(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 668 977**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 08760**

(51) Int Cl[5] : B 41 M 5/38; G 06 K 19/06

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 11.07.91.

(30) **Priorité** : 11.07.90 JP 18454490.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 15.05.92 Bulletin 92/20.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : RICOH COMPANY, LTD.* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** Hiyoshi Yoshihiko, Kunitake Tetsuji, Miyajima Shigeru, Taka Yuichi, Nagai Moriyasu, Tatewaki Tadafumi, Ide Youji, Maeda Nobuyuki et Surizaki Kumi.

(73) **Titulaire(s) :**

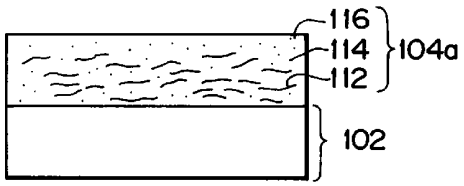
(74) **Mandataire :** Cabinet Beau de Loménie.

(54) Support d'enregistrement d'image par report thermique.

(57) L'inventfon concerne un support d'enregistrement d'image par report thermique.

Selon l'invention, le support comprend un substrat (102), et une couche (104a) d'encre thermofusible formée sur le substrat et comprenant comme constituants principaux, un agent colorant, un constituant cireux et un élastomère caoutchouteux qui est dispersé de façon discontinue sous forme de couches superposées dans la couche d'encre. De cette manière, des impressions nettes de codes à barres peuvent être formées par report thermique sans problème d'impression insuffisante ou excessive.

Application à l'impression thermique des codes à barres.



FR 2 668 977 - A1

La présente invention concerne un support d'enregistrement d'image par report thermique comprenant un substrat et une couche d'une encre thermofusible, formée sur le substrat, possédant d'excellentes propriétés de conservation et d'excellentes performances d'impression à basse température, et elle concerne plus précisément un support d'enregistrement d'image par report thermique qui convient particulièrement bien comme support d'enregistrement d'un code à barres, sans poser de problème de séparation de la couche d'encre thermofusible du substrat par pelage à basse température, et capable de donner des codes à barres qui sont nets lors de l'impression dans une direction faisant un angle de 90° avec la direction de transport du support d'enregistrement.

Récemment, on a utilisé de façon importante un système d'enregistrement d'une image par report thermosensible par une tête thermique, à cause des avantages qu'il possède car il n'est pas bruyant, l'appareil mettant en oeuvre le système est relativement peu coûteux et peut avoir une petite dimension, la maintenance est facile, et les images imprimées ont une qualité stable.

Des exemples représentatifs de supports d'enregistrement d'image par report thermosensible utilisés avec un tel système sont les suivants :

(1) Un support d'enregistrement d'image par report thermosensible qui comporte un substrat et une couche d'encre thermofusible qui comporte un agent colorant et un agent liant et qui est directement placée sur le substrat.

(2) Un support d'enregistrement d'image par report thermosensible comprenant un substrat et une couche d'encre thermofusible double placée sur le substrat et comprenant une première couche d'encre placée du côté du substrat et une seconde couche d'encre placée sur la première couche. La première couche est essentiellement formée d'un constituant à base d'une cire alors que la seconde couche d'encre est essentiellement formée d'un agent colorant et d'un agent liant.

En général, de nombreux agents liants destinés à être utilisés dans la couche d'encre thermofusible du support d'enregistrement d'image par report thermosensible (1) et destinés à être utilisés dans la première couche d'encre du support (2) comportent, comme constituant principal, une cire de faible plasticité. En conséquence l'adhérence de ces couches d'encre à un substrat, par exemple un substrat formé d'une résine telle que le téréphtalate de polyéthylène (TPE) qui est le plus utilisé, est si mauvaise qu'un inconvénient apparaît car les couches d'encre thermofusible se séparent facilement du substrat par pelage lorsqu'une force mécanique quelconque leur est appliquée. Cet inconvénient est particulièrement grave lorsque ces supports d'enregistrement sont placés à basse température, par exemple de 5 °C et à une faible humidité par exemple comprise entre 10 et 50 % d'humidité relative.

Pour remédier aux inconvénients de ces supports classiques d'enregistrement d'image par report thermosensible, on a par exemple proposé le procédé suivant : la réalisation de la surface du substrat afin qu'elle soit irrégulière et que la surface de contact entre la couche d'encre et de substrat soit accrue, comme décrit dans la demande de brevet japonais mise à l'inspection publique n° 58-16889, et la disposition d'une couche intermédiaire à base d'une résine de cellulose ou polyester entre le substrat et la couche d'encre comme décrit dans les demandes mises à l'inspection publique de brevet japonais n° 59-165690 et 60-54894.

Cependant, ces procédés ont l'inconvénient d'avoir un coût élevé de fabrication à cause de la complication du processus de fabrication.

En outre, comme indiqué précédemment, dans les supports classiques d'enregistrement d'image par report thermosensible, de nombreux agents liants destinés à être utilisés dans les couches d'encre thermofusible, par exemple dans la couche du support d'enregistrement d'image par report thermosensible (1) et dans la première et la

seconde couche d'encre du support d'enregistrement d'image par report thermosensible (2), comportent, comme constituant principal, une cire possédant une faible plasticité. En conséquence, la résistance d'adhérence des couches d'encre au substrat est si réduite que les parties non chauffées de couche, c'est-à-dire celles qui ne sont pas chauffées par la tête thermique, ont tendance à se séparer du substrat par pelage au cours de l'impression de codes à barres en série par l'imprimante, si bien que les codes imprimés ne sont pas nets. Ceci rend impossible la lecture des codes par des lecteurs de codes à barres.

En outre, les codes à barres qui sont imprimés ne possèdent pas une résistance suffisante à l'abrasion pour être utilisés en pratique. Plus précisément, il arrive fréquemment que ces codes deviennent illisibles lorsqu'ils sont soumis à un frottement, par exemple par du carton ondulé.

L'invention a pour objet la réalisation d'un support d'enregistrement d'image par report thermique comprenant un substrat et une couche d'encre thermofusible formée sur lui, le support convenant particulièrement bien comme support d'enregistrement de codes à barres, le support ayant d'excellentes propriétés d'adhérence entre le substrat et la couche d'encre thermofusible, de conservation à basse température et ne posant pas le problème de la séparation par pelage des parties non chauffées de la couche d'encre au cours de l'impression, le support pouvant former des images de haute qualité ayant une résistance élevée à l'abrasion.

