visible.

Une mesure est effectuée après 60 s de séchage (de l'impression des échantillons selon l'invention).

#### **Revendications**

1. Matériau d'enregistrement sensible à la pression constitué d'un support flexible comportant sur sa face verso un produit chromogène encapsulé dans une matière sensible à la pression et sur sa face recto une couche pigmentée non réactive, imprimable, caractérisé par le fait que cette couche pigmentée contient au moins un pigment, au moins un liant, au moins un agent de collage substantif, éventuellement au moins un agent régulateur de la rhéologie et éventuellement d'autres additifs.

2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de collage est anionique.

3. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'agent de collage substantif est un copolymère de styrène.

4. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'agent de collage substantif est choisi dans le groupe formé par les copolymères styrène-acrylique, les copolymères styrène-maléique ou leurs mélanges.

5. Matériau d'enregistrement selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le rapport d'agent de

collage substantif au pigment, en poids sec, est compris entre 0,01 et 0,1, de préférence entre 0,02 et 0,05.

6. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le liant est choisi parmi les latex synthétiques, les amidons ou autres polymères hydrophiles, et de préférence parmi les latex styrène-butadiène.

5 7. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le rapport de liant au pigment, en poids sec, est compris entre 0,05 et 0,3 de préférence proche de 0,2.

8. Matériau d'enregistrement selon l'un des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le pigment est choisi parmi les charges minérales ou synthétiques et de préférence parmi les carbonates de calcium.

9. Matériau d'enregistrement selon l'un des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'agent  
10 régulateur de rhéologie est choisi parmi des polymères hydrophiles, en particulier les carboxyméthylcelluloses, les alginates ou les protéines.

10. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le support flexible est une feuille cellulosique, synthétique ou mixte.

11. Matériau d'enregistrement selon les revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la quantité de  
15 couche pigmentée non réactive déposée en poids sec, est comprise entre 2 et 20 g/m<sup>2</sup>, de préférence entre 4 et 12 g/m<sup>2</sup>.

12. Matériau d'enregistrement selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la composition de base utilisée pour former la couche pigmentée est réglée à un pH basique par ajout d'une base, par exemple NaOH ou NH<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub>OH).

20 13. Feuille autocopiante ou liasse de feuilles autocopiantes formée d'un assemblage d'une feuille CB et d'une feuille CF et éventuellement de feuilles intermédiaire CFB, caractérisée par le fait que la feuille CB est réalisée selon l'une des revendications 1 à 12.

14. Liasse selon la revendication 13, caractérisées par le fait qu'elles sont réalisées par un collage autoséparant.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 1683

| 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.5)          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| X,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | EP-A-0 274 886 (THE WIGGINS TEAPE GROUP LIMITED)<br>* page 2, lignes 28 - 38; page 4, ligne 55 - page 5, ligne 8 *<br>- - -                                                                                                                          | 1                                               | B 41 M 5/20                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Y,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                      | 2-14                                            |                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 146<br>(M-587)(2593) 13 mai 1987,<br>& JP-A-61 279584 (FUJI PHOTO FILM COMPANY LIMITED)<br>10 décembre 1986,<br>* le document en entier *<br>- - -                                                            | 2-14                                            |                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 114<br>(M-380)(1837) 18 mai 1985,<br>& JP-A-60 2397 (RICOH K.K.) 08 janvier 1985,<br>* le document en entier *<br>- - -                                                                                        | 1-14                                            |                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US-A-3 020 171 (J.A. BAKAN ET AL.)<br>* le document en entier *<br>- - - - -                                                                                                                                                                         | 1-14                                            |                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5) |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 | B 41 M                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Lieu de la recherche<br>La Haye                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                      | Date d'achèvement de la recherche<br>07 août 90 | Examineur<br>BACON,A.J.                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <table border="0"><tr><td><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br/>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire<br/>T : théorie ou principe à la base de l'invention</td><td><b>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</b><br/><b>D : cité dans la demande</b><br/><b>L : cité pour d'autres raisons</b><br/>.....<br/><b>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</b></td></tr></table> |                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                 |                                               | <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention | <b>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</b><br><b>D : cité dans la demande</b><br><b>L : cité pour d'autres raisons</b><br>.....<br><b>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</b> |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b><br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire<br>T : théorie ou principe à la base de l'invention                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</b><br><b>D : cité dans la demande</b><br><b>L : cité pour d'autres raisons</b><br>.....<br><b>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</b> |                                                 |                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                      |