(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 561 655**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **85 04200**

(51) Int Cl⁴ : C 09 D 11/10; C 08 F 210/14, 222/06.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 21 mars 1985.

(30) **Priorité :** JP, 22 mars 1984, n° 54941/1984; 3 octobre 1984, n° 207360/1984.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 39 du 27 septembre 1985.

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

(71) **Demandeur(s) :** *MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (société de droit japonais).* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** Katsuhiko Kuroda, Hideki Yamanouchi et Tsutomu Baba.

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

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Malémont.

(54) Cire et composition d'encre pour transfert thermique d'encre.

(57) L'invention a pour objet une cire pour transfert thermique d'encre et une encre contenant une telle cire.

La cire est essentiellement un produit de réaction d'une α-oléfine en C_{16}-C_{100} en moyenne avec de l'anhydride maléique, ce produit de réaction ayant un degré moyen pondéral de polymérisation de 1 à 100 et une chaleur de fusion ne dépassant pas 40 cal/g. L'encre comprend un matière colorante et un composant cire formé en grande partie par la cire ci-dessus définie.

Utilisation dans des imprimantes ou machines à fac-similer.

FR 2 561 655 - A1

Cire et composition d'encre pour transfert thermique d'encre

La présente invention concerne une cire pour transfert thermique d'encre et une composition d'encre comprenant une telle cire et une matière colorante.

Depuis quelques années, des développements remarquables ont été réalisés dans les imprimantes ou facsimilés du type à transfert thermique d'encre, en raison de leurs avantages tels que simplicité de manipulation et prix modique. Dans de telles imprimantes ou facsimilés, il est courant d'employer un élément d'enregistrement du type à transfert thermique d'encre, qui se présente sous la forme d'un ruban ou d'une feuille et qui comprend un substrat et une encre à transfert thermique déposée sur un substrat et essentiellement composée d'une cire et d'un agent colorant.

L'élément d'enregistrement du type à transfert thermique d'encre est conçu de manière que quand on le presse avec un élément chauffant tel qu'une tête thermique, la couche d'encre à transfert thermique fond et est transférée suivant le motif d'une image pressée par la tête, sur une feuille de papier pour former un enregistrement. Ainsi, les propriétés de l'encre à transfert thermique, en particulier les propriétés de la cire constituant un composant essentiel de l'encre, influent dans une large mesure, sur les performances du système d'enregistrement.

A titre d'une telle cire, on a utilisé des cires naturelles telles que cire de carnauba, cire minérale, cire du Japon, cire d'abeilles, cérésine et spermaceti, et des cires synthétiques telles que cire de pétrole, polyéthylène à bas poids moléculaire et cire oxydée.

Cependant, dans les encres classiques à transfert thermique utilisant ces cires, le pouvoir dispersant du pigment était insuffisant. D'autre part, elles présentaient divers inconvénients comme, par exemple, une chaleur de fusion aussi élevée qu'au moins 40 cal/g et un retrait thermique relativement important, les images imprimées ayant ainsi tendance à ne pas être claires et la vitesse d'impression étant faible en raison de l'importante énergie nécessaire pour faire fondre la couche d'encre.

La demanderesse a poursuivi des études poussées pour tenter de développer une cire convenant pour le transfert thermique d'encre et elle a finalement réalisé la présente invention.

L'invention a pour objet une composition d'encre pour transfert thermique d'encre, utile pour les matériaux d'enregistrement du type à transfert thermique d'encre. Elle vise également à fournir une cire qui convient particulièrement pour une composition d'encre pour le transfert thermique d'encre.

Dans la définition la plus large, l'invention concerne une cire pour transfert thermique d'encre qui comprend essentiellement un produit de réaction d'une α-oléfine ayant en moyenne de 16 à 100 atomes de carbone avec l'anhydride maléique, ce produit de réaction ayant un degré moyen pondéral de polymérisation de 1 à 100 et une chaleur de fusion ne dépassant pas 40 cal/g.

L'invention concerne également une composition d'encre pour transfert thermique d'encre, qui comprend une matière colorante et la cire définie plus haut.

En outre, un matériau d'enregistrement du type à transfert thermique d'encre est constituée par une combinaison de la composition d'encre ci-dessus avec un substrat convenable.