Plus précisément, l'invention met en oeuvre un support d'enregistrement d'image par report thermique qui comporte un substrat et une couche d'encre thermofusible formée sur le substrat et qui comprend, comme principaux constituants, un agent colorant, un constituant à base d'une cire et un constituant à base d'un élastomère caoutchouteux qui est dispersé sous forme discontinue et est

constitué de couches disposées dans la couche d'encre thermofusible.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation, faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

la figure 1(a) est une coupe schématique d'un exemple de support d'enregistrement d'image par report thermique selon l'invention ;

la figure 1(b) est une coupe schématique d'un autre exemple de support d'enregistrement d'image par report thermique selon l'invention ;

la figure 2 est une vue en perspective d'un élastomère caoutchouteux en forme de plaques, permettant la définition de l'épaisseur et de la largeur de cet élastomère ;

la figure 3 est une vue en perspective d'élastomères caoutchouteux en forme de plaques qui sont superposées, cette figure permettant l'explication du rôle d'un espace formé entre des élastomères caoutchouteux en forme de plaques ;

la figure 4 est une représentation schématique d'élastomères caoutchouteux en forme de plaques qui sont dispersées de façon discontinue sous forme de couches superposées dans une couche d'encre ;

la figure 5 est une représentation schématique d'un appareil de mesure de résistance à la traction et à la compression "Tensilon" ;

la figure 6 est une photographie obtenue au microscope électronique et représentant une coupe d'une couche d'encre de l'exemple 2 ; et

la figure 7 est une photographie obtenue au microscope électronique et représentant une coupe d'une couche d'encre de l'exemple comparatif 4.

La figure 1(a) est une coupe schématique d'un exemple de support d'enregistrement d'image par report thermique selon l'invention, comprenant un substrat 102 et

une couche unique 104a d'encre formée sur lui. Sur cette figure, la référence 112 désigne un organe d'élastomère de caoutchouc, la référence 114 un élément colorant et la référence 116 une matière thermofusible.

La figure 1(b) est une coupe schématique d'un autre exemple de support d'enregistrement d'image par report thermique selon l'invention qui comprend un substrat 102 et une couche d'encre 104b de type double formée par-dessus. Cette couche double 104b comprend une première couche 106 d'encre placée sur le substrat 102 et une seconde couche 108 d'encre placée sur la première couche 106. Sur la figure, la référence 112 désigne un organe d'élastomère de caoutchouc, la référence 114 un agent colorant et la référence 116 une matière thermofusible.

La matière thermofusible 116 utilisée dans la couche unique 104a comporte, comme constituant principal, un constituant à base d'une cire ou un tel constituant avec une résine formant un liant.

La matière thermofusible 116 utilisée dans la couche double 104b, et en particulier la matière 116 de la première couche 106, ont comme constituant principal un constituant à base d'une cire alors que la matière thermofusible 116 de la seconde couche 108 d'encre a, comme constituant principal, une résine formant un liant.

On peut utiliser une résine formant un liant, c'est-à-dire un liant résineux, comme partie de la matière thermofusible 116 utilisée dans la première couche d'encre 106. Cependant, la première couche 106 est destinée à servir de couche de séparation qui facilite le report de la seconde couche 108 d'encre sur une feuille de report destinée à recevoir l'image. En conséquence, il est préférable que le constituant principal de la matière thermofusible 116 utilisé dans la première couche 106 soit un constituant à base d'une cire. D'autre part, il est préférable que la matière thermofusible 116 utilisée dans la seconde couche 108 comprenne, comme constituants

principaux, non seulement un liant résineux, mais aussi un constituant à base d'une cire.

L'une des caractéristiques essentielles du support d'enregistrement d'image par report thermique de l'invention est que l'élastomère 112 de caoutchouc est dispersé de façon discontinue sous forme de couches en forme de plaques dans la couche unique 104 ou dans la première couche 106 d'encre. Il n'est pas nécessaire que les couches en forme de plaques de l'élastomère caoutchouteux 112 aient une dimension et une épaisseur particulières, mais il est préférable que chaque élastomère de caoutchouc en forme de plaque, appelé dans la suite élastomère de caoutchouc en forme de plaque 112', ait la configuration indiquée sur la figure 2 et possède une épaisseur (T) comprise entre environ 0,02 et 0,5 µm et une largeur (W) comprise entre environ 0,20 et 5,5 µm, et que ces élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' soient placés de manière qu'un constituant à base d'une cire au moins soit disposé entre les élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112'. Dans le cas de l'élastomère 112 de caoutchouc utilisé dans la couche unique 104, il est possible que non seulement un constituant à base de cire mais aussi un agent colorant soient partiellement disposés entre les élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112'. Lorsque les élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' sont sous forme de couches superposées comme indiqué sur la figure 3, il est préférable que l'espace (G) compris entre les élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' soit compris entre environ 0,01 et 0,4 µm.

La figure 4 représente schématiquement plusieurs élastomères 112 de caoutchouc dispersés dans une couche d'encre. Chacun des élastomères de caoutchouc 112 est formé de plusieurs élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' qui sont superposés et entre lesquels est placée une couche 116' de cire. Chacun des élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' n'est pas obligatoirement plat en

totalité, mais il peut être courbé partiellement ou totalement.

En outre, il n'est pas nécessaire que tous les élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' aient la même longueur, la même épaisseur et la même largeur. Il est courant que les élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' aient des longueurs, largeurs et épaisseurs différentes.

Il apparaît, dans les exemples de l'invention qui sont décrits dans la suite, que les images reportées thermiquement peuvent être obtenues avec une qualité élevée par dispersion, dans la couche d'encre, des élastomères de caoutchouc en forme de plaque 112' sous forme de couches superposées discontinues.

La qualité des images reportées thermiquement peut être accrue, par mise en oeuvre de la découverte selon laquelle un support d'enregistrement d'image par report thermique comprenant un substrat et une couche d'encre thermofusible formée sur lui, ayant une résistance d'adhérence ajustée afin qu'elle soit comprise entre 1,5 et 3,5 N/m dans des conditions ambiantes de 5 °C et 10 à 50 % d'humidité relative, peuvent former des images reportées thermiquement ayant une qualité élevée.

