



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: B 41 M

5/18

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

630 563

⑳ Numéro de la demande: 11285/78

㉔ Date de dépôt: 02.11.1978

㉓ Priorité(s): 04.11.1977 US 848579

㉔ Brevet délivré le: 30.06.1982

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 30.06.1982㉗ Titulaire(s):
Appleton Papers Inc., Appleton/WI (US)㉗ Inventeur(s):
Duane Edwin Hanson, Appleton/WI (US)
Philip Richard Bartels, Appleton/WI (US)㉘ Mandataire:
Pierre Ardin & Cie, Genève**㉙ Support thermosensible d'enregistrement et son procédé de fabrication.**

㉙ Le support comprend un substrat, notamment en papier, revêtu d'une composition renfermant une substance chromogène sensiblement incolore, un co-réactif phénolique et un liant acceptable du point de vue thermographique, dans laquelle est dispersé sous la forme de particules un pigment sensiblement insoluble dans l'eau consistant en une résine agglomérée urée-formaldéhyde réticulée, les masses agglomérées de pigment ayant de préférence un diamètre moyen de 3 à 9 micromètres.

Application à la représentation thermographique.

REVENDECATIONS

1. Support thermosensible d'enregistrement, caractérisé par le fait qu'il comprend un substrat revêtu d'une composition d'un agent chromogène sensiblement incolore, d'un coréactif phénolique et d'un liant acceptable du point de vue thermographique pour ce coréactif, dans laquelle est dispersé sous la forme de particules un pigment sensiblement insoluble dans l'eau consistant en une résine agglomérée urée/formaldéhyde réticulée.

2. Support d'enregistrement suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le pigment possède un diamètre moyen à l'état aggloméré de 2 à 10 μm .

3. Support d'enregistrement suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que ce diamètre est compris entre 3 et 9 μm .

4. Support d'enregistrement suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la surface spécifique, déterminée selon la méthode Brunauer, Emmett et Teller, a une valeur de 40 à 75 m^2/g .

5. Support d'enregistrement suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rapport molaire de l'urée au formaldéhyde dans le pigment a une valeur de 1:1,3 à 1:1,8.

6. Support d'enregistrement suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la proportion de pigment dans la composition va de 5 à 50% en poids et, de préférence, de 10 à 30% en poids.

7. Support d'enregistrement suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la substance chromogène, qui peut être un composé de phthalide ou de fluorane ou un mélange des deux, et en particulier la lactone de cristal violet ou le 2'-anilino-3'-méthyl-6'-diéthylaminofluorane, est présente dans la composition en proportion de 1 à 10% et de préférence de 3 à 7% en poids.

8. Support d'enregistrement suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le coréactif phénolique, qui peut être le bisphénol A, est présent dans la composition en proportion de 5 à 50% et de préférence de 15 à 40% en poids.

9. Support d'enregistrement suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le liant, qui est notamment l'alcool polyvinylique, l'amidon, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose ou l'hydroxypropylcellulose, est présent dans la composition en proportion de 10 à 60% et de préférence de 15 à 45% en poids.

10. Support d'enregistrement suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient aussi un lubrifiant, de préférence le stéarate de zinc ou le stéarate de lithium, en proportion de 1 à 10% en poids de la composition.

11. Support d'enregistrement suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient aussi un agent antiadhésif, notamment un amide ou un amidé gras, tel que le stéaramide, le béhénamide ou l'oléamide ou l'alcool bénylique, l'alcool arachidylique, la laurone ou la stéarone, la proportion d'agent antiadhésif dans la composition étant de préférence de 1 à 25% en poids.

