

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 23850**

(54)

Composition liante pour matières de revêtement du papier.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 08 L 33/26; B 41 M 5/18; D 21 H 5/00 // G 03 G 5/00.

(22)

Date de dépôt..... 21 décembre 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 31 mars 1981, n°s 46438/81 et 46439/81, et 1<sup>er</sup> avril 1981, n°s 47167/81 et 47168/81.

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 8-10-1982.

(71)

Déposant : Société dite : SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Eiichi Yoshida, Susumu Tago et Kunio Imamura.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne une composition liante pour matières de revêtement du papier.

Ces dernières années de nombreux systèmes d'enregistrement photosensibles, d'enregistrement magnétique et d'enregistrement thermosensibles ont été mis au point et utilisés en pratique. En particulier un système d'enregistrement thermosensible a pour avantages que (1) la formation de la couleur s'effectue en un seul stade et que par conséquent un stade de développement est inutile, (2) la construction et la maintenance d'un appareil utilisé dans un système d'enregistrement thermosensible sont simples et (3) une feuille d'enregistrement thermosensible est semblable au toucher à un papier ordinaire et est peu coûteuse. Donc on utilise actuellement des systèmes d'enregistrement thermosensibles dans divers domaines tels que la section de sortie d'un calculateur, la section d'impression d'un calculateur électronique, etc., la section d'enregistrement d'un appareil de mesure médical, un appareil à fac-similé, un distributeur de tickets et un copieur thermosensible.

On prépare généralement les papiers d'enregistrement photosensibles, les papiers d'enregistrement magnétique et les papiers d'enregistrement thermosensibles utilisés dans les systèmes précités de la même façon que les papiers couchés habituels. Pour fabriquer de tels papiers couchés, on prépare une matière de revêtement par dispersion d'un pigment minéral (par exemple le sulfate de baryum, l'oxyde de titane, le carbonate de calcium, le blanc satin, une argile ou le kaolin), avec un liant (par exemple la caséine, l'amidon ou un latex synthétique) dans l'eau et on en revêt un papier de base puis on sèche. De plus on applique des traitements mécaniques tels qu'un supercalandrage. En général ces liants sont également capables de former une dispersion uniforme du pigment précédemment décrit dans la matière de revêtement. Dans certains cas on ajoute de plus un dispersant.

---

uniforme d'une substance photosensible (par exemple un composé de diazonium), d'une substance magnétique (par exemple l'oxyde de fer- $\gamma$ ) ou un mélange d'un agent chromogène de type colorant leuco (par exemple un colorant de fluoranne) et un développeur chromogène  
5 (par exemple un composé phénolique) dans de l'eau avec un liant pour préparer les matières de revêtement correspondantes et on revêt un papier de base de ces matières de revêtement.

Il est souhaitable que les liants utilisés dans les matières de revêtement employées pour préparer de tels papiers  
10 revêtus satisfassent à diverses conditions telles que (1) permettre une dispersion et une adhésion faciles et bonnes de divers additifs tels qu'un pigment, un colorant et une poudre magnétique dans la matière de revêtement, (2) former une pellicule de revêtement uniforme et résistante, (3) avoir une bonne résistance à l'eau, (4) avoir  
15 une bonne stabilité de la viscosité, (5) avoir une excellente aptitude à la mise en oeuvre et (6) être peu coûteux. De plus les liants utilisés dans un papier d'enregistrement thermosensible à colorant leuco doivent présenter une bonne réponse à la chaleur, éviter la formation d'un voile et une altération de la tête thermique et  
20 éviter le collage du papier d'enregistrement à la tête. De plus il est souhaitable que les liants utilisés dans un papier d'enregistrement magnétique permettent l'orientation des matières magnétiques lors du revêtement d'un papier de base et aient une force de liaison élevée afin que l'on puisse obtenir une bonne résistance à l'abrasion  
25 de la matière d'enregistrement avec une faible quantité de liant, ce qui améliore le niveau de sortie et la mobilité.

Les liants classiques contiennent des substances solubles dans l'eau, telles que l'alcool polyvinylique, l'amidon et des produits de leur modification, la caséine, la gélatine, la  
30 protéine de soja, la carboxyméthylcellulose, la gomme arabique, la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'alginate de sodium, un polyacrylamide, un poly(acrylate de sodium) et un produit de modification alcaline d'un copolymère styrène-anhydride maléique, et des émulsions aqueuses d'un copolymère de styrène-butadiène,  
35 d'un copolymère de styrène-butadiène-acrylonitrile, d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, d'un copolymère de chlorure de

vinylidène-acrylate, d'un copolymère de chlorure de vinylidène-acrylonitrile, d'un copolymère d'acrylonitrile-acrylate, d'une résine de polyuréthane, d'une résine de polypropylène chlorée, d'un copolymère de butadiène-acrylonitrile et d'une résine d'acétate  
5 de vinyle.

Les substances solubles dans l'eau précédemment décrites (à l'exception des produits de modification alcaline d'un copolymère de styrène-anhydride maléique) ont une mauvaise résistance à l'eau. Elles ne sont donc pas obligatoirement satisfaisantes  
10 car divers problèmes se posent bien qu'on les utilise généralement en combinaison avec un agent améliorant leur résistance à l'eau. D'autre part, les produits de modification alcaline d'un copolymère de styrène-anhydride maléique et les émulsions aqueuses à base de résine synthétique ont une force de liaison médiocre bien qu'ils  
15 aient une bonne résistance à l'eau. De plus, lorsqu'on utilise des produits de modification alcaline d'un copolymère de styrène-anhydride maléique comme liant pour un papier d'enregistrement thermosensible, ce papier a tendance à détériorer la tête thermique. Egalement les émulsions aqueuses à base de résine synthétique ont  
20 pour inconvénient, lorsqu'on les utilise dans un papier d'enregistrement thermosensible, de provoquer la formation d'un voile et de coller à la tête thermique lors de l'enregistrement par suite de leur mauvaise résistance thermique, et pour inconvénient, lorsqu'on les utilise dans un papier d'enregistrement magnétique, de ne pas  
25 avoir une force de liaison suffisante, ce qui entraîne une mauvaise résistance à l'abrasion, un faible niveau de sortie et une mauvaise mobilité. Donc presque tous les liants classiques ne sont pas assez satisfaisants pour l'emploi pratique.