La cire pour transfert thermique d'encre, selon l'invention, comprend essentiellement un produit de réaction d'une α-oléfine contenant en moyenne 16 à 100 atomes de carbone avec l'anhydride maléique, ayant un degré moyen pondéral de polymérisation de 1 à 100 et une chaleur de fusion ne dépassant pas 40 cal/g. Comme α-oléfine, on peut utiliser des oléfines ayant en moyenne 16 à 100 atomes de carbone et une double liaison en position α. L'α-oléfine peut être une substance unique ou un mélange de plusieurs α-oléfines ayant des nombres différents d'atomes de carbone.

Si on utilise une α-oléfine contenant en moyenne moins de 16 atomes de carbone, le produit résultant tend à avoir des propriétés médiocres en tant que cire. D'autre part, si le nombre moyen d'atomes de carbone dépasse 100, la chaleur de fusion de la cire résultante tend à être trop élevée. Dans les deux cas, le produit résultant ne convient pas comme cire pour une composition d'encre à transfert thermique d'encre.

Pour ce qui est du produit de réaction de l'α-oléfine avec l'anhydride maléique, on peut mentionner un copolymère α-oléfine/anhydride maléique, un produit d'addition 1:1 de l'α-oléfine à l'anhydride maléique, et un mélange de ceux-ci.

Dans le cas d'un copolymère, l'α-oléfine contient de préférence 16 à 60, et mieux encore 22 à 60 atomes de carbone (dans la plage précitée de 16 à 100 atomes de carbone en moyenne). Si le nombre moyen d'atomes de carbone dépasse 60, le point de fusion tend à être élevé.

On peut effectuer la réaction de copolymérisation de l'α-oléfine avec l'anhydride maléique de façon classique par polymérisation en solution ou sans solvant (en masse) en présence d'un catalyseur radicalaire.

Dans la polymérisation en solution, on utilise comme solvant du xylène, du toluène, du benzène ou similaire. Habituellement, on effectue la polymérisation à 60 - 140°C pendant 3 à 8 heures. Après l'achèvement de la polymérisation, on sépare par distillation du mélange de réaction le solvant ainsi que l'α-oléfine et l'anhydride maléique qui n'ont pas réagi et on obtient ainsi facilement le copolymère désiré.

D'autre part, on a intérêt à utiliser une copolymérisation sans solvant pour augmenter la productivité. Dans ce cas, il est pourtant nécessaire de régler soigneusement le degré de polymérisation en utilisant un agent approprié de transfert de radicaux ou en augmentant la température de polymérisation. Comme agent de transfert de radicaux, on peut mentionner le lauryl mercaptan, le stéaryl mercaptan ou le p-t-butylphénol. On ajoute habituellement un tel agent de transfert de radicaux à raison de 0,01 à 0,1 mole par mole d'anhydride maléique. En variante, sans employer un tel agent de transfert de radicaux, on peut obtenir un copolymère ayant le degré approprié de polymérisation en augmentant simplement la température de polymérisation à un niveau de 160-200°C. Dans ce cas et dans le but d'obtenir un copolymère présentant une belle teinte, il est efficace de mettre en oeuvre une technique suivant laquelle on ajoute en continu l'anhydride maléique à l'α-oléfine pendant la réaction de copolymérisation.

Une fois la réaction achevée, on élimine par distillation sous pression réduite l'α-oléfine et l'anhydride maléique qui n'ont pas réagi et on obtient ainsi facilement le copolymère désiré.

La cire pour transfert thermique d'encre constituée essentiellement d'un copolymère d'α-oléfine avec l'anhydride maléique, permet une bonne dispersion des pigments et présente une excellente teinte. La chaleur de fusion est faible et le retrait thermique est minimal. Ainsi, elle possède d'excellentes propriétés fondamentales comme cire pour encres à transfert

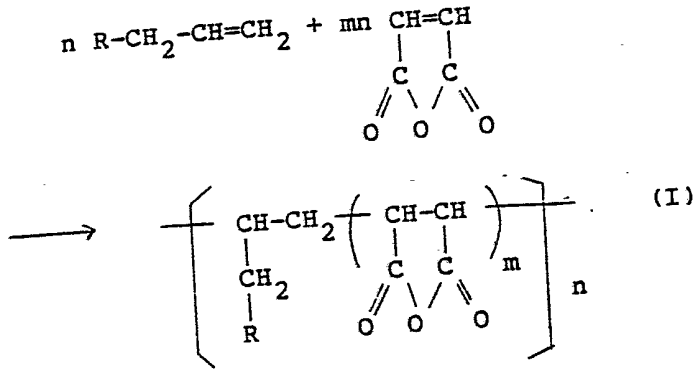
thermique.