12. Procédé de production d'un support d'enregistrement thermosensible selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit support d'enregistrement est produit, d'une part, par préparation: i) d'une dispersion aqueuse d'une substance chromogène sensiblement incolore et d'un liant acceptable du point de vue thermographique, ayant une teneur en matières solides de 15 à 40% en poids, ii) d'une dispersion aqueuse d'un coréactif phénolique et d'un liant acceptable du point de vue thermographique ayant une teneur en matières solides de 15 à 40% en poids, et iii) d'une dispersion aqueuse d'un pigment sensiblement insoluble dans l'eau formé d'une résine urée/formaldéhyde agglomérée réticulée en particules, ayant une teneur en matières solides de 5 à 50% en poids et, d'autre part, par mélange des dispersions ensemble, et par application de la composition résultante sur un substrat.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le

liant incorporé dans la dispersion aqueuse de substance chromogène a une teneur de 20 à 30% en poids de matières solides.

14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le liant incorporé dans la dispersion aqueuse d'un coréactif phénolique a une teneur de 20 à 30% en poids de matières solides.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le mélange des dispersions ensemble est effectué après repos pendant 8 à 24 h des dispersions de la substance chromogène et du coréactif phénolique.

16. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé par le fait qu'un agent mouillant et un agent antimousse sont inclus dans les dispersions de substance chromogène et de coréactif phénolique.

La présente invention concerne un support thermosensible d'enregistrement.

Un support thermosensible d'enregistrement constitue un produit bien connu dans la pratique; on en trouve la description dans de nombreux brevets, par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3445261, N° 3539375 et N° 3674535. Il s'agit essentiellement d'un substrat, habituellement du papier en feuille, revêtu d'une composition qui contient une substance chromogène essentiellement incolore et un réactif phénolique dispersé dans la masse d'un liant. A l'aide d'un organe traceur convenable tel qu'une tête ou un style d'impression, on peut chauffer le revêtement aux températures thermographiques normales auxquelles le réactif se liquéfie et/ou se vaporise, puis réagit avec l'agent chromogène en donnant une marque ou une image colorée.

Dans diverses applications, y compris l'enregistrement graphique, l'organe traceur reste généralement au contact du support d'enregistrement pendant tout le processus de formation de l'image. Mais, par suite de la nature abrasive des revêtements portés par le substrat des supports d'enregistrement utilisés jusqu'à présent, l'organe traceur a été amené à subir une usure considérable.

En outre, pour améliorer l'intensité du développement de couleur obtenue avec le support connu défini ci-dessus, le poids de revêtement ou la proportion de composition de revêtement représentée par l'agent chromogène et son coréactif peut être élevé. On peut aussi réaliser un perfectionnement en incorporant un agent modificateur du type d'une cire à la composition de revêtement ou en élevant la température de développement thermographique de l'organe traceur. Dans tous ces cas, cependant, il y a une perte concomitante de netteté ou de définition de l'image résultante (c'est-à-dire un coulage) et/ou une augmentation de la tendance de l'organe traceur à s'enfoncer dans le revêtement et à s'y bloquer.

Tous ces inconvénients réduisent la vie utile de l'organe traceur et donnent également une image qui manque de netteté. Le but de l'invention est également de remédier aux inconvénients ci-dessus ou tout au moins de les ramener à un niveau plus acceptable.

La présente invention propose un support thermosensible d'enregistrement qui comprend un substrat revêtu d'une composition à base d'un agent chromogène sensiblement incolore, d'un coréactif phénolique et d'un liant acceptable du point de vue thermographique pour ce coréactif, la composition renfermant, sous la forme d'une dispersion de fines particules, un pigment sensiblement insoluble dans l'eau, qui consiste en une résine urée/formaldéhyde agglomérée réticulée.