L'invention a pour objets :

30 une composition liante pour matières de revêtement du papier ayant d'excellentes performances de liaison, telles qu'une forte dispersibilité et une forte affinité vis-à-vis des divers additifs utilisés dans une matière de revêtement, une bonne résistance à l'eau, une bonne stabilité de la viscosité, la propriété  
35 de former une pellicule de revêtement uniforme et robuste, etc.;

une composition liante convenant pour un papier d'enregistrement thermosensible à colorant leuco, capable d'empêcher la formation d'un voile et la détérioration d'une tête thermique utilisée pour l'enregistrement thermique, et empêchant de plus le papier d'enregistrement de coller à la tête lors de l'enregistrement; et

une composition liante convenant pour un papier d'enregistrement magnétique, capable d'améliorer la résistance à l'abrasion, la mobilité et le niveau de sortie du papier d'enregistrement magnétique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit.

A la suite d'études importantes visant à mettre au point des compositions liantes utiles dans les matières de revêtement du papier, et répondant aux exigences précédemment décrites et en particulier utiles pour préparer des papiers d'enregistrement, tels qu'un papier d'enregistrement thermosensible, un papier d'enregistrement magnétique, un papier d'enregistrement photosensible et similaires, la demanderesse a découvert que l'on peut, pour obtenir de telles compositions liantes, utiliser des solutions aqueuses de copolymères particuliers à base d'acrylamide ou de méthacrylamide, et plus particulièrement une solution aqueuse d'un ou plusieurs copolymères solubles dans l'eau de (A) 50 à 95% en poids d'acrylamide ou de méthacrylamide et (B) 5 à 50% en poids d'au moins un dérivé d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, tel que les esters alkyliques ou hydroxyalkyliques, les N-méthylol-amides et les nitriles, ces compositions liantes ayant d'excellentes performances.

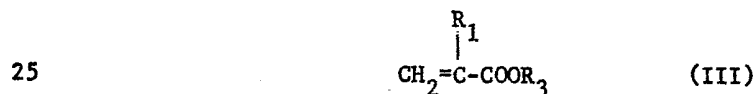
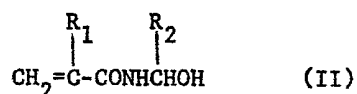
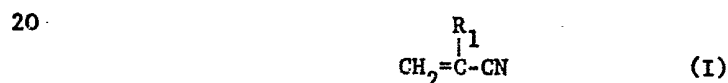
L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

Pour satisfaire aux conditions précédemment décrites, il est nécessaire que les liants polymères aient une bonne affinité pour le papier, une force de liaison élevée et une solubilité dans l'eau qui n'est pas excessivement élevée mais suffisante pour qu'après revêtement d'un papier et séchage, ils soient faiblement solubles dans l'eau. Les homopolymères d'acrylamide ou de méthacrylamide ont une mauvaise résistance à l'eau et par conséquent ils ne

conviennent pas en pratique. Selon l'invention, on améliore la résistance à l'eau par copolymérisation d'acrylamide ou de méthacrylamide avec des comonomères ayant une structure chimique et des propriétés physiques analogues et comportant un radical alkyle ou cyano pour introduire ces radicaux comme chaînes latérales du copolymère à base d'acrylamide ou de méthacrylamide. En particulier, l'introduction d'un radical alkyle portant un radical hydroxy améliore non seulement la résistance à l'eau mais également l'affinité pour le papier et la force de liaison, ce qui permet d'obtenir des liants ayant d'excellentes performances.

Dans la présente description, le terme "papier" désigne non seulement le papier de pâte de bois mais de plus un papier de pâte synthétique et un papier synthétique pouvant avoir des groupes hydrophiles.

Les copolymères solubles dans l'eau que l'on peut utiliser dans l'invention comprennent des copolymères de (A) l'acrylamide ou le méthacrylamide et (B) au moins un des dérivés d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique représentés par les formules générales (I), (II) et (III)



où  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;  $R_3$  représente un radical alkyle en  $C_{1-4}$  (par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle), un radical hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$  ayant 1 à 3 radicaux hydroxy dont un peut être substitué par un radical halogéno (par exemple un radical chloro) ou peut former une liaison éther avec un radical alkyle en  $C_{1-4}$  ou un radical

- hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$ , ou un éther cyclique par déshydratation avec un radical hydroxy adjacent (par exemple un radical hydroxyéthyle, hydroxy-2 propyle, chloro-3 hydroxy-2 propyle, butoxy-3 hydroxy-2 propyle, époxy-2,3 propyle),  $\{CH_2CH_2O\}_nR_4$ ,  $-CH_2CH_2N(R_5, R_6)$  et
- 5  $-CH_2CH_2N^+(R_5, R_6, R_7)Z^-$ ;  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent chacun un radical alkyle en  $C_{1-2}$ ;  $Z$  représente un ion hydroxyle ou un ion halogène (par exemple un ion chlore) et  $n$  est un nombre entier de 2 à 25. Parmi ces copolymères, on préfère particulièrement dans l'invention ceux obtenus
- 10 par emploi comme composant monomère (B) d'un composé de formule  $CH_2=CR_1-COOR_8$  avec ou sans un composé de formule  $CH_2=CR_1-COOR_9$  ou de N-méthylolacrylamide ou de N-méthylolméthacrylamide avec l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile, où  $R_1$  a la même signification que ci-dessus,  $R_8$  représente un radical hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$  ayant un
- 15 radical hydroxy et  $R_9$  représente un radical alkyle en  $C_{1-4}$ . On peut utiliser les copolymères de l'invention isolément ou sous forme d'un mélange de plusieurs d'entre eux, dans un milieu aqueux. En particulier on préfère utiliser un mélange de copolymères obtenus par emploi respectivement de  $CH_2=CR_1-COOR_8$  et de  $CH_2=CR_1-COOR_9$  comme
- 20 composant (B).