Le produit d'addition 1:1 d'une α-oléfine avec l'anhydride maléique correspond à un produit de réaction de l'α-oléfine avec l'anhydride maléique avec un degré moyen pondéral de polymérisation de 1 (on définira plus loin ce qu'il faut entendre par degré moyen pondéral de polymérisation). Dans ce cas, l'α-oléfine présente en moyenne 16 à 100, de préférence 16 à 60, et mieux encore, 22 à 60 atomes de carbone. On peut obtenir un tel produit d'addition de façon classique en chauffant l'α-oléfine et l'anhydride maléique à une température de 160 à 260°C, de préférence, de 180 à 250°C et, mieux encore de 190 à 230°C, en l'absence de solvant.

Une fois la réaction achevée, on élimine par distillation sous pression réduite l'α-oléfine et l'anhydride maléique qui n'ont pas réagi et on obtient le produit d'addition désiré.

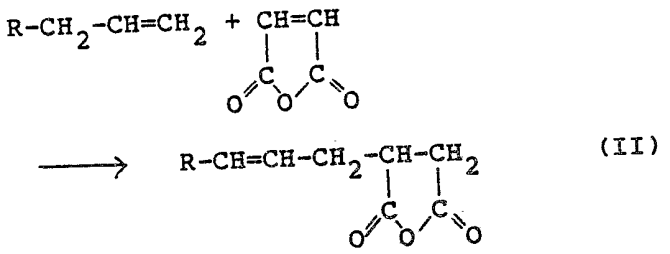
Le produit de réaction d'addition thermique 1:1 de l'α-oléfine avec l'anhydride maléique, c'est-à-dire un anhydride alcényl succinique, présente une plus faible viscosité à l'état fondu que le copolymère précité. En conséquence, on peut encore améliorer l'efficacité de l'opération de fusion de la cire ou la propriété d'enduction de l'encre sur le substrat, en incorporant cet anhydride alcényl succinique dans la cire.

La réaction ci-dessus pour former le copolymère de l'α-oléfine avec l'anhydride maléique est représentée par le schéma I ci-après dans lequel R est un groupe alkyle contenant en moyenne 13 à 97 atomes de carbone et m est égal ou supérieur à 1.



(I)

La réaction de formation du produit d'addition 1:1 de l'α-oléfine avec l'anhydride maléique, c'est-à-dire l'anhydride alcényl succinique, qui correspond à un degré moyen pondéral de polymérisation de 1, est représentée par la formule suivante (II) dans laquelle R est tel que défini plus haut.



(II)

Comme indiqué plus haut, on obtient l'anhydride alcényl succinique en soumettant une α-oléfine et l'anhydride maléique à une réaction d'addition thermique. Toutefois, dans le produit de réaction d'addition thermique, l'anhydride maléique et l'α-oléfine subsistent comme matières n'ayant pas réagi. Une partie de l'anhydride maléique restant est susceptible de subir une décomposition thermique ou de former des sous-produits, le produit tendant de ce fait à être coloré ou la qualité du produit étant de ce fait détériorée.

Pour éviter ces inconvénients, il est avantageux d'utiliser un produit de réaction d'α-oléfine avec l'anhydride maléique, obtenu en soumettant les deux réactifs à une réaction d'addition thermique suivie d'une réaction radicalaire avec addition d'un peroxyde, l'oléfine et l'anhydride maléique n'ayant pas réagi entrant ainsi en réaction. Le produit de réaction ainsi obtenu est un mélange comprenant l'anhydride alcényl succinique et le copolymère α-oléfine/anhydride maléique à titre de composants principaux, les propriétés essentielles souhaitées de l'anhydride alcényl succinique étant ainsi préservées sans changement et la quantité d'anhydride maléique restant étant notablement réduite. Quand on utilise ce produit à titre de cire, la teinte et la quantité du produit de cire sont améliorées de même que la propriété d'enduction de la composi-

tion d'encre sur le substrat. Plus précisément, quand on utilise un substrat très mince tel qu'une feuille pour améliorer l'efficacité du transfert, il n'y a guère formation de rides ou de frisures après enduction.

Dans ce cas, l'α-oléfine contient en moyenne 16 à 100, de préférence, 16 à 60 et, mieux encore, 22 à 60 atomes de carbone. On préfère particulièrement un mélange d'α-oléfines de 16 à 18 atomes de carbone, un mélange d'α-oléfines de 20 à 28 atomes de carbone ou un mélange d'α-oléfines de 30 à 60 atomes de carbone, que l'on obtient par la polymérisation de l'éthylène.