La figure 5 est une coupe schématique par un plan vertical d'un appareil d'essai de traction et de compression "Tensilon" disponible dans le commerce ("TCM-200 CR Type" de Ninebea Co Ltd.), destiné à mesurer la résistance au cisaillement et la résistance d'adhérence du support d'enregistrement d'image par report thermique.

Sur la figure, la référence 1 désigne une éprouvette du support d'enregistrement d'image par report thermique, et la référence 2 un ruban adhésif (18 x 35 mm) qui est disponible dans le commerce auprès de Nichiban Co. Ltd. Une couche adhésive d'un ruban adhésif 2 est dirigée vers la couche d'encre 104a ou la couche d'encre 104b. La référence 102 désigne un support de la couche d'encre 104a ou 104b. La référence 3 désigne une plaque de renforcement. Dans ce

cas, une épaisse plaque d'acier inoxydable est utilisée comme plaque 3 de renforcement. La référence 4 désigne un organe de fixation.

La résistance au cisaillement et la résistance d'adhérence ont été mesurées par application du support d'enregistrement d'image par report thermique 1 sur le ruban adhésif 2 de manière que la couche d'encre 104a ou 104b soit au contact de la couche adhésive du ruban adhésif 2, puis par séparation par pelage du support d'enregistrement d'image par report thermique 1 de la couche adhésive 2 dans les conditions suivantes :

Angle de pelage :	180°
Vitesse de pelage :	50 mm/min
Largeur d'éprouvette :	10 mm
Température et humidité ambiante :	5 °C, 35 % HR
	ou 20 °C, 60 % HR

La résistance précitée au cisaillement est la force appliquée au support d'enregistrement d'image par report thermique 1 lorsque ce support d'enregistrement d'image par report thermique 1 commence à se séparer par pelage du ruban adhésif 2 d'une manière telle que seule la couche d'encre 104a ou 104b reste sur le ruban adhésif 2, et la résistance d'adhérence est la force appliquée au support d'enregistrement d'image par report thermique 1 après que le support d'enregistrement d'image par report thermique 1 a commencé à se séparer par pelage du ruban adhésif 2 d'une manière telle que seule la couche d'encre 104a ou 104b reste sur le ruban adhésif 2, et cette séparation par pelage de la couche d'encre 104a ou 104b se poursuit.

Dans le support d'enregistrement d'image par report thermique selon l'invention, une couche résistant à la chaleur et/ou une couche lubrifiante protectrice peut être placée à la face arrière du support 102, opposée à la couche d'encre 104a ou 104b, avec laquelle une tête thermique vient en contact. La mise d'une telle couche résistant à la chaleur ou lubrifiante protectrice à la face

arrière du support 102 permet une augmentation des propriétés de résistance à la chaleur et/ou des propriétés lubrifiantes du substrat 102, si bien que des matières qui ne sont pas couramment utilisées pour le substrat 102 peuvent aussi être utilisées.

Le substrat 102 peut être par exemple formé d'un film d'une matière plastique résistant à la chaleur tel que le polyester, le polycarbonate, la triacétylcellulose, le "Nylon" et le polyimide, le papier cristal, le papier pour condensateur et des feuilles métalliques. Il est préférable que le substrat 102 ait une épaisseur comprise entre environ 2 et 15 µm et de préférence entre 3 et 10 µm.

Des exemples de matières destinées à la formation de la couche résistant à la chaleur ou de la couche lubrifiante protectrice sont une résine de silicone, un caoutchouc de silicone, une résine de silicone modifiée, une matière plastique fluorée, une résine polyimide, une résine époxyde, une résine phénolique et la nitrocellulose.

La couche d'encre 104a est une couche thermofusible comprenant, comme constituants principaux, un agent colorant, un constituant à base d'une cire et un élastomère de caoutchouc, avec addition d'un liant résineux le cas échéant.

On peut utiliser, comme agent colorant dans la couche d'encre 104a, des colorants et pigments qui sont couramment utilisés dans ce domaine.

Des exemples du constituant à base de cire comprennent des matières analogues à des cires telles que la cire de paraffine, la cire microcristalline, la cire de paraffine oxydée, la cire de candelila, la cire de carnauba, la cire de montagne, la cire de canne, la cire de polyéthylène, la cire de polyéthylène oxydé, la cire de ricin, l'huile polymérisée de suif, la lanoline, la cire du Japon, le stéarate de sorbitane, le palmitate de sorbitane, l'alcool stéarylique, la cire d'oleylamide, un polyamide, le stéarylamide, l'acide hydroxystéarique, une cire d'ester de synthèse et des cires alliées synthétisées.

Il est préférable que ces constituants à base de cires aient une pénétration de 2 mm au maximum à 25 °C et 60 % d'humidité relative HR, cette pénétration étant mesurée par introduction d'une aiguille lestée dans le constituant à base de cire et étant appelée dans la suite "pénétration par une aiguille lestée". En particulier, la cire de carnauba est particulièrement avantageuse dans le cadre de l'invention.

Lorsqu'on utilise un liant résineux en plus des constituants à base de cire précités, des exemples avantageux de liants résineux sont une résine de polyamide, de polyester, de polyuréthanne, de chlorure de polyvinyle, à base de cellulose, de pétrole, de polystyrène, à base de butyral, phénolique, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et une résine acrylique et d'éthylène.

L'élastomère de caoutchouc est nécessaire pour que la couche d'encre 104a ou 104b possède la résistance au cisaillement comprise entre 25 et 45 N/m à 5 °C et la résistance d'adhérence comprise entre 1,5 et 3,5 N/m.

Des exemples d'élastomères de caoutchouc qui peuvent être utilisés selon l'invention sont des caoutchoucs de synthèse tels que le caoutchouc de butadiène, de butadiène-styrène, nitrile, de butadiène-nitrile, de styrène-isoprène, d'isoprène, acrylique, d'épichlorhydrine, butyle et d'éthylène-propylène, ainsi que les caoutchoucs naturels.

Il est préférable que le rapport pondéral agent colorant/constituant cireux/liant résineux/élastomère de caoutchouc dans la couche d'encre 104 soit d'environ 5–50/30–90/5–50/3–30.