- Comme précédemment décrit, on peut, pour accroître la résistance à l'eau des copolymères, augmenter la proportion du composant (B). Cependant, lorsque la proportion du composant (B), tel que les esters alkyliques, est accrue de façon excessive, la
- 25 solubilité dans l'eau du copolymère disparaît parfois. Bien qu'une proportion excessive d'esters hydroxyalkyliques ne pose pas le problème précédent, il se produit une réticulation entre les copolymères formés ce qui accroît la viscosité et finalement provoque une gélification empêchant d'obtenir le copolymère désiré. Donc
- 30 les proportions des composants (A) et (B) sont généralement respectivement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids et de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids.

- On utilise les copolymères de l'invention sous forme d'une solution aqueuse. La concentration du copolymère est
- 35 généralement comprise entre 1 et 20% en poids. Lorsque la concentration est inférieure à 1% en poids, elle n'est pas efficace dans

l'invention et lorsqu'elle est supérieure à 20% en poids, la composition liante devient trop visqueuse si bien que son aptitude à la mise en oeuvre est médiocre.

5 Bien que le procédé de production de la composition liante de l'invention n'ait pas de limitation particulière, on opère généralement selon un procédé décrit ci-après. Bien entendu on peut préparer ces compositions liantes selon d'autres procédés.

10 On prépare tout d'abord une solution aqueuse des composants (A) et (B) ayant une concentration totale en monomères de 10 à 30% en poids, de préférence de 15 à 25% en poids et on ajoute comme catalyseur un sel d'acide persulfurique ou un système redox constitué d'un sel d'acide persulfurique et d'une amine ou d'un sel d'acide sulfureux. On fait ensuite réagir à la température ordinaire (5 à 30°C) pendant environ 0,5 à 2 heures. Bien que la 15 polymérisation démarre à la température ordinaire, la température s'élève au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation pour atteindre généralement environ 70°C à la fin de la réaction. Il n'est cependant pas nécessaire de refroidir sauf en cas de surchauffe locale.

20 Des exemples préférés de sels d'acide persulfurique et d'acide sulfureux sont les sels solubles dans l'eau tels que le sel de sodium, le sel de potassium et le sel d'ammonium. Des exemples préférés d'amines comprennent des amines primaires, telles que la monoéthanolamine, l'hexaméthylènediamine et l'aniline, des amines 25 secondaires, telles que la diéthanolamine et la monométhylaniline et des amines tertiaires, telles que la triéthanolamine, la diméthylaniline, la pyridine et la picoline. Parmi ces composés un catalyseur redox constitué de persulfate d'ammonium et de triéthanolamine est particulièrement efficace et préféré.

30 Bien que la quantité de catalyseur utilisé ne soit pas nécessairement limitée, il est souhaitable d'ajouter le sel d'acide persulfurique et l'amine respectivement à raison d'environ 0,1 à 2,0% en poids et d'environ 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total des monomères.

35 Pour former sur un papier une pellicule de revêtement polymère ayant une résistance mécanique suffisante, on préfère



que le copolymère ait un poids moléculaire élevé. Cependant l'emploi de copolymères ayant des poids moléculaires trop élevés accroît la viscosité de la matière de revêtement final et altère son aptitude à la mise en oeuvre. Des solutions aqueuses de copolymère ayant une  
5 viscosité (sous forme d'une solution aqueuse à 20% à 20°C) d'environ 2000 à 60 000 centipoises, permettent d'obtenir une pellicule de revêtement ayant une résistance mécanique relativement élevée et présentent une bonne aptitude à la mise en oeuvre. Pour préparer des solutions aqueuses de copolymère ayant une viscosité comprise  
10 dans la gamme ci-dessus, on préfère ajuster la quantité de catalyseur utilisée dans la gamme précédemment décrite.

On choisit la concentration en monomères dans la gamme précédemment décrite pour ajuster dans la gamme précédemment décrite la viscosité de la solution aqueuse de copolymère produite  
15 par la polymérisation.

On peut utiliser la composition liante de l'invention pour préparer des papiers couchés ordinaires et dans une matière de revêtement pour préparer un papier d'enregistrement thermosensible, un papier d'enregistrement magnétique, un papier d'enregistrement  
20 photosensible et similaires.

En particulier, cette composition est utile pour préparer un papier d'enregistrement thermosensible classique à colorant leuco. Comme la composition liante de l'invention permet de disperser (ou d'isoler) de façon efficace chaque composant utilisé  
25 dans le papier d'enregistrement thermosensible, tel qu'un agent chromogène, un développeur chromogène, etc., la formation d'un voile dû au contact entre un agent chromogène et un développeur chromogène est empêchée. De plus grâce à l'emploi de la composition liante, le papier d'enregistrement thermosensible obtenu ne détériore  
30 pas une tête thermique et ne colle pas à la tête thermique lors de l'enregistrement. Ceci semble dû au fait que le copolymère de la composition liante ne contient pas de sel de métal alcalin et a une bonne force de liaison.