Les pigments urée/formaldéhyde avantageux à utiliser dans la composition de l'invention sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3988522. La structure interne de ces pigments est très réticulée, ce qui les rend essentiellement infusibles et insolubles dans l'eau. Ils sont donc très différents de polymères ordinaires de condensation d'urée et de formaldéhyde fusibles et/ou hydrosolubles. Ils sont en outre particulièrement convenables du fait que, contrairement à la plupart des pigments tels que le bioxyde de titane, l'argile,

le carbonate de calcium et le talc, ils sont composés de petites particules primaires attachées les unes aux autres en masses agglomérées de diamètre déterminé. Le diamètre moyen des masses agglomérées de particules de ces pigments se situe normalement entre environ 2 et environ 10 μm , de préférence entre 3 et 9 μm , et la surface spécifique, déterminée selon la méthode usuelle de Brunauer, Emmett et Teller, est ordinairement comprise entre environ 40 et environ 75 m^2/g^{-1} .

Le pigment urée/formaldéhyde vendu sous la marque commerciale Cab-O-Lite par la firme Cabot Corporation des Etats-Unis d'Amérique est particulièrement avantageux à utiliser dans la composition de la présente invention. Les particules primaires de ce pigment ont un diamètre moyen d'environ 0,15 μm et le diamètre moyen des masses agglomérées varie de 7 à 9 μm , avec un maximum d'environ 10 μm .

La proportion de la composition de revêtement formée par le pigment peut atteindre environ 50% en poids et de préférence environ 30% en poids. Cette proportion est de préférence supérieure à 5 ou même à 10% en poids.

Les pigments d'urée/formaldéhyde se préparent par réaction d'urée avec le formaldéhyde dans un rapport molaire par exemple de 1:1,3 à 1:1,8 (urée: formaldéhyde) en solution aqueuse, la quantité d'eau contenue dans la solution réactionnelle étant au moins égale au poids total des corps réactionnels organiques qui s'y trouvent. Des températures convenables de réaction se situent généralement dans la plage allant approximativement de la température ambiante à un maximum d'environ 100°C, la température la plus courante se situant dans la plage d'environ 40 à un maximum d'environ 85°C. Il est préférable d'agiter d'une façon ou d'une autre le milieu réactionnel aqueux, notamment pendant la période de formation des pigments réticulés insolubles.

On utilise avantageusement comme catalyseur de réticulation des acides inorganiques et/ou organiques relativement forts, de constante d'ionisation supérieure à 10^{-4} , par exemple l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide sulfamique ou l'acide chloracétique. Les catalyseurs les plus avantageux sont l'acide sulfamique et/ou les sels hydrosolubles du type de sulfates acides d'ammonium tels que le bisulfate d'ammonium.

Le pigment insoluble résultant est séparé du liquide aqueux par des opérations classiques, par exemple par filtration, centrifugation et séchage. Comme indiqué ci-dessus, le pigment obtenu est plus ou moins aggloméré en divers amas de particules et en granules à consistance de gel. Le cas échéant, le pigment peut être subdivisé par broyage en particules de diamètre convenable.

En plus du remède apporté aux inconvénients mentionnés ci-dessus ou tout au moins de la réduction à un niveau plus acceptable de ces inconvénients que présentent les supports thermosensibles d'enregistrement connus, l'utilisation de ces pigments d'urée/formaldéhyde particuliers dans la présente invention offre également plusieurs propriétés utiles inattendues. Par exemple, les pigments exercent un grand effet de diffusion de la lumière, qui confère au support d'enregistrement un meilleur contraste de l'image par rapport au fond. De même, l'efficacité de la réaction entre l'agent chromogène et son coréactif semble être améliorée par la présence du pigment d'urée/formaldéhyde. En outre, la composition de revêtement de la présente invention a généralement une bien plus faible viscosité que les compositions connues. On peut ainsi utiliser une plus forte teneur en matières solides, ce qui donne un substrat revêtu qui est moins exigeant en ce qui concerne la pression de la lame d'air et le séchage.