La couche d'encre 104a peut en outre contenir des plastifiants classiques et des huiles tels que des esters d'acides gras, des esters de glycol, des esters phosphoriques, de l'huile de lin époxydée, en petites quantités de 30 % en poids ou moins.

La couche d'encre 104a peut être formée sur le substrat 102 par revêtement d'une solution ou dispersion des constituants précédents ou d'un mélange fondu des

constituants sur le substrat 102 et par séchage de la solution ou dispersion ou du mélange fondu.

Il est préférable que la couche d'encre 104a représentée sur la figure 1(a) possède une épaisseur comprise entre 1 et 10 µm et de préférence entre 2 et 6 µm. Lorsque la couche d'encre 104a a une épaisseur inférieure à 1 µm, la densité des images imprimées a tendance à être réduite, et des parties non imprimées ont tendance à apparaître lors de l'impression sur une feuille de papier de surface peu lisse, alors que, lorsque l'épaisseur dépasse 10 µm, la résistance d'adhérence a tendance à diminuer si bien que la couche d'encre a tendance à se séparer du support par pelage et, simultanément, la résistance au cisaillement augmente si bien que le report de l'image peut ne pas être convenable.

Ensuite, la double couche d'encre 104b comprenant la première couche 106 et la seconde couche 108 d'encre placée sur la première couche 106 est maintenant décrite en référence à la figure 1(b).

Comme décrit précédemment, la première couche 106 comprend, comme principaux constituants, un constituant cireux formant la matière thermofusible 106' et un élastomère de caoutchouc 112 qui est dispersé de façon discontinue sous forme de couches superposées dans la première couche 106 d'encre.

Des exemples de constituants cireux destinés à être utilisés dans la couche 106 sont les matières cireuses ayant une température de fusion comprise entre 40 et 100 °C, telles que la cire de paraffine, la cire microcristalline, la cire de paraffine oxydée, la cire de candelila, la cire de carnauba, la cire de montagne, la cire de canne, la cire de polyéthylène, la cire de polyéthylène oxydé, la cire de ricin, l'huile de suif polymérisée, la lanoline, la cire du Japon, le stéarate de sorbitane, le palmitate de sorbitane, l'alcool stéarylique, la cire de polyamide, l'oléylamide, le stéarylamide,

l'acide hydroxystéarique, une cire d'ester de synthèse et des cires alliées synthétisées.

Parmi les constituants cireux, ceux qui sont préférables sont ceux qui ont une pénétration par une aiguille lestée de 2 mm ou moins à 25 °C et 60 % d'humidité relative. Ceci est dû au fait qu'on utilise un constituant à base de cire ayant une dureté relativement élevée comme indiqué précédemment, et la résistance à l'abrasion de la surface des images imprimées peut être accrue et des codes à barres très fiables peuvent être produits et peuvent durer pendant longtemps. A cet égard, la cire de carnauba est la plus avantageuse pour la première couche d'encre 106.

Le même élastomère 112 de caoutchouc et le même constituant cireux que ceux de la couche 104a peuvent être utilisés dans la couche d'encre 106. Il est préférable qu'un tel élastomère de caoutchouc soit utilisé dans la couche 106 de manière que la résistance au cisaillement soit comprise entre 25 et 45 N/m à 5 °C et la résistance d'adhérence soit comprise entre 1,5 et 3,5 N/m, pour la combinaison de la première couche 106 d'encre et de la seconde couche 108 d'encre.

Lorsque la résistance au cisaillement est inférieure à 25 N/m à 5 °C et la résistance d'adhérence est inférieure à 1,5 N/m, la séparation de la couche d'encre 104b par pelage a tendance à se produire à basse température, par exemple à 5 °C et, lorsqu'un code à barres en série est imprimé par une imprimante de codes à barres, non seulement les parties chauffées sont reportées du support d'enregistrement d'image par report thermique à une feuille de report mais encore des parties non chauffées sont aussi reportées, même à température ambiante (20 à 25 °C), si bien que les codes à barres qui sont imprimés ne peuvent pas être lus par un lecteur de codes à barres.

Lorsque la résistance au cisaillement dépasse 45 N/m à 5 °C et la résistance d'adhérence dépasse 3,5 N/m, l'adhérence de la couche d'encre 104b au substrat 102 a

tendance à être supérieure à l'adhérence de la couche d'encre 104b à une feuille de report si bien que le report de l'image a tendance à ne pas être convenable.

Il est préférable que le rapport pondéral constituant cireux/élastomère de caoutchouc de la première couche d'encre 106 soit d'environ 85–75/5–25.

La première couche d'encre 106 peut en outre comprendre l'un des constituants suivants, ou un mélange comprenant au moins l'un des constituants suivants : le butyral polyvinylique, une résine de copolymère de chlorure et d'acétate de vinyle, la nitrocellulose, une résine époxyde, une résine de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, une résine d'un copolymère d'éthylène et d'une oléfine α, une résine d'un copolymère d'une oléfine α et d'anhydride maléique, une résine d'un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique, et l'éthylcellulose.

Il est préférable que la première couche d'encre 106 représentée sur la figure 1(b) possède une épaisseur comprise entre 0,5 et 10 µm et de préférence entre 1 et 3 µm. Lorsque la première couche 106 a une épaisseur inférieure à 0,5 µm, la fonction de couche de séparation de la première couche 106 a tendance à diminuer si bien que le report des images sur une feuille de report ayant une surface peu lisse est mauvais, alors que, lorsque l'épaisseur dépasse 10 µm, la résistance d'adhérence a tendance à diminuer si bien que la couche d'encre a tendance à se séparer du substrat par pelage à basse température (5 à 10 °C) et, simultanément, la résistance au cisaillement augmente si bien que le report de l'image risque de ne pas être convenable.

La résistance à l'abrasion des images imprimées peut être accrue par utilisation, dans les deux couches 106 et 108, des mêmes constituants cireux que dans la couche 104a. La seconde couche 108 destinée à être utilisée selon l'invention contient, comme principaux constituants, un agent colorant, un constituant cireux et un liant résineux.

Il est préférable que la seconde couche 108 ait une épaisseur comprise entre 0,5 et 4 µm et de préférence entre 1 et 3 µm. Il est aussi préférable que le rapport pondéral de l'agent colorant au liant résineux dans la seconde couche 108 (agent colorant/liant résineux) soit d'environ 5-95/20-80.