Les compositions aqueuses de revêtement pour papier  
35 d'enregistrement thermosensible à colorant leuco comprennent, en plus de la composition liante, un colorant leuco (agent chromogène),

un développateur chromogène et éventuellement une charge. Les colorants leuco que l'on utilise comme agents chromogènes comprennent des colorants à base de triphénylméthane, des colorants à base de fluoranne, des colorants à base d'auramine, des colorants à base de phénothiazine, et des colorants à base de spiropyranne. Des exemples typiques non limitatifs figurent ci-dessous.

Colorants à base de triphénylméthane :

Bis(p-diméthylaminophényl)-3,3 phtalide

10 Bis(p-diméthylaminophényl)-3,3 diméthylamino-6 phtalide (lactone du cristal violet)

Bis(p-diméthylaminophényl)-3,3 amino-6 phtalide

Bis(p-diméthylaminophényl)-3,3 nitro-6 phtalide

Bis(p-dibutylaminophényl)-3,3 phtalide

Bis(p-diméthylaminophényl)-3,3 tétrachloro-4,5,6,7 phtalide

15 Colorants à base de fluoranne :

Diméthylamino-3 méthoxy-6 fluoranne

Acétamino-7 diméthylamino-3 fluoranne

Diméthylamino-3 diméthyl-5,7 fluoranne

Diéthylamino-3 diméthyl-5,7 fluoranne

20 Bis-β-méthoxyéthoxy-3,6 fluoranne

Bis-β-cyanoéthoxy-3,6 fluoranne

Diéthylamino-3 méthyl-6 p-butylanilino-7 fluoranne

Diéthylamino-3 méthyl-6 chloro-7 fluoranne

Colorants à base d'auramine :

25 Bis-diméthylamino-4,4' chlorophényl-3,4 leucoauramine

Bis-diméthylamino-4,4' pipérazinehydrol

Colorants à base de phénothiazine :

Bleu de p-méthoxybenzoylméthylène

Colorants à base de spiropyranne :

30 Méthoxy-8' benzoindolinospiropyranne

Phényl-3 méthoxy-8' benzoindolinospiropyranne

Chloro-6' méthoxy-8' benzoindolinospiropyranne

Dichloro-5,6' méthoxy-8' benzoindolinospiropyranne

Triméthoxy-4,7,8'-benzoindolinospiropyranne.

35 Parmi les développateurs chromogènes qui réagissent avec les agents chromogènes précédemment décrits, figurent des

composés phénoliques et des acides organiques. Les développateurs chromogènes indiqués ci-après sont souhaitables car ils sont solides à la température ordinaire et se liquéfient ou se vaporisent à des températures de 50°C ou plus.

5 Composés phénoliques :

Isopropylidène-4,4' diphéno1 (bisphéno1 A)

Tert-butyl-4 phéno1

Tert-octyl-4 phéno1

Tert-pentyl-4 phéno1

10 p-phénylphéno1

Bis(p-hydroxyphényl)-2,2 butane

Bis(p-hydroxyphényl)-2,2 isohexane

Oxyde d'hydroxy-4 diphényle

$\alpha$ -naphtol

15  $\beta$ -naphtol

Hydroxy-4 benzoate de méthyle

Hydroxy-4' acétophénone

Tert-octyl-4 pyrocatéchol

Dihydroxy-2,2' diphényle

20 Méthylène-2,2' bis(chloro-4 phéno1)

Méthylène-2,2' bis(méthyl-4 tert-butyl-6 phéno1)

Isopropylidène-4,4' bis(chloro-2 phéno1)

Isopropylidène-4,4' bis(dibromo-2,6 phéno1)

Isopropylidène-4,4' bis(dichloro-2,6 phéno1)

25 Isopropylidène-4,4' bis(méthyl-2 phéno1)

Isopropylidène-4,4' bis(diméthyl-2,6 phéno1)

Isopropylidène-4,4' bis(tert-butyl-2 phéno1)

Sec-butylidène-4,4' bis(méthyl-2 phéno1)

Cyclohexylidène-4,4' diphéno1

30 Cyclohexylidène-4,4' bis(méthyl-2 phéno1)

Thio-2,2' bis(dichloro-4,6 phéno1)

Acides organiques :

Acide stéarique, acide benzoïque, acide salicylique, acide succinique, acide gallique, oligomères d'homopolymérisation d'acides organiques monomères, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide itaconique, et oligomères de copolymérisation de ces acides organiques monomères avec le styrène,

35

l'acrylamide ou similaires. Les poids moléculaires appropriés de ces oligomères sont de 2 000 ou moins.

De façon typique, on ajoute le développeur chromogène à raison de 1 à 10 parties en poids et de préférence de 2 à 5 parties en poids par partie en poids de l'agent chromogène.

On peut utiliser les agents chromogènes ou les développeurs chromogènes précédemment décrits isolément ou en mélanges de deux ou plus.

Les charges que l'on peut utiliser dans la composition aqueuse de revêtement comprennent des substances minérales telles que le carbonate de calcium, le talc, l'oxyde de titane, l'argile et le kaolin et des résines synthétiques telles que le polystyrène. On peut utiliser ces substances isolément ou en combinaison. On peut ajouter la charge à raison de 0 à 5 parties en poids par partie en poids de l'agent chromogène.

De façon appropriée le rapport pondéral de la quantité totale d'agent chromogène/développeur chromogène/charge à la quantité de copolymère contenue dans la composition liante de l'invention est de 1/0,1 à 1/0,3. Lorsque la quantité de copolymère ajoutée est trop faible, la force de liaison est affaiblie si bien que les performances du liant sont réduites tandis que, si elle est trop importante, la sensibilité de la formation de la couleur est réduite.