Le composant chromogène utilisé dans la présente invention consiste en un ou plusieurs composés chromogènes et il est principalement formé d'un phtalide ou d'un fluorane ou d'un mélange des deux. Des exemples de composés très appréciés comprennent la lactone du violet cristallin (CVL); le 2'-anilino-3'-méthyl-6'-diéthylaminofluorane (N-102-T), lactone du vert malachite; le 3,3-bis-(p-diméthylaminophényl)-6-aminophtalide; le 3,3-bis-(p-diméthylaminophényl)-6-(p-toluènesulfamide)phtalide; le 3-diéthylamino-7-

dibenzylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-(N-méthylanilino)-fluorane, le 3-diéthylamino-7-(N-méthyl-p-toluidino)fluorane, le 3-diméthylamino-6-méthoxyfluorane, le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-chlorofluorane, le 3-dibutylamino-6-méthyl-7-chlorofluorane, le 3-diéthylamino-7-phénylfluorane, et le 3-morpholino-5,6-benzofluorane.

La proportion de la substance chromogène dans la composition de revêtement peut varier de 1 à 10% et de préférence de 3 à 7% en poids.

Un coréactif phénolique convenable, c'est-à-dire un composé phénolique qui est capable de se liquéfier et/ou de se vaporiser aux températures thermographiques normales, puis de réagir à la substance chromogène sensiblement incolore pour produire une marque ou une image colorée, est un diphenol ou un triphenol. Des exemples représentatifs comprennent le 4,4'-isopropylidènediphenol (bisphenol A); le 4-tertiobutylphenol, l' α -naphthol, le 4-tertiocetylcatéchol, le 4,4'-isopropylidène-bis-(2,6-dichlorophénol).

La proportion de coréactif phénolique dans la composition de revêtement se situe habituellement entre 5 et 50% et de préférence entre 15 et 40% en poids.

Le liant acceptable du point de vue thermographique utilisé dans la présente invention peut être tout composé apte à être utilisé avec le support thermosensible d'enregistrement et capable de retenir la substance chromogène et le coréactif phénolique sur le substrat. Des exemples de ces liants comprennent des composés hydrosolubles tels que l'amidon, l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et, en particulier, l'alcool polyvinylique. Le liant que l'on apprécie le plus est un produit d'hydrolyse à 99% de l'alcool polyvinylique, de viscosité moyenne, tel que les produits de marque Elvanol (Dupont) et Vinol (Air Products).

La proportion de liant dans la composition de revêtement se situe normalement entre 10 et 60% et de préférence entre 15 et 45% en poids.

Outre les constituants mentionnés ci-dessus, la composition de revêtement peut aussi contenir un lubrifiant et un agent antiadhésif.

En général, les lubrifiants améliorent la résistance à la décoloration par la lumière, tout en assumant leur fonction de lubrification. Des exemples particuliers comprennent les stéarates de zinc et d'autres stéarates insolubles dans l'eau tels que les stéarates de calcium, fer, cobalt, nickel, aluminium, manganèse, plomb, lithium, etc. Normalement, la proportion de lubrifiant dans la composition ne dépasse pas 15% et est située de préférence entre 1 et 10% en poids.

L'agent antiadhésif qui peut aussi se comporter comme un modificateur de sensibilité doit avoir un point de fusion suffisamment élevé pour ne pas fondre et ne pas réagir avec le revêtement dans les conditions normales d'entreposage. Des cires constituent le type le plus courant d'agent antiadhésif et, à titre d'exemples de ces substances, on mentionne des amides et diamides gras tels que le stéaramide, le béhénamide, l'oléamide, des cétones de haut poids moléculaire telles que la laurone et la stéarone, des alcools de haut poids moléculaire tels que l'alcool bénylnylique et l'alcool arachidylique, des paraffines, des cires microcristallines, etc. La proportion d'agent antiadhésif dans la composition ne dépasse normalement pas 40% en poids et elle se situe de préférence entre 1 et 25% en poids.

Le substrat est de préférence formé de papier en feuille. Toutefois, des substrats d'autres matières entrent dans le cadre de la présente invention; par exemple, le substrat peut être une feuille de matière polymère pelliculaire, de matière tissée ou de matière stratifiée.