Les caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisation qui sont donnés à titre illustratif et qui ne limitent pas l'invention.

Exemple 1

Préparation d'un liquide de revêtement d'une couche d'encre

Les constituants suivants ont été soigneusement fondus par chauffage puis dispersion dans un broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h afin qu'une dispersion se forme.

	Parties en poids
Cire de carnauba	60
Cire de candelila	13
Noir de carbone ("MA-7" de Mitsubishi Chemical Industries Ltd.)	15
Toluène	492
Méthylisobutylcétone	180

On ajoute, à la dispersion précitée, 240 parties en poids d'une solution à 5 % dans du toluène de caoutchouc de polybutadiène. Le mélange a subi une dispersion si bien qu'un liquide de revêtement d'une couche d'encre est préparé.

Préparation d'un support d'enregistrement d'image par report thermique n° 1

Le liquide de revêtement d'une couche d'encre ainsi préparée a été revêtu à l'aide d'une barre formée d'un fil métallique sur un film de téréphtalate de polyéthylène d'environ 5,5 µm d'épaisseur (appelé dans la suite film de TPE) et a été séché si bien qu'une couche d'encre ayant une épaisseur d'environ 3,5 µm a été formée sur le film de TPE.

Ainsi, un support d'enregistrement d'image par report thermique n° 1 selon l'invention a été préparé.

Exemple 2

Préparation d'un liquide de revêtement d'une première couche d'encre

Les constituants suivants ont été soigneusement fondus par chauffage puis dispersés dans un broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h et ont donné la dispersion suivante.

	Parties en poids
Cire de carnauba	88
Toluène	492
Méthylisobutylcétone	180

On a alors ajouté, à la dispersion précédente, 240 parties en poids d'une solution de caoutchouc de polybutadiène à 5 % dans le toluène. Le mélange a subi une dispersion si bien qu'un liquide de revêtement d'une première couche d'encre a été préparé.

Formation d'une première couche d'encre

Le liquide de revêtement de la première couche d'encre ainsi préparée a été revêtu sur un film de TPE de 5,5 µm environ d'épaisseur à l'aide d'une barre formée d'un fil métallique et a subi un séchage à 55 °C si bien qu'une première couche d'encre d'environ 1,5 µm d'épaisseur s'est formée sur le film de TPE.

Préparation d'un liquide de revêtement d'une seconde couche d'encre

Les constituants suivants ont été dispersés au broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h afin qu'un liquide de revêtement d'une seconde couche d'encre soit préparé.

	Parties en poids
Dispersion aqueuse de cire de carnauba (teneur en matières solides 30 % en poids)	183
Dispersion aqueuse de cire de candelila (teneur en matières solides 30 % en poids)	67

Dispersion aqueuse d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (teneur en matières solides 30 % en poids)	33
Dispersion aqueuse d'une cire carbonée (teneur en matières solides 20 % en poids)	75
Agent tensioactif ("Leodol TW-S120" de Kao Atlas Co. Ltd.)	1
Eau	61
Méthanol	80

Formation d'une seconde couche d'encre

Le liquide de revêtement de la seconde couche d'encre, ainsi préparé, a été revêtu sur la première couche d'encre à l'aide d'une barre formée d'un fil métallique et a été séché à 70 °C si bien qu'une seconde couche d'encre d'environ 2 µm d'épaisseur a été formée sur la première couche d'encre.

Ainsi, un support d'enregistrement d'image par report thermique n° 2 selon l'invention a été préparé.

La figure 6 est une photographie au microscope électronique par transmission d'une coupe de ce support d'enregistrement d'image par report thermique n° 2. Cette photographie représente les élastomères de caoutchouc sous forme de couches superposées qui sont dispersées de manière discontinue dans la première couche d'encre.

Exemple 3

On a répété le procédé de l'exemple 2, mais le liquide de revêtement de la première couche d'encre utilisé dans l'exemple 2 a été remplacé par le liquide suivant de revêtement de la première couche d'encre qui a été préparé de la manière suivante, si bien qu'un support d'enregistrement d'image par report thermique n° 3 selon l'invention a été préparé.

Préparation d'un liquide de revêtement d'une première couche d'encre

Les constituants suivants ont été soigneusement fondus par chauffage puis dispersés au broyeur à boulets à

température ambiante pendant 12 h afin qu'ils forment une dispersion.

	Parties en poids
Cire de carnauba	70
Cire de paraffine ("HNP-16" de Nippon Seiro Co. Ltd.)	19
Toluène	511
Méthylisobutylcétone	180

La dispersion précédente a été ajoutée à 160 parties en poids d'une solution de caoutchouc de polybutadiène à 5 % dans le toluène et 60 parties en poids d'une solution de caoutchouc de butadiène-styrène à 5 % dans le toluène. Le mélange a été dispersé si bien que le liquide de revêtement de la première couche d'encre a été préparé.

Exemple 4

On a répété le procédé de l'exemple 2, mais le liquide de revêtement de la première couche d'encre utilisé dans l'exemple 2 a été remplacé par le liquide suivant de revêtement de la première couche d'encre qui a été préparé de la manière indiquée, si bien qu'un support d'enregistrement d'image par report thermique n° 4 selon l'invention a été préparé.

Préparation d'un liquide de revêtement de la première couche d'encre

Les constituants suivants ont été soigneusement fondus par chauffage puis dispersés dans un broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h afin qu'une dispersion soit préparée.

	Parties en poids
Cire de carnauba	70
Cire de montagne ("Hoechst-Wax KP" disponible dans le commerce auprès de Hoechst)	17
Solution de résine de polystyrène à 5 % dans le toluène	60
Toluène	568
Méthylisobutylcétone	180

On a ajouté, à cette dispersion, 5 parties en poids d'une solution de caoutchouc de polybutadiène à 5 % dans le toluène ("Higol BR 1220" de Nippon Zeon Co. Ltd.) et 100 parties en poids d'une solution de caoutchouc d'acrylonitrile et de butadiène à 5 % dans le toluène ("JSR N234L" fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.). Le mélange a été dispersé si bien que le liquide de revêtement de la première couche d'encre a été préparé.

Exemple comparatif 1

On a répété le procédé de l'exemple 2, mais le liquide de revêtement de la première couche d'encre utilisé dans l'exemple 2 a été remplacé par le liquide suivant de revêtement de première couche d'encre qui a été préparé de la manière suivante, si bien qu'un support d'enregistrement d'image par report thermique comparatif n° 1 a été préparé.