En plus de l'agent chromogène, du développeur chromogène, de la charge et du liant, on peut, si on le désire, ajouter une émulsion de cire, un agent plastifiant et un sensibilisateur.

On peut préparer les compositions aqueuses de revêtement pour papier thermosensible à colorant leuco et en revêtir un papier de base selon des techniques classiques comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 451 338 et n° 3 539 375 et dans la demande de brevet japonais publiée non examinée n° 41235/78. Par exemple on disperse uniformément respectivement un agent chromogène et un développeur chromogène dans la composition liante de l'invention avec de l'eau et d'autres additifs puis on mélange les dispersions obtenues pour préparer la composition de revêtement.

La composition liante de l'invention est également avantageuse dans une composition aqueuse de revêtement pour papier classique d'enregistrement magnétique car elle permet l'orientation des matières magnétiques qui y sont utilisées lors du revêtement d'un papier de base et elle a une force de liaison élevée ce qui permet d'obtenir un papier de revêtement magnétique ayant une résistance élevée à l'abrasion, un niveau de sortie amélioré et une bonne mobilité. Une composition aqueuse de revêtement pour papier d'enregistrement magnétique comprend, en plus de la composition liante, une matière magnétique (par exemple de l'oxyde de fer  $\gamma$ ) et un agent dispersant (par exemple de la caséine, un produit d'hydratation alcaline d'un copolymère de styrène-anhydride maléique, de la carboxyméthylcellulose ou du pyrophosphate de sodium). On ajoute la composition liante à la composition aqueuse de revêtement de telle sorte que la quantité de copolymère dans la composition liante soit comprise de façon générale entre environ 10 et 20% en poids par rapport à la matière magnétique. Lorsque la concentration est inférieure à environ 10% en poids, la résistance à l'abrasion ne peut pas être améliorée et lorsqu'elle est supérieure à environ 20% en poids, le niveau de sortie et la mobilité ne peuvent pas être améliorés et une telle concentration est inéconomique.

On peut préparer la composition aqueuse de revêtement pour papier d'enregistrement magnétique et en revêtir un papier de base de façon classique comme décrit dans le brevet japonais n° 46922/74. Par exemple on ajoute une matière magnétique dans une solution aqueuse contenant un agent dispersant, un agent anti-mousse, etc. et on disperse pendant 0,5 à 2 heures avec un broyeur à billes puis on mélange uniformément la dispersion obtenue avec la composition liante de l'invention.

De plus, on peut utiliser la composition liante dans la préparation d'un papier d'enregistrement photosensible tel qu'un papier d'enregistrement photodurcissable. Des matières photosensibles appropriées utilisées dans ce cas comprennent des composés de diazonium, des condensats de chlorure de p-amino-diphényldiazonium et de formaldéhyde, des sels complexes de chlorure de zinc et de

benzidine-tétrazonium, des sels d'argent, des bichromates et similaires. Le rapport pondéral du copolymère dans la composition liante à la matière photosensible est généralement de 20/1 à 10/1.

On peut, pour préparer une composition de revêtement photosensible, mélanger une solution, dispersion ou émulsion aqueuse d'une matière photosensible et la composition liante en agitant et si on le désire ajouter de plus progressivement un alcool inférieur de façon que la matière photosensible ne précipite pas. On peut ajouter de l'eau pour ajuster la concentration des composants contenus dans la composition de revêtement. On peut également ajouter des liants classiques tels que la caséine et l'alcool polyvinylique à la composition liante de l'invention. On revêt ensuite un papier de base de la composition de revêtement ainsi obtenue pour former une couche photosensible épaisse de 1 à 10  $\mu\text{m}$  selon une technique classique telle que l'enduction au rouleau, l'enduction à la lame d'air, l'enduction à la racle, etc. et on sèche entre 60 et 100°C pendant 10 secondes à 10 minutes.

L'invention fournit un liant pour matière de revêtement particulièrement utile pour la préparation d'un papier d'enregistrement. On peut utiliser le liant de l'invention en combinaison avec d'autres liants solubles et dispersibles dans l'eau. Donc le liant de l'invention peut avoir diverses applications.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants dans lesquels les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

#### Exemple 1

##### (1) Préparation d'un liant

On introduit dans un ballon à trois cols muni d'un thermomètre et d'un tube d'introduction d'azote, un mélange de 85 parties d'acrylamide (composant (A)), 15 parties de méthacrylate d'hydroxy-2 propyle (composant (B)) et 400 parties d'eau et on fait barboter de l'azote pendant une heure. Ensuite on ajuste la température du liquide à 20°C et on ajoute une solution aqueuse de 8 parties de triéthanolamine et 0,8 partie de persulfate d'ammonium pour démarrer la polymérisation. On poursuit la polymérisation

pendant une heure après laquelle la température atteint une valeur maximale et on obtient une solution aqueuse à 20% de copolymère. La viscosité de la solution aqueuse de copolymère est de 50 000 centipoises à 20°C. On dilue la solution aqueuse de copolymère ainsi préparée avec de l'eau pour ajuster la concentration à 10% et on utilise la solution aqueuse à 10% de copolymère ainsi obtenue comme composition liante.

(2) Préparation d'une matière de revêtement thermosensible

On mélange séparément dans un broyeur à billes pendant 3 heures, un mélange (I) de 4 parties de lactone de cristal violet, 20 parties de la composition liante préparée en (1) ci-dessus et 26 parties d'eau et un mélange (II) de 16 parties de bisphénol A, 20 parties de la composition liante, 3 parties de carbonate de calcium et 11 parties d'eau pour préparer les dispersions correspondantes. Pour préparer un papier d'enregistrement, on mélange les dispersions et on agite fortement pour obtenir une composition de revêtement thermosensible (A).