La présente invention concerne également un procédé de production d'un support thermosensible d'enregistrement, procédé qui consiste à préparer: i) une dispersion aqueuse d'un agent chromogène sensiblement incolore et d'un liant acceptable du point de vue thermographique, ii) une dispersion aqueuse d'un coréactif phénolique et d'un liant acceptable du point de vue thermographique, et iii) une dispersion aqueuse d'un pigment en particules sensiblement insoluble dans l'eau, formé d'une résine agglomérée urée/formaldéhyde réticulée, à mélanger les dispersions et à former sur le substrat une couche de la composition résultante.

La préparation des dispersions séparées pour l'agent chromogène et le coréactif phénolique est avantageuse parce qu'elle réduit un changement excessif de la couleur à l'état humide. On peut encore réduire le risque de changement de couleur en laissant reposer les dispersions de l'agent chromogène et du coréactif pendant une période de 8 à 24 h avant la formation du mélange.

On peut utiliser un agent mouillant et un agent antimousse dans le procédé de l'invention, et ces substances sont avantageusement incluses dans la dispersion de l'agent chromogène et dans la dispersion du coréactif phénolique avant la formation du mélange. Généralement, on n'utilise que de petites quantités d'agent mouillant et d'agent antimousse, par exemple moins de 1% en poids.

Si l'on doit utiliser un lubrifiant ou un agent antiadhésif dans la composition de l'invention, on incorpore avantageusement ces composants dans la dispersion du coréactif phénolique.

Les dispersions de l'agent chromogène et du coréactif phénolique contiennent habituellement environ 15 à 40% et de préférence 20 à 30% de matières solides dans l'eau. Cela signifie que, pour 100 g de dispersion, il y a 20 à 30% de matières sèches et 80 à 70 g d'eau.

La dispersion du pigment urée/formaldéhyde contient habituellement environ 5 à 50% de matières solides dans l'eau.

Les caractéristiques et avantages de la présente invention ressortent des exemples non limitatifs décrits ci-après, dans lesquels tous les pourcentages sont exprimés en poids.

Exemple 1:

On prépare une dispersion d'un agent chromogène de formulation suivante:

	% en poids sur base sèche
CVL (3,3-bis-(4-diméthylaminophényl)-6-diméthylaminophénylphthalide)	37,25
N-102-T (2'-anilino-3'-méthyl-6'-diéthylaminofluorane)	37,25
Vinol 325 (alcool polyvinylique)	25,00
Nopco NDW (agent antimousse)	
(huile de ricin sulfonée)	0,10
Surfynol 104 (surfactant)	
(glycol ditertioacétylénique de la firme Air Products Chemical Co.)	0,40
Total	100,00

On charge une solution à 10% de Vinol 325 dans un broyeur Szegvari (appareil réducteur de diamètre de particules, de la firme Union Process Co.) contenant les autres composants indiqués ci-dessus, et on broie le mélange jusqu'à ce que le diamètre des particules de la substance chromogène, formée de CVL et de N-102-T, se situe dans la plage de 1 à 6 μm . On ajoute de l'eau pour que le produit broyé ait une teneur en matières solides dans la plage de 20 à 30%.

On prépare une dispersion du coréactif phénolique (bisphénol A) de formulation suivante:

	% en poids sur base sèche
Bisphénol A (4,4'-isopropylidènediphénol)	48,00
Acrawax C*	42,00
Vinol 325	9,50
Nopco NDW	0,10
Surfynol 104	0,40
Total	100,00

*Diamide gras à consistance de cire, qui est le produit de réaction entre l'huile de ricin hydrogénée et l'éthanolamine; ce produit est insoluble dans l'eau bouillante et fond à 140-143°C, son point d'éclair est égal à 285°C (coupelle ouverte) et sa densité à 25°C est égale à 0,97 (produit de la firme Glyco Chemicals, Inc., de New York).