On effectue la réaction d'addition thermique à une température de 160 à 260°C, de préférence, de 180 à 250°C et, mieux encore, de 190 à 230°C. La durée de réaction est généralement de 0,5 à 24 heures, de préférence de 2 à 12 heures.

Le rapport molaire de l'α-oléfine à l'anhydride maléique est en général de 1:0,5 à 1:2, de préférence de 1:1 à 1:2. Habituellement, on effectue la réaction en l'absence de solvant jusqu'à ce que pas plus de 95 % en moles, de préférence, 30 à 95 % en moles et, mieux encore, 60 à 90 % en moles de l'anhydride maléique aient réagi, le système de réaction étant ensuite refroidi pour mettre fin à la réaction d'addition thermique.

Puis on ajoute un peroxyde pour que l'anhydride maléique qui n'a pas réagi subisse une réaction radicalaire.

Le peroxyde à ajouter au produit de réaction d'addition thermique peut être un agent radicalaire classique quelconque. Par exemple, on ajoute le peroxyde de di-t-butyle, l'hydroperoxyde de t-butyle ou un produit analogue en une quantité de 0,001 à 0,1 % en mole par rapport à l'α-oléfine initialement mise en oeuvre.

La température de la réaction radicalaire de l'anhydride maléique restant par l'addition du peroxyde est normalement de 100 à 260°C, de préférence de 130 à 200°C. L'anhydride maléique n'ayant pas réagi subit alors une réaction presque complète généralement en 0,5 à 10 heures.

La composition ainsi obtenue contenant de l'anhydride alcényl succinique est un mélange comprenant un produit d'addition 1:1 d'une α-oléfine avec de l'anhydride maléique et le copolymère α-oléfine/anhydride maléique. Le rapport du produit d'addition 1:1 au copolymère correspond grossièrement au rapport de la vitesse de réaction d'addition thermique à la

vitesse de réaction radicalaire. Le point de fusion du produit est en général de 30 à 95°C et la viscosité à 100°C est habituellement de 10 à 1000 cp. En particulier, quand on utilise une α-oléfine à chaîne droite d'au moins 28 atomes de carbone, le point de fusion est de 55 à 95°C et la viscocité à 100°C est de 30 à 150 cp. L'anhydride maléique qui n'a pas réagi et qui subsiste dans le produit de réaction ne représente en général pas plus de 3 % de la quantité mise en oeuvre. Si l'on effectue seulement la réaction d'addition thermique, une quantité notable de l'anhydride maléique n'ayant pas réagi subsiste et il en résulte des problèmes pendant l'opération de purification ; si l'on effectue la réaction à une température élevée et pendant une longue durée pour réduire la quantité de l'anhydride maléique n'ayant pas réagi, le produit tend à se détériorer. D'autre part, par la combinaison de la réaction d'addition thermique et de la réaction radicalaire ultérieure, il ne subsiste pas de quantité importante d'anhydride maléique, de sorte qu'il n'y a aucun problème pendant la purification. En outre, la teinte et la quantité du produit sont améliorées. Ainsi, le produit possède les propriétés précitées requises pour une cire à utiliser dans une encre à transfert thermique.

Le rapport molaire de l'α-oléfine à l'anhydride maléique dans le produit de réaction obtenu par les diverses réactions sus-mentionnées entre les deux ingrédients est en général de 1:1 à 1:2.

Dans la présente invention, parmi les produits de réaction des α-oléfines avec l'anhydride maléique, on utilise ceux ayant un degré moyen pondéral de polymérisation de 1 à 100. On détermine ce degré moyen pondéral de polymérisation (P_w) comme suit :

On calcule au moyen de l'équation ci-après en utilisant une courbe d'étalonnage pour le polystyrène standard par chromatographie par perméation de gel (C.P.G).

$$P_w = \frac{\Sigma NiPi^2}{\Sigma NiPi}$$

dans laquelle :

P_w : degré moyen pondéral de polymérisation,

Ni : degré de polymérisation (n) des molécules i
(Le degré de polymérisation correspond à la valeur numérique n dans la formule précédente I).

Si le degré moyen pondéral de polymérisation est trop élevé, la viscosité à l'état fondu devient trop forte pour obtenir des propriétés satisfaisantes d'impression. Ainsi, le degré moyen pondéral de polymérisation est en général de 1 à 100, de préférence de 1 à 40.

D'autre part, parmi les produits de réaction des α-oléfines avec l'anhydride maléique, on utilise ceux dont la chaleur de fusion ne dépasse pas 40 cal/g et ceci pour des questions de sensibilité d'enregistrement et de vitesse d'enregistrement de l'élément d'enregistrement par transfert thermique d'encre.

On peut utiliser le produit de réaction ainsi obtenu d'α-oléfine avec l'anhydride maléique comme une cire pour le transfert thermique d'encre de la même façon qu'une cire classique, c'est-à-dire en la mélangeant avec une matière colorante et éventuellement un plastifiant pour former l'encre à transfert thermique. Avec cette encre, on forme ensuite un revêtement sur un substrat pour obtenir un matériau d'enregistrement à transfert thermique d'encre.

Il est bien évidemment possible pour préparer une encre à transfert thermique d'utiliser une cire classique en combinaison avec la cire selon l'invention à un degré tel que la cire classique ne détériore pas les propriétés avantageuses de la cire selon l'invention. Dans un tel cas, il est usuel que la cire selon l'invention soit utilisée à raison d'au moins 5 %, de préférence d'au moins 10 %, et mieux encore, d'au moins 20 % en poids par rapport à la cire totale utilisé, bien que cette proportion puisse varier selon le but recherché.

Ainsi, la composition d'encre pour un transfert thermique d'encre selon l'invention, comprend en général, en poids, de 5 à 30 %, de préférence de 10 à 20 % d'un colorant tel qu'un pigment ou une matière colorante et de 70 à 95 %, de préférence de 80 à90 % d'un composant cire, ledit composant cire comprenant, en poids, de 5 à 100 %, de préférence de 10 à 100 %, et mieux encore, de 20 à 100 % de la cire selon l'invention et de 0 à 95 %, de préférence de 0 à 90 % et, mieux encore, de 0 à 80 % d'une cire classique, par exemple d'une cire naturelle telle que cire de paraffine, cire de carnauba, cire minérale, cire du Japon, cire d'abeilles, cérésine, cire de candellila ou spermaceti, ou une cire synthétique telle que cire de pétrole, polyéthylène à bas poids moléculaire ou cire oxydée. En outre,

ce composant peut contenir de 0 à 50 %, de préférence de 0 à 20 % en poids d'un additif courant tel qu'un plastifiant.

La différence entre la cire de la présente invention et les cires classiques est que ces dernières sont toutes formées de molécules à chaîne droite alors que la cire selon l'invention présente des chaînes latérales alkyliquesreliées, telles les dents d'un peigne, à la chaîne principale et elle contient des groupes polaires constitués par les restes d'anhydride maléique. Ainsi, la cire selon l'invention est une cire ayant une structure entièrement nouvelle. Grâce à cette particularité de la structure chimique, la cire selon l'invention présente, par rapport aux cires classiques, les propriétés suivantes extrêmement utiles pour une cire pour transfert thermique d'encre : (1) pouvoir dispersant des pigments extrêmement élevé, (2) faible chaleur de fusion et retrait thermique et (3) belle teinte.

Etant donné que le pouvoir dispersant des pigments est élevé, on peut disperser une matière colorante telle que le noir de carbone, d'une façon uniforme, en une forte concentration dans des conditions remarquablement stables, et obtenir une image imprimée extrêmement nette. En outre, étant donné que la chaleur de fusion est faible par comparaison à celle d'une cire classique, on peut effectuer le transfert d'encre avec une faible consommation d'énergie et augmenter la vitesse d'impression, de sorte qu'il est ainsi possible d'obtenir un élément d'enregistrement par transfert thermique d'encre à haute sensibilité. Comme, d'autre part, le retrait thermique est faible, on peut minimiser la formation de frisures et de rides dues au retrait thermique des rubans ou des feuilles revêtues avec la composition d'encre à transfert thermique, ce qui permet d'obtenir une image imprimée très nette.

Les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions sont en poids sauf stipulation contraire, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, on mesure le degré moyen pondéral de polymérisation dans les conditions ci-après par chromatographie liquide à grande vitesse HLC-802 UR, appareil fabriqué par Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.