De façon semblable, on mélange les dispersions d'un mélange (III) de 4 parties de diméthylamino-3 diméthyl-5,7 fluoranne, 20 parties de la composition liante et 26 parties d'eau et un mélange (IV) de 16 parties de p-phénylphénol, 20 parties de la composition liante, 3 parties de talc et 11 parties d'eau pour préparer une composition de revêtement thermosensible (B).

A titre comparatif, on prépare de la même façon que la composition de revêtement thermosensible (A), une composition de revêtement thermosensible (C) si ce n'est que l'on utilise comme composition liante une solution aqueuse à 10% de polyacrylamide (la viscosité d'une solution aqueuse à 20% du polyacrylamide à 20°C est de 23 000 centipoises) au lieu de la solution aqueuse de copolymère de l'invention.

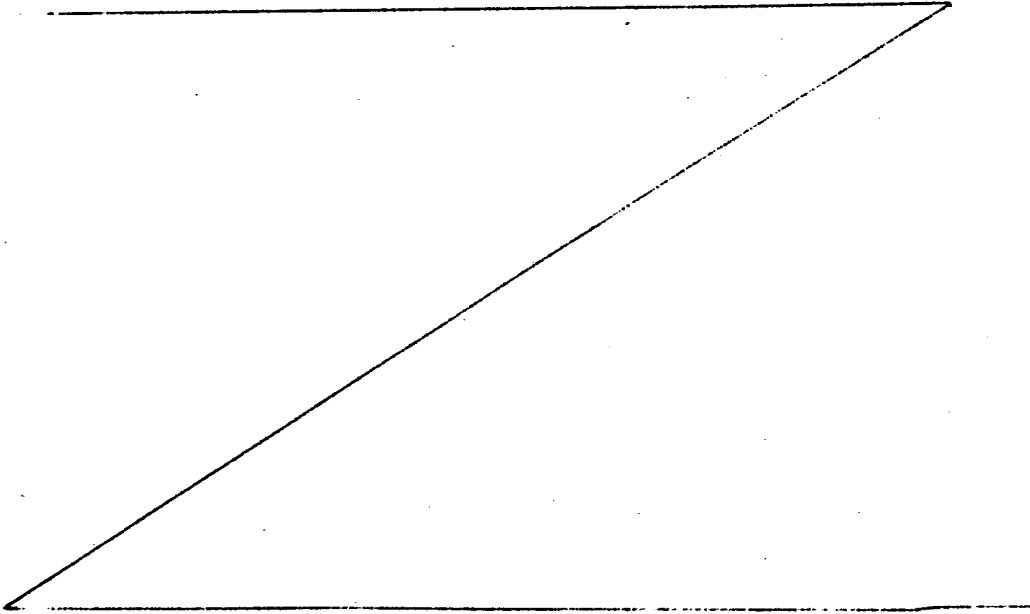
(3) Production d'un papier d'enregistrement et essais

On revêt des compositions de revêtement thermosensibles (A), (B) et (C) obtenues en (2) ci-dessus, la surface d'un papier de qualité supérieure ( $60 \text{ g/m}^2$ ) en utilisant une racle spirale avec une masse surfacique de revêtement sec de  $4,0 \text{ g/m}^2$  pour préparer respectivement les papiers d'enregistrement thermosensibles (A), (B) et (C).

On imprime les papiers d'enregistrement thermosensibles (A), (B) et (C) à la température de 130°C. La densité MacBeth est la suivante : papier d'enregistrement (A) : 0,86; papier d'enregistrement (B) : 0,85; et papier d'enregistrement (C) : 0,86. Les papiers d'enregistrement (A) et (B) ont une résistance à l'eau telle que lorsqu'on humidifie la surface imprimée avec une gouttelette d'eau pesant 0,2 g pendant une minute, puis que l'on frotte avec le doigt, la surface imprimée ne se sépare pas. D'autre part lorsqu'on soumet le papier d'enregistrement (C) au même essai, on observe une séparation de la zone imprimée.

#### Exemples 2 à 60

Comme dans l'exemple 1, on prépare des papiers d'enregistrement thermosensibles en modifiant les composants (A) et (B) comme indiqué dans le tableau ci-après et on soumet les papiers à des essais. On constate qu'ils ont de bonnes performances presque égales à celles des papiers d'enregistrement (A) et (B) de l'exemple 1. Parmi ces papiers d'enregistrement thermosensibles, ceux obtenus dans les exemples 2, 5, 20, 24 et 32 ont les excellentes performances observées dans l'exemple 1.





TABLEAU

Exemple No.	Composant (A)		Composant (B)		Parties Comonomères	Parties Comonomères	Parties Comonomères	Parties Comonomères	Remarques*
	Monomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomères	Parties	
2	ACA	80	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>   OH	20	--	--	--	--	30 000
3	"	85	A-CONHCH <sub>2</sub> OH	15	--	--	--	--	40 000
4	"	90	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	--	--	--	--	30 000
5	MCA	85	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>   OH	15	--	--	--	--	35 000
6	"	90	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	--	--	--	--	35 000
7	ACA	85	M-CONHCH <sub>2</sub> OH	15	--	--	--	--	60 000
8	"	80	"	20	--	--	--	--	30 000
9	"	85	"	15	--	--	--	--	40 000
10	"	90	"	10	--	--	--	--	30 000
11	MCA	85	M-CONHCH <sub>2</sub> OH	15	--	--	--	--	35 000
12	"	90	"	10	--	--	--	--	35 000
13	ACA	80	A-CN	20	--	--	--	--	8 000