On charge dans le broyeur une solution à 10% de Vinol 325 et des autres substances indiquées ci-dessus. On ajoute de l'eau pour que la

teneur en matières solides du produit broyé se situe dans la plage de 20 à 35% et on broie les ingrédients jusqu'à ce que le diamètre de particules du bisphénol se situe entre 2 et 8 μm .

On prépare ensuite un mélange à base de bisphénol conformément à la formulation suivante:

	% en poids sur base sèche
Dispersion de bisphénol (préparée comme ci-dessus)	44,15
Gomme Penford 260 (amidon de maïs modifié)	26,50
Cab-O-Lite (pigment à base de résine urée/formaldéhyde)	29,35
Total	100,00

On charge dans un broyeur Kady la dispersion de bisphénol, la solution de gomme Penford 260 en une quantité de 12% et le pigment Cab-O-Lite à l'état sec. On agite la charge jusqu'à ce que tous les ingrédients soient uniformément dispersés. On utilise de l'eau pour ajuster la teneur en matières solides à environ 20%.

La composition finale de revêtement est ensuite préparée en mélangeant les composants suivants:

	% en poids sur base sèche
Mélange contenant le bisphénol (préparé comme ci-dessus)	94,15
Dispersion d'agent chromogène (préparé comme ci-dessus)	5,35
Blanc Arctique pour papier (azurant optique, produit de réaction entre l'acide diamino stilbènesulfonique et le chlorure cyanurique)	0,50
Total	100,00

La composition résultante renferme les constituants suivants, dans les proportions respectives indiquées ci-après:

	% en poids sur base sèche
CVL	2,00
N-102-T	2,00
Vinol 325	4,75
Gomme Penford 260	25,00
Acrawax C	17,75
Cab-O-Lite	27,50
Bisphénol A	20,00
Nopco NDW	0,10
Surfynol 104	0,40
Blanc Arctique pour papier	0,50
Total	100,00

On prépare une feuille thermique (feuille thermique A) en couchant sur un substrat de papier à 50 g/m² la composition ci-dessus, à un poids sec de revêtement d'environ 4,5 g/m².

En suivant le mode opératoire décrit ci-dessus, on prépare une feuille thermique témoin (feuille thermique B) contenant, comme pigment, du kaolin au lieu d'une résine urée/formaldéhyde en utilisant la composition de revêtement suivante:

	% en poids sur base sèche
CVL	3,00
N-102-T	3,00
Vinol 325	29,20
Acrawax C	2,00
Bisphénol A	30,00
Nopco NDW	0,10
Surfynol 104	0,40
Blanc Arctique pour papier	0,30
Kaolin	30,00
Stéarate de zinc	2,00
Total	100,00

Les feuilles thermiques résultantes sont ensuite soumises aux essais suivants:

Développement de la couleur

L'intensité (luminance) de l'aire de formation de l'image à 150°C est mesurée sur un opacimètre Bausch & Lomb. La luminance de fond est une mesure qui porte sur l'aire sans formation de l'image.

Résistance à l'abrasion

Une épreuve de résistance à l'abrasion est inutile, puisqu'une faible abrasion est une propriété intrinsèque des compositions de revêtement de l'invention. Toutefois, on détermine les valeurs relatives de résistance à l'abrasion de diverses compositions de revêtement en utilisant un enregistreur graphique Sargent, modèle SLR relié à un générateur de fonction à phase variable Hewlett Packard modèle 203A.

Le dispositif comportant le style d'enregistrement graphique est remplacé par un ensemble spécialement conçu pour porter un petit morceau de mine à dessiner type 3B de 2 mm de diamètre perpendiculairement à la surface du graphique. Un échantillon d'essai non calandré mesurant au moins 20 × 30 cm est collé dans le sens machine au graphique, le côté enduit tourné vers le haut. En utilisant une fonction d'onde carrée, de fréquence 0,6 Hz et d'amplitude égale à 16 cm et en exerçant une force de 2,0 N sur la mine à dessiner, on fait osciller cette mine au contact du papier pendant exactement 8 min et 41 s à une vitesse de défilement du graphique de 2,54 cm/min. La perte de poids, arrondie au dixième de milligramme le plus proche, de la mine à dessiner sur la longueur totale de 100 m du tracé est choisie comme valeur de résistance à l'abrasion du revêtement.