Préparation d'un liquide de revêtement d'une première couche d'encre

Les constituants suivants ont été soigneusement fondus par chauffage puis dispersés dans un broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h afin qu'un liquide de revêtement de la première couche d'encre soit formé.

	Parties en poids
Cire de carnauba	73
Cire de candelila	15
Caoutchouc de polybutadiène ("JSR BR 31" fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co. Ltd)	2
Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ("Eva Flex 210" de Du Pont-Mitsui Polychemicals Co. Ltd.)	10
Toluène	900

Exemple comparatif 2

On a répété le procédé de l'exemple 2 mais le liquide de revêtement de la première couche utilisé dans l'exemple 2 a été remplacé par le liquide suivant de revêtement de la première couche d'encre qui a été préparé de la manière suivante si bien qu'on a obtenu un support

d'enregistrement d'image par report thermique comparatif n° 2.

Préparation d'un liquide de revêtement d'une première couche d'encre

Les constituants suivants ont été soigneusement fondus par chauffage puis dispersés au broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h afin que le liquide de revêtement de la première couche d'encre soit préparé.

	Parties en poids
Cire de carnauba	55
Cire de candelila	20
Caoutchouc de polybutadiène ("JSR BR 31" fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.)	15
Caoutchouc de butadiène-styrène ("JSR BR 1712" fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co. Ltd)	10
Toluène	900

Exemple comparatif 3

On a répété le procédé de l'exemple 2, mais le liquide de revêtement de la première couche d'encre utilisé dans l'exemple 2 a été remplacé par le liquide de revêtement suivant qui a été préparé de la manière suivante si bien qu'on a obtenu un support d'enregistrement d'image par report thermique comparatif n° 3.

Préparation d'un liquide de revêtement d'une première couche d'encre

Les constituants suivants ont été soigneusement fondus par chauffage puis dispersés au broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h afin que le liquide de revêtement de la première couche d'encre soit préparé.

	Parties en poids
Cire de paraffine (tf = 68 °C)	75
Caoutchouc de polybutadiène ("JSR BR 31" fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.)	15
Caoutchouc de butadiène-styrène ("JSR BR 1712" fabriqué par Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.)	10
Toluène	900

Exemple comparatif 4

On a répété le procédé de l'exemple 1, mais le liquide de revêtement de couche d'encre utilisé dans l'exemple 1 a été remplacé par la dispersion suivante qui a été préparée par traitement des constituants suivants par dispersion à l'état fondu et une couche d'encre d'environ 2,6 µm d'épaisseur a été formée par flexographie à l'état fondu.

	Parties en poids
Cire de carnauba	12,0
Cire de paraffine (tf = 68 °C)	60,0
Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ("Eva Flex 210" fabriqué par Du Pont-Mitsui Polychemicals Co. Ltd.)	12,0
Noir de carbone "MA-7" de Mitsubishi Chemical Industries Ltd.)	15,0
Huile minérale	1,0

Ainsi, on a préparé un support d'enregistrement d'image par report thermique comparatif n° 4.

La figure 7 est une photographie réalisée au microscope électronique par transmission d'une section du support d'enregistrement d'image par report thermique comparatif n° 4. Cette photographie représente le constituant résineux et les constituants cireux dans une seule phase liée uniformément.

Exemple comparatif 5

On a répété le procédé de l'exemple 1, mais le liquide de revêtement de la couche d'encre utilisé dans l'exemple 1 a été remplacé par le liquide suivant de revêtement qui a été préparé par fusion soigneuse des constituants suivants par chauffage et dispersion du mélange dans un broyeur à boulets à température ambiante pendant 12 h.

	Parties en poids
Cire de carnauba	60
Cire de candelila	13

Solution de caoutchouc de polybutadiène à 5 % dans le toluène ("JSR BR 31" de Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.)	240
Noir de carbone ("MA-7" de Mitsubishi Chemical Industries Ltd.)	15
Toluène	492
Méthylisobutylcétone	180

Ainsi, on a préparé un support d'enregistrement d'image par report thermique comparatif n° 5.

Exemple comparatif 6

On a répété le procédé de l'exemple 1, mais on a éliminé le constituant caoutchouteux (polybutadiène) de la composition du liquide de revêtement de la couche d'encre si bien qu'on a préparé un support d'enregistrement d'image par report thermique comparatif n° 6.

On a réalisé une impression de codes à barres sur un papier légèrement couché disponible dans le commerce "New Age 55" fabriqué par Kanzaki Paper Manufacturing Co. Ltd. par utilisation de chacun des supports d'enregistrement d'image par report thermique préparés précédemment et d'une imprimante par report d'image thermique disponible dans le commerce destinée à l'impression de codes à barres ("B-55" de TEC Co. Ltd.) par application d'énergie thermique normale à 5 °C et 35 % d'humidité relative. Les résultats sont donnés par le tableau suivant.

Numéro	Résistance au cisaillement (N/m)	Résistance d'adhérence (N/m)	Performance d'image	Apparition de pelage de couche d'encre	Rapport de lisibilité de codes à barres (%)	Résistance à l'abrasion
Exemple 1	38	2,4	o	non	100	78 %
Exemple 2	41	2,5	o	non	100	96 %
Exemple 3	26	2,2	o	non	100	84 %
Exemple 4	37	2,3	o	non	100	91 %
Exemple comparatif 1	10	1,4	o	oui	0	87 %
Exemple comparatif 2	82	3,9	x	non	47	54 %
Exemple comparatif 3	76	4,3	x	non	12	0 %
Exemple comparatif 4	122	1,1	x	oui	36	6 %
Exemple comparatif 5	64	4,0	x	non	19	73 %
Exemple comparatif 6	23	0,2	x	oui	0	69 %

2668977

Dans le tableau précédent, les performances de report d'image ont été évaluées par inspection visuelle de la netteté des codes à barres imprimés. o indique que le code à barres imprimé est net et x que le code imprimé n'est pas net et qu'il reste certaines parties non imprimées dans le code à barres.