Exemple No.	Composant (A) Monomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Remarques*
14	ACA	80	M-CN	20	---	---	---	---	---	(cP)
15	"	95	M-COOCH <sub>2</sub> -CHCH <sub>2</sub> Cl <div style="text-align: center;">  OH</div>	5	---	---	---	---	---	10 000
16	"	90	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <div style="text-align: center;">  O</div>	5	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <div style="text-align: center;">  OH</div>	5	---	---	---	20 000
17	"	70	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <div style="text-align: center;">  OH</div>	5	---	---	---	30 000
18	"	70	A-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	25	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <div style="text-align: center;">  O</div>	5	---	---	---	35 000
19	MCA	80	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> <div style="text-align: center;">  O</div>	5	A-COO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H	15	---	---	---	25 000
20	ACA	77	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> <div style="text-align: center;">  OH</div>	15	M-COOCH <sub>3</sub>	8	---	---	---	15 000
21	"	75	"	20	"	5	---	---	---	15 000
22	"	80	A-CONHCH <sub>2</sub> OH	10	"	10	---	---	---	23 000

T A B L E A U (suite 2)

Exemple No.	Composant (A)		Composant (B)		Parties Comonomère		Parties Comonomère		Parties Remarques*
	Monomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	
23	ACA	75	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15	---	---	25 000
24	MCA	65	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>   OH	20	M-COOCH <sub>3</sub>	15	---	---	13 000
25	"	70	A-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20	---	---	27 000
26	ACA	75	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>   OH	15	A-CN	10	---	---	32 000
27	"	75	"	10	"	15	---	---	18 000
28	"	80	A-CONHCH <sub>2</sub> OH	10	M-CN	10	---	---	25 000
29	"	75	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	A-CN	15	---	---	20 000
30	MCA	75	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>   OH	10	"	15	---	---	16 000
31	"	80	A-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	M-CN	10	---	---	22 000
32	ACA	70	A-CONHCH <sub>2</sub> OH	15	A-CN	15	---	---	5 000
33	"	75	M-CONHCH <sub>2</sub> OH	15	"	10	---	---	40 000
34	"	75	"	10	"	15	---	---	18 000

T A B L E A U (suite 3)

Exemple No.	Composant (A)		Compo. (B)		Parties		Parties		Parties		Parties		Remarques*
	Monomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	
35	ACA	80	M-CONHCH <sub>2</sub> OH	10	M-CN	10	---	10	---	25 000			
36	MCA	75	"	10	A-CN	15	---	15	---	16 000			
37	"	80	"	10	M-CN	10	---	10	---	22 000			
38	ACA	77	"	15	M-COOCH <sub>3</sub>	8	---	8	---	20 000			
39	"	75	"	20	"	5	---	5	---	15 000			
40	"	80	"	10	"	10	---	10	---	23 000			19
41	"	75	"	10	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15	---	15	---	25 000			
42	MCA	65	"	20	M-COOCH <sub>3</sub>	15	---	15	---	13 000			
43	"	70	"	10	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20	---	20	---	27 000			
44	ACA	80	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	5	"	15	---	15	---	25 000			
45	"	65	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	M-COOCH <sub>3</sub>	10	---	10	---	27 000			
46	"	65	A-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cℓ <sup>-</sup>	25	M-CN	10	---	10	---	31 000			
47	"	80	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	5	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	5	M-COOCH <sub>3</sub>	10	---	18 000			

2503172

2503172

Exemple		Composant (A)		Composant (B)		Remarques *	
No.	Monomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère
48	MCA	65	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>   O	5	A-COO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> H	15	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
49	ACA	77	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>   OH	10	M-COO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H	5	M-COOCH <sub>3</sub>
50	"	72	A-CONHCH <sub>2</sub> OH	10	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	"
51	"	75	N-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>   O	5	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
52	"	75	"	10	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> Cl   OH	5	M-COOCH <sub>3</sub>
53	MCA	65	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>   OH	10	A-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	15	M-CN
54	"	75	"	10	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   OH	5	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
55	ACA	77	M-CONHCH <sub>2</sub> OH	10	M-COO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> H	5	M-COOCH <sub>3</sub>
56	"	72	"	10	M-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	"

TABLEAU  
(suite 5)

Exemple No.	Composant. (A)		Composant. (B)		Parties Comonomère		Remarques (c)		
	Monomère	Parties	Comonomère	Parties	Comonomère	Parties			
57	ACA	75	M-CONHCH <sub>2</sub> OH	10	M-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> $\diagup$ O	5	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10	25 000
58	"	75	"	10	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> Cl $\downarrow$ OH	5	M-COOCH <sub>3</sub>	10	20 000
59	MCA	65	"	10	A-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	15	M-CN	10	28 000
60	"	75	"	10	A-COOCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> $\downarrow$ OH	5	A-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10	23 000

Nota: \* Viscosité d'une solution aqueuse à 20 % en poids du copolymère à 20°C.

**ACA: Acrylamide**

**MCA: Méthacrylamide**

A:  $\text{CH}_2=\text{CH}-$

$$\text{M: } \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Exemple 61

De la même façon que dans l'exemple 1, on prépare des solutions aqueuses contenant respectivement un copolymère d'acrylamide (85 parties)/méthacrylate d'hydroxy-2 propyle (15 parties) et un copolymère d'acrylamide (87 parties)/méthacrylate de méthyle (13 parties). On mélange ces solutions aqueuses de polymères de façon que le rapport pondéral des copolymères qu'elles contiennent soit de 1/1 et on prépare ainsi une solution aqueuse à 10% du mélange des copolymères. La viscosité d'une solution aqueuse à 20% du mélange des copolymères est de 19 000 centipoises à 20°C. Avec la solution à 10% du mélange des copolymères, on prépare des papiers d'enregistrement thermosensibles, on les essaie comme dans l'exemple 1 et on constate qu'ils ont d'excellentes performances comme les papiers de l'exemple 1.

15 Exemple 62

De la même façon que dans l'exemple 61, on prépare une solution aqueuse à 10% de copolymère d'acrylamide (85 parties)/méthacrylate d'hydroxyéthyle (15 parties) et de copolymère d'acrylamide (85 parties)/méthacrylate de méthyle (15 parties). La viscosité d'une solution aqueuse à 20% du mélange des copolymères est de 22 000 centipoises à 20°C. Lorsqu'on utilise la solution à 10 % de mélange de copolymères comme composition liante, on obtient les mêmes résultats que dans l'exemple 61.

Exemple 63

25	Oxyde de fer $\gamma$ aciculaire	100 parties
	Caséine (solution aqueuse à 20%)	25 parties
	Agent antimousse	0,5 partie
	Eau	100 parties

On introduit la composition ci-dessus dans un broyeur à billes et on disperse pendant une heure pour obtenir une dispersion. On ajoute à la dispersion 75 parties d'une solution aqueuse à 20% de copolymère d'acrylamide (76 parties)/méthacrylate d'hydroxy-2 propyle (15 parties)/méthacrylate de méthyle (9 parties) (viscosité à 20°C : 16 000 centipoises) préparée comme dans

l'exemple 1 et on mélange pour obtenir une composition de revêtement magnétique. On revêt de la composition de revêtement magnétique un papier de qualité supérieure ayant une épaisseur de 180  $\mu\text{m}$  pour former une couche d'enregistrement magnétique épaisse (à sec) de 20  $\mu\text{m}$  par enduction à la lame d'air. Le papier d'enregistrement magnétique ainsi préparé présente d'excellentes performances en ce qui concerne la résistance à l'abrasion, la mobilité et le niveau de sortie.

#### Exemple 64

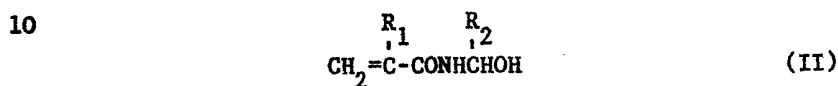
On mélange intimement par agitation 100 parties d'une solution aqueuse à 10% de copolymère d'acrylamide (85 parties/méthacrylate d'hydroxy-2 propyle (15 parties) (viscosité d'une solution aqueuse à 20% 18 000 centipoises à 20°C) préparée comme dans l'exemple 1, 0,8 partie de condensat de chlorure de p-aminodiphénylamine-diazonium/formaldéhyde et 60 parties d'eau pour obtenir une composition de revêtement photosensible. On revêt ensuite de la composition de revêtement un papier de qualité supérieure pour former une couche photosensible ayant une épaisseur à sec de 5  $\mu\text{m}$ , par enduction au rouleau et on sèche à 80°C pendant 30 minutes pour obtenir un papier d'enregistrement photosensible.

Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.



# REVENDEICATIONS

1. Composition liante pour matières de revêtement du papier, caractérisée en ce qu'elle contient une solution aqueuse d'un ou plusieurs copolymères de (A) 50 à 95 % en poids d'acrylamide ou de méthacrylamide et (B) 5 à 50 % en poids d'au moins un des dérivés d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique représentés par les formules (I), (II) et (III) :



- où  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;  $R_3$  représente un radical alkyle en  $C_{1-4}$ , un radical hydroxy-alkyle en  $C_{1-4}$  ayant 1 à 3 radicaux hydroxy dont un peut être substitué par un radical halogéno ou former une liaison éther avec un radical alkyle en  $C_{1-4}$  ou un radical hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$ , ou un éther cyclique par déshydratation avec un radical hydroxy adjacent,  $(CH_2CH_2O)_nR_4$ ,  $-CH_2CH_2N(R_5, R_6)$  et  $-CH_2CH_2N^+(R_5, R_6, R_7)Z^-$  ;  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  représentent chacun un radical alkyle en  $C_{1-2}$  ;  $Z$  représente un ion hydroxyle ou un ion halogène ; et  $n$  est un nombre entier de 2 à 25.

2. Composition liante selon la revendication 1, caractérisée en ce que la concentration dudit copolymère dans la solution aqueuse est comprise entre 1 et 20 % en poids.
3. Composition liante selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le dérivé d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique (B) est représenté par la formule  $CH_2=CR_1-COOR_8$ , où  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et  $R_8$  représente un radical hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$  ayant un radical hydroxy.
4. Composition liante selon l'une des revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit dérivé d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique (B) est un mélange de deux monomères représentés respectivement par la formule  $CH_2=CR_1-COOR_8$  et la formule  $CH_2=CR_1-COOR_9$ .

où  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_8$  représente un radical hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$  ayant un radical hydroxy et  $R_9$  représente un radical alkyle en  $C_{1-4}$ .

5. Composition liante selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit copolymère est un copolymère d'acrylamide ou de méthacrylamide, de N-méthylolacrylamide ou de N-méthylol-méthacrylamide et d'acrylonitrile ou de méthacrylonitrile.

6. Composition liante selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite solution aqueuse contient deux copolymères, l'un étant un copolymère d'acrylamide ou de méthacrylamide et d'un dérivé d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique représenté par la formule  $CH_2=CR_1-COOR_8$  et l'autre étant un copolymère d'acrylamide ou de méthacrylamide et d'un dérivé d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique représenté par la formule  $CH_2=CR_1-COOR_9$ , où  $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $R_8$  représente un radical hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$  ayant un radical hydroxy et  $R_9$  représente un radical alkyle en  $C_{1-4}$ .

7. Application de la composition liante selon la revendication 1 à des matières de revêtement d'un papier d'enregistrement thermosensible à colorant leuco.

8. Application de la composition liante selon la revendication 1 à des matières de revêtement d'un papier d'enregistrement magnétique.