Le degré d'adhérence à la tête d'impression d'une composition de revêtement thermique se détermine par mesure directe du moment de torsion nécessaire pour détacher le papier d'une tête d'impression en 1/2 s après la formation de l'image. L'essai statique d'adhérence est conduit sur un modèle modifié d'imprimante par ligne dans lequel le papier est pressé contre une tête d'impression thermique par un rouleau d'appui en caoutchouc ou par une plaque. La tête d'impression est formée d'une rangée horizontale de 400 points chauffés électriquement qui sont actionnés simultanément en pressant un bouton. Le cylindre d'appui qui sert également à faire avancer le papier présente à une extrémité une empreinte hexagonale qui fait tourner le cylindre d'appui lorsqu'une clé à six pans y est insérée et tournée. La clé à six pans est serrée dans le mandrin d'un dynamomètre de contrôle du moment de rotation, modèle 940-2, de la firme Waters Manufacturing Inc., qui donne une lecture directe du moment de torsion en in-oz (pour convertir cette unité en dynes-cm, on la multiplie par $7,06 \times 10^4$). Dans la configuration normale de l'essai, les axes longitudinaux du dynamomètre de contrôle du moment, de la clé à six pans, de l'empreinte hexagonale et du cylindre d'appui sont alignés horizontalement.

Habituellement, l'échantillon mesure 21 × 28 cm, et ses dimensions minimales doivent être de 21 × 15 cm. Les résultats représentent la moyenne de dix mesures séparées, chaque mesure étant effectuée dans la demi-seconde qui suit l'excitation d'un point.

Résistance au coulage

La résistance au coulage se détermine par la mesure indirecte du halo d'image en millimètres sur une plage du revêtement thermique présentant une image sous pression d'environ 2 N/m² pendant 5 s sur une plaque rectangulaire en aluminium mesurant 24,5 × 101,6 mm et chauffée à 150°C ± 5°C.

La plage de formation de l'image est ensuite mesurée au millimètre le plus proche dans les deux dimensions. La moitié de la distance entre une dimension de l'image et les dimensions correspondantes de la plaque est notée comme halo de formation de l'image.

Ces essais ont donné les résultats suivants, sur les feuilles thermiques identifiées ci-dessus:

Propriété	Feuille thermique A	Feuille thermique B
Poids de revêtement:		
– g de substance chromogène/m ²	0,18	0,27
– g de bisphénol/m ²	0,90	1,35
Développement de la couleur:		
– intensité (luminance)	6,2	8,5
– luminance de fond	85,7	82,5
Résistance à l'abrasion:		
– perte en mg (mine à dessiner 3B/100 m de tracé)	0,6	51,0
Adhérence:		
– Moment de décollement (dynes-cm)	$2,096 \times 10^6$	$3,780 \times 10^6$
Résistance au coulage:		
– Halo d'image (mm)	0,38	1,01

Il ressort de ces résultats que le support d'enregistrement thermosensible de la présente invention offre des avantages physiques et fonctionnels notables par rapport à un support thermosensible d'enregistrement qui ne renferme pas de pigment du type d'une résine urée/formaldéhyde. La structure et l'ensemble de propriétés du pigment permettent de produire un support d'enregistrement à très faible usure par frottement, à très bon contraste de l'image par rapport au fond et dont l'adhérence et le coulage sont réduits. En outre, la présence du pigment semble améliorer le rendement de la réaction entre la substance chromogène et son coréactif.