Solvant : THF (tétrahydrofuranne)

Colonne : 4000, 3000, 2000 x 2 (colonnes fabriquées par Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd)

Température : 40°C

Débit : 1,2 ml/min

Exemple de production 1 (Production d'un copolymère α-oléfine/anhydride maléique)

Dans un ballon, on charge 1200 g d'un mélange d'α-oléfines contenant 30 à 60 atomes de carbone(nombre moyen d'atomes de carbone : 48) DIALEN 30 (marque déposée fabriquée par Mitsubishi Chemical Industries, Ltd) et après balayage poussé avec de l'azote gazeux, on chauffe à 185°C. On introduit ensuite simultanément 180 g d'anhydride maléique et 4,55 g de peroxyde de di-t-butyle en 2 heures avec agitation, de sorte que la polymérisation se produit. Après vieillissement pendant 1 heure supplémentaire, on refroidit le mélange de réaction pour obtenir 1370 g d'un copolymère α-oléfine/anhydride maléique (Produit de Réaction I). Son poids moléculaire moyen, mesuré par le procédé C.P.G, est de 9260. Les propriétés de ce produit de réaction sont indiquées dans le Tableau I avec les propriétés de la cire de carnauba, de la cire d'abeilles et de la cire de paraffine.

Exemple de production 2 (Production d'un copolymère α-oléfine/anhydride maléique)

Dans un ballon, on charge 650 g (1 mole) d'un mélange d'α-oléfines ayant de 30 à 60 atomes de carbone (DIALEN 30) et 98 g (1 mole) d'anhydride maléique et, après balayage poussé avec de l'azote gazeux, on chauffe à 180°C. On ajoute ensuite 8,76 g (0,06 mole) de peroxyde de di-t-butyle en 2 heures tout en surveillant le dégagement de chaleur, de sorte qu'on effectue une copolymérisation radicalaire. Une fois l'addition terminée, on maintient le système de réaction à 180°C pendant 1 heure pour achever la réaction et on obtient ainsi un copolymère α-oléfine/anhydride maléique (Produit de Réaction II). La conversion de l'anhydride maléique dans cette réaction est d'au moins 98 %. La teinte est bonne et le produit de réaction convient comme produit final sans aucune purification supplémentaire. Les

propriétés physiques de ce produit de réaction apparaissent dans le Tableau I.

Exemple de production 3 (Production d'un produit d'addition d'α-oléfine et d'anhydride maléique)

Dans un ballon, on charge 600 g d'un mélange d'α-oléfines contenant 20 à 28 atomes de carbone (nombre moyen d'atomes de carbone : 23) DIALEN 208 (marque déposée) fabriquée par Mitsubishi Chemical Industries, Ltd, 600 g d'un mélange d'α-oléfines ayant 30 à 60 atomes de carbone (identique au mélange d'α-oléfines de l'exemple 1) et 311 g d'anhydride maléique. Après balayage poussé avec de l'azote gazeux, on chauffe à 200°C sous agitation et on fait ensuite réagir à la même température pendant 8 heures sous agitation. Ensuite, tout en réduisant progressivement la pression, on élimine par distilation l'anhydride maléique qui n'a pas réagi pour obtenir 1480 g d'un produit d'addition 1:1 d'α-oléfines avec l'anhydride maléique (Produit de Réaction III). Les propriétés physiques de ce produit sont indiquées dans le Tableau I.

Exemple de production 4 (Production d'un produit d'addition d'α-oléfine/anhydride maléique).

Dans un ballon, on charge 650 g (1 mole) d'un mélange d'α-oléfines de 30 à 60 atomes de carbone (DIALEN 30) et 98 g (1 mole) d'anhydride maléique et, après balayage poussé avec de l'azote gazeux, on fait réagir à 200°C pendant 6 heures, puis à 220°C pendant 2 heures. La conversion de l'anhydride maléique dans cette réaction est de 85 %. On cherche alors à séparer l'anhydride maléique par distillation sous pression réduite, mais les tuyauteries pour les matières distillées sont alors obturées par l'anhydride maléique. On chauffe donc ces tuyauteries et on les maintient chaudes pendant que l'on distille l'anhydride maléique et on obtient ainsi l'anhydride alcényl succinique (Produit de Réaction IV). Le produit est fortement coloré et des substances colorées insolubles se déposent sur le réacteur et précipitent dans la partie inférieure du produit. Les propriétés physiquesdu produit de réaction sont indiquées dans le Tableau I.

Exemple de production 5

Dans un ballon, on charge 650 g (1 mole) d'un mélange d'α-oléfines

de 30 à 60 atomes de carbone (α-oléfines à chaîne droite obtenues par réaction de polymérisation de l'éthylène ; DIALEN 30 (marque déposée) fabriquéepar Mitsubishi Chemical Industries, Ltd), et 98 g (1 mole) d'anhydride maléique et, après balayage poussé à l'azote gazeux, on fait réagir à 200°C pendant 4 heures. La conversion de l'anhydride maléique est de 70 %. Ensuite, on refroidit progressivement le mélange de réaction à 170°C et on ajoute 1,46 g (0,01 mole) de peroxyde de di-t-butyle. On maintient et on fait réagir le mélange à 170°C pendant 1 heure et on obtient une composition contenant un anhydride alcényl succinique (Produit de réaction V). La conversion de l'anhydride maléique est d'au moins 99 %. On ne constate pratiquement la présence d'aucun sous-produit coloré et la teinte est bonne. Le produit de réaction convient comme produit final sans aucune purification. Les propriétés physiques de ce produit de réaction apparaissent dans le Tableau I.

Tableau I

	Viscosite *1 (cp)	Teinte *2 (Gardner)	Pénétration d'aiguille *3 (1/10 mm)	Point de fusion *4 (°C)	Chaleur de fusion *5 (cal/g)	Retrait (%) *6	Pouvoir dispersant des pigments *7
Production de réaction I	160	2	-	74-76	20	12,0	A
Production de réaction II	200	2 - 3	3	74-76	20	12,0	A
Produit de réaction III	36	7	-	56	18	11,5	A
Produit de réaction IV	40	17-18	5	72-76	35	14,8	A
Produit de réaction V	50	9 - 10	2 - 3	72-76	33	14,5	A
Cire de carnauba	30	7 - 8	<1	80-86	48	19,5	C
Cire d'abeilles	9	1	17	62-65	42	16,0	B
Cire de paraffine (69°C)	5	<1	11	68-69	60	20,0	C

2561655

* 1 Viscosité : Mesurée à 100°C au moyen d'un viscosimètre modèle B fabriqué par Tokyo Keiki Seizosho K.K.

* 2 Teinte : Mesurée à 100°C selon la norme ASTM D-1544

* 3 Pénétration d'aiguille :
Mesurée à 25°C selon la norme ASTM D-1321-61T

* 4 Point de fusion :
Mesurée au moyen d'un appareil automatique de mesure du point de fusion (METTLER FP fabriqué par METTLER INSTRUMENTE AG)

* 5 Chaleur de fusion :
Mesurée à l'aide d'un Calorimètre d'exploration différentielle (Modèle DSC-20 fabriqué par Seiko Instrument & Electronics Ltd)

* 6 Retrait : On mesure le retrait en volume après refroidissement de 125°C à 25°C

* 7 Pouvoir dispersant du pigment :

On ajoute 2,5 g de chaque cire à 19 g d'huile à broches et on introduit le mélange dans un ballon de 500 ml à fond rond, on le chauffe à une température de 95 à 100°C, on l'agite et on le dissout. On ajoute ensuite 3,5 g de noir de carbone et 20 g de billes de verre ayant 3 mm de diamètre. On agite le mélange pendant 30 minutes à 95-100°C pour obtenir une encre de test. On dépose une goutte de cette encre sur une feuille de verre chauffée à 95°C et après recouvrement avec un verre de protection, on observe cette encre et on en fait une évaluation au microscope à un grossissement de 200. Les normes d'évaluation sont indiquées ci-dessous.

Normes d'évaluation :

A : on n'observe pas de coagulation même si aucune pression n'est exercée sur le verre de protection.

B : on observe des coagulations en l'absence de pression exercée sur le verre de protection, bien que les coagulations disparaissent quand une pression prédéterminée est exercée sur ce verre.

C : on observe des coagulations même quand on exerce une pression déterminée sur le verre de protection.

Il ressort à l'évidence du Tableau I que les cires de la présente invention possèdent des propriétés extrêmement utiles pour une composition d'encre destinée au transfert thermique, c'est-à-dire, une faible chaleur de fusion, un faible retrait et un fort pouvoir dispersant du pigment.

Il est clair également que les Produits III et IV présentent une meilleure viscosité à l'état fondu que les Produits I et II et que le produit V présente une viscosité encore plus faible et d'excellentes propriétés comme cire pour une encre à transfert thermique, même du point de vue de la teinte.

Exemples d'application 1 et 2

On prépare une encre à transfert thermique ayant la composition indiquée dans le Tableau II et on l'applique par une technique de couchage par fusion sur une pellicule de polyester ayant 12 microns d'épaisseur, sur une épaisseur de 5 microns, de sorte qu'on obtient une feuille d'enregistrement à transfert thermique d'encre. On monte chaque feuille ainsi obtenue sur un facsimilé thermique et on effectue l'enregistrement thermique sur un papier ordinaire (papier de qualité supérieure, grammage : 50 g/m^2) à l'aide d'une tête thermique, une image imprimée nette et satisfaisante étant obtenue dans chaque cas.

Exemple d'application 3

On applique une encre à transfert thermique ayant la composition indiquée dans le Tableau II par une technique de couchage par fusion sur une pellicule de polyester de 5 microns d'épaisseur, sur une épaisseur de 4 microns, une feuille d'enregistrement à transfert thermique d'encre satisfaisante, sans frisures et sans rides étant ainsi obtenue.

On monte cette feuille sur un facsimilé thermique et on effectue un enregistrement thermique sur un papier ordinaire (papier de qualité supérieure, grammage : 50 g/m^2) à l'aide d'une tête thermique, dans chaque cas on obtient une image imprimée nette et satisfaisante.

Tableau II

	Composition (parties)
Produit de Réaction I (Exemple d'Application 1) Produit de Réaction III (Exemple d'Application 2) ou Produit de Réaction V (Exemple d'application 3)	45
Cire de paraffine (69°C)	45
Noir de carbone	10

Exemple d'application 4

On prépare une encre à transfert thermique de la même façon que dans l'exemple d'application 3 sauf qu'on remplace la composition contenant l'anhydride alcényl succinique (Produit de Réaction V) obtenue dans l'exemple de production 5 par l'anhydride alcényl succinique (Produit de Réaction IV) obtenu dans l'exemple de production 4. On applique cette encre par la technique de couchage par fusion ; des rides et des frisures apparaissent sur la feuille après l'enduction.

Exemples d'application 5 et 6

On prépare des compositions contenant de l'anhydride alcényl succinique (Produits de Réaction VI et VII) ayant de bonnes teintes de la même façon que le Produit de Réaction V sauf que l'on modifie le taux conversion de l'anhydride maléique dans la réaction d'addition thermique à 60 % et 80 % par réglage de la température et de la durée de réaction. On prépare des encres de transfert thermique contenant le Produit de Réaction VI (exemple d'application 5) et le Produit de Réaction VII (exemple d'application 6) respectivement comme dans l'exemple d'application 3 et on les dépose par couchage par fusion ; on obtient ainsi des feuilles d'enregistrement à transfert thermique d'encre satisfaisantes,sans frisure ou ride. On les utilise pour des enregistrements thermiques comme dans l'exemple d'application 3 et on obtient dans chaque cas des images d'impression nettes et satisfaisantes.

REVENDICATIONS

1. Cire pour transfert thermique d'encre, caractérisée en ce qu'elle comprend essentiellement un produit de réaction d'une α-oléfine contenant en moyenne 16 à 100 atomes de carbone avec l'anhydride maléique, ce produit de réaction ayant un degré moyen pondéral de polymérisation de 1 à 100 et une chaleur de fusion ne dépassant pas 40 cal/g.

2. Cire selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit de réaction est un copolymère d'une α-oléfine contenant en moyenne 16 à 60 atomes de carbone avec l'anhydride maléique.

3. Cire selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit de réaction est un produit d'addition 1:1 d'une α-oléfine contenant en moyenne 16 à 60 atomes de carbone avec l'anhydride maléique.

4. Cire selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit de réaction est celui obtenu en soumettant à une réaction d'addition thermique une α-oléfine contenant en moyenne 16 à 100 atomes de carbone et de l'anhydride maléique, cette réaction étant suivie d'une réaction radicalaire avec addition d'un peroxyde.

5. Cire selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'α-oléfine contient en moyenne de 16 à 60 atomes de carbone.

6. Cire selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'on effectue la réaction d'addition thermique jusqu'à ce que 30 à 95 % en moles d'anhydride maléique aient réagi.

7. Utilisation de la cire selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour le transfert thermique d'encre.

8. Composition d'encre pour transfert thermique d'encre, caractérisée en ce qu'elle comprend une matière colorante et un composant cire, ce composant cire contenant une cire telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend 5 à 30 % en poids d'une matière colorante et 70 à 95 % en poids d'un composant cire, au moins 5 % en poids du composant cire étant constitués par ladite cire.