On a mesuré le rapport de lisibilité des codes à barres imprimés en série par balayage d'un faisceau laser sur le code à barres imprimé cent fois à l'aide d'un appareil de vérification à faisceau laser LC-2811 (fabriqué par Symbol Technologies Inc.) et par comptage du nombre de lectures convenables du code à barres. Le rapport est donné en pourcentage. Par exemple, lorsque le résultat est égal à 100 %, le code à barres imprimé est parfait et net.

On a mesuré la résistance à l'abrasion par frottement du code à barres imprimé avec un morceau de carton ondulé, cent fois avec application d'une pression de 8.10^3 Pa à 50 °C, et par mesure du rapport de lisibilité successive du code à barres imprimé après frottement.

Les résultats du tableau qui précède indiquent que tous les supports d'enregistrement d'image par report thermique n° 1 à 4 selon l'invention ont d'excellentes performances de report d'image et peuvent donner des codes à barres imprimés avec un rapport de lisibilité de 100 %.

Les supports d'enregistrement d'image par report thermique selon l'invention présentent des améliorations importantes en ce qui concerne (i) les propriétés de conservation lorsqu'ils ne sont pas utilisés, notamment à basse température, et (ii) les possibilités d'impression de codes à barres en série qui sont nets sans problèmes de séparation de la couche d'encre du substrat par pelage, par détermination de la résistance au cisaillement de la couche d'encre ou de la combinaison d'une première couche d'encre constituant une couche de séparation et de la seconde couche d'encre à une valeur comprise entre 25 et 45 N/m et de la résistance d'adhérence à une valeur comprise entre 1,5 et 3,5 N/m.

REVENDICATIONS

1. Support d'enregistrement d'image par report thermique, caractérisé en ce qu'il comprend :

un substrat (102), et

une couche (104a) d'encre thermofusible formée sur le substrat et comprenant comme constituants principaux, un agent colorant, un constituant cireux et un élastomère caoutchouteux qui est dispersé de façon discontinue sous forme de couches superposées dans la couche d'encre.

2. Support d'enregistrement d'image par report thermique, caractérisé en ce qu'il comprend :

un substrat (102), et

une couche (104b) d'encre thermofusible qui comporte une première couche d'encre (112) disposée sur le substrat et une seconde couche d'encre (114) formée sur la première couche d'encre, la première couche d'encre comprenant, comme constituants principaux, un constituant cireux et un élastomère de caoutchouc qui est dispersé sous forme discontinue et formant des couches superposées dans la première couche d'encre, et la seconde couche d'encre comprenant, comme constituants principaux un agent colorant, un constituant cireux et un liant résineux.

3. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'encre thermofusible contient en outre un liant résineux.

4. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport pondéral agent colorant/constituant cireux/liant résineux/élastomère de caoutchouc dans la couche d'encre thermofusible est compris entre 5—50/30—90/5—50/3—30.

5. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une couche supérieure placée sur la couche d'encre thermofusible.

6. Support selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte une couche supérieure formée sur la seconde couche d'encre.

7. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une couche lubrifiante protectrice à la face arrière du substrat opposée à la couche d'encre thermofusible.

8. Support selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche lubrifiante protectrice formée à la face arrière du substrat, opposée à la première couche d'encre.

9. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'encre thermofusible a une résistance au cisaillement comprise entre 25 et 45 N/m et une résistance d'adhérence comprise entre 1,5 et 3,5 N/m à 5 °C et 35 % d'humidité relative.

10. Support selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche d'encre thermofusible formant la première couche d'encre et la seconde couche d'encre a une résistance au cisaillement comprise entre 25 et 45 N/m et une résistance d'adhérence comprise entre 1,5 et 3,5 N/m à 5 °C et 35 % d'humidité relative.

11. Support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le constituant cireux a une pénétration par une aiguille lestée de 2 mm au plus à 25 °C et 60 % d'humidité relative.

12. Support selon la revendication 2, caractérisé en ce que le constituant cireux a une pénétration par une aiguille lestée de 2 mm au plus à 25 °C et 60 % d'humidité relative.

13. Support selon la revendication 11, caractérisé en ce que le constituant cireux est la cire de carnauba.

14. Support selon la revendication 12, caractérisé en ce que le constituant cireux est la cire de carnauba.

FIG. 1(a)

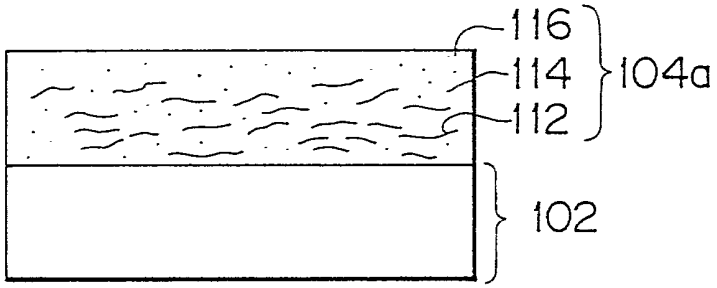


FIG. 1(b)

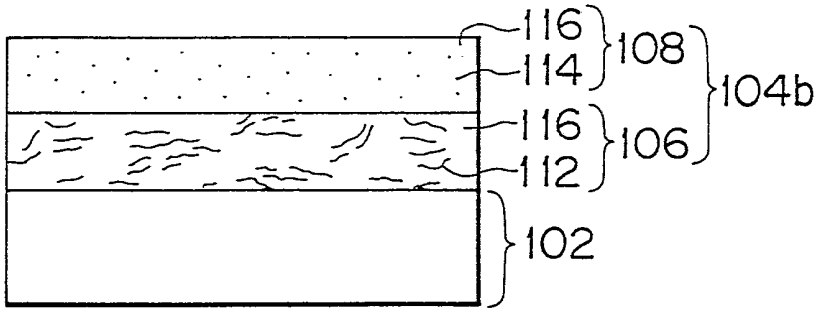


FIG. 2

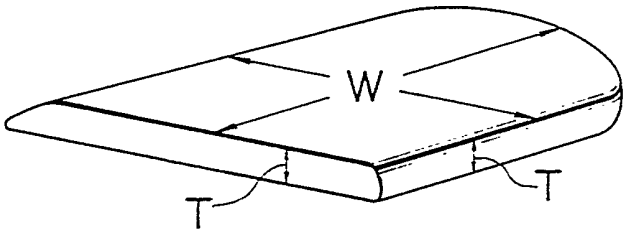


FIG. 3

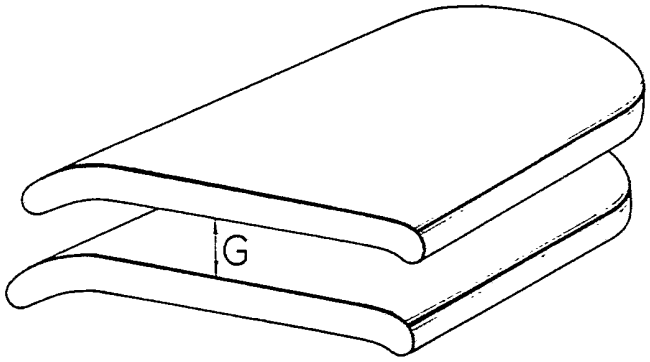


FIG. 4

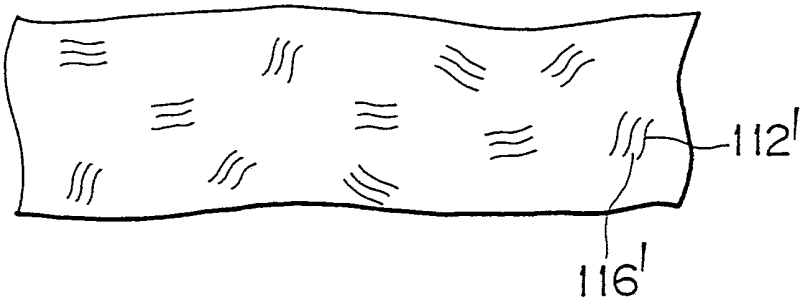
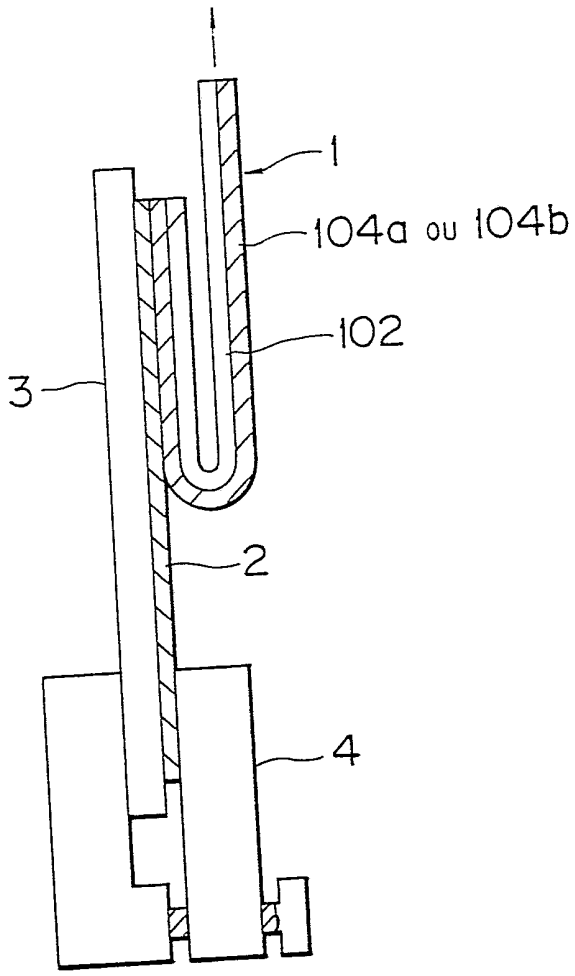


FIG. 5



2668977

FIG. 6

GRANDISSEMENT x 4800

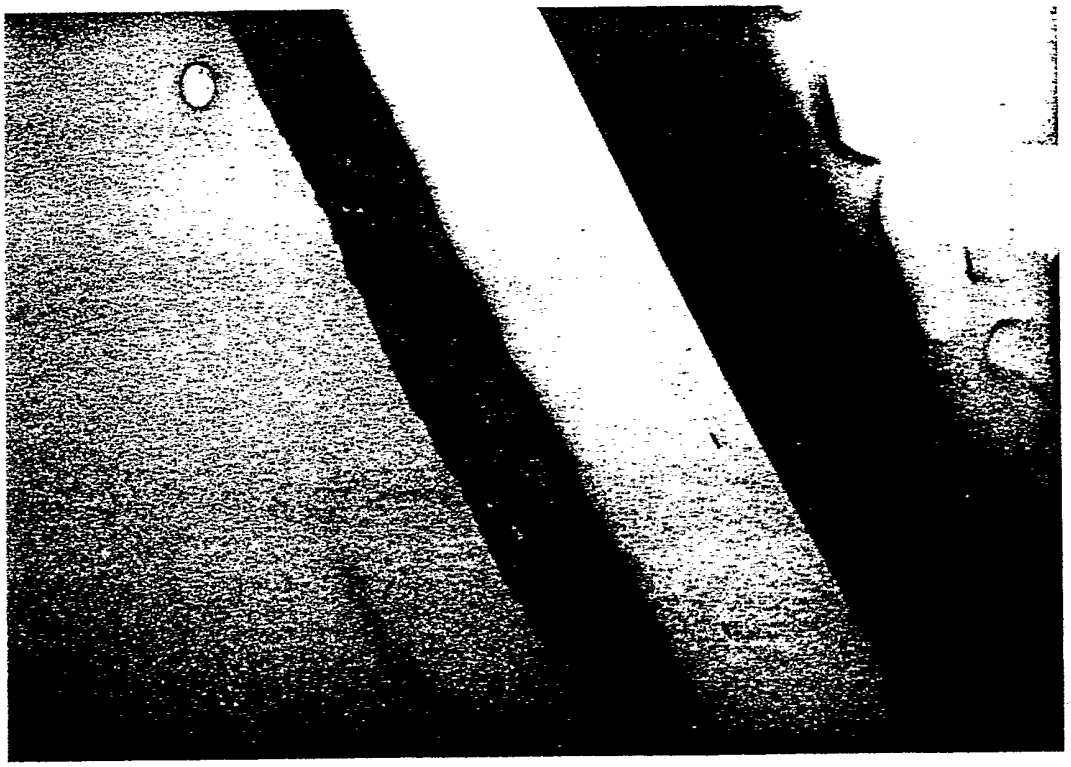


FIG. 7