Exemple 2:

On prépare un support d'enregistrement thermosensible de couleur noire portant la composition de revêtement suivante:

	% en poids sur base sèche
CVL	0,90
N-102-T	3,60
Bisphénol A	22,50
Acrawax C	10,00
Stéarate de zinc	6,75
Cab-O-Lite (pigment du type résine urée/formaldéhyde)	10,00
Methocel A15 (méthylcellulose)	9,75
Gomme Essex 1390 (fécule de pomme de terre éthérifiée, Penick & Ford)	15,00
Vinol 325	15,00
Glyoxal (solution à 40% de glyoxal dans l'eau)	5,00
Blanc pour papier Arctic	0,50
Surfynol 104 H (25% d'éthylèneglycol, 75% de Surfynol 104)	0,65
Nopco NDW	0,10
Carbonate de sodium	0,25
Total	100,00

La composition ci-dessus est préparée suivant des opérations indépendantes, de la manière indiquée ci-après:

Formulation de broyage de la substance chromogène

	% en poids sur base sèche
Vinol 325 (solution à 10%)	3,00
Nopco NDW	0,10
Surfynol 104 H	0,40
CVL	13,90
N-102-T	55,60
Total	100,00

Cette formulation est broyée dans l'appareil prévu à cet effet, à une teneur en matières solides de 25% jusqu'à ce que le diamètre désiré des particules ait été obtenu. La dispersion est déchargée avec de l'eau de rinçage dans un récipient d'entreposage, la teneur finale en matières solides du produit broyé étant de 20%.

Formulation de broyage au bisphénol

	% en poids sur base sèche
Methocel A 15 (solution à 5%)	15,00
Nopco NDW	0,20
Surfynol 104 H	0,80
Stéarate de zinc	14,35
Acrawax C	21,27
Bisphénol A	47,85
Carbonate de sodium	0,53
Total	100,00

Ces ingrédients sont broyés dans l'appareil prévu à cet effet, à une teneur en matières solides de 20% jusqu'à ce que le diamètre désiré des particules ait été atteint. La dispersion est déchargée avec de l'eau de rinçage dans un récipient séparé d'entreposage, la teneur finale en matières solides du produit broyé étant de 17%.

Formulation de Cab-O-Lite en dispersion

	% en poids sur base sèche
Gomme Essex 1390 (solution à 20%)	39,22
Vinol 325 (solution à 10%)	34,14
Surfynol 104 H	0,50
Cab-O-Lite	26,14
Total	100,00

Ces ingrédients sont dispersés dans un broyeur Kady à une teneur en matières solides de 15%. La dispersion résultante est déchargée dans le récipient d'entreposage utilisé pour conserver le produit de broyage du bisphénol.

Composition de revêtement thermosensible, de couleur noire

Le mélange final, de composition ci-après, est préparé dans le récipient d'entreposage qui renferme le mélange du produit de broyage du bisphénol et de la dispersion de Cab-O-Lite.

	% en poids sur base sèche
Produit de broyage du bisphénol	47,03
Dispersion de Cab-O-Lite	38,26
Blanc Arctic pour papier	0,50
Glyoxal 40	5,00
Produit de broyage du chromogène (image noire)	6,48
Methocel A15	2,70
Surfynol 104 H	0,03
Total	100,00

La couleur de revêtement thermosensible ainsi obtenue pour la formation d'une image en noir, à 15,8% en poids de matières solides, a une longue durée de conservation. L'observation et l'évaluation d'échantillons après un mois d'entreposage ont donné les résultats suivants: 1) il n'y a absolument pas de sédimentation des particules solides; 2) on observe nettement la séparation de deux phases liquides, avec environ 25% en volume d'une liqueur surnageante

claire, qui permet de reconstituer aisément une composition homogène de revêtement en agitant modérément; 3) il n'y a pas de dégradation des propriétés rhéologiques du revêtement après la reconstitution; 4) il n'y a pas d'altération de la fonctionnalité, et 5) la perte de blancheur fondamentale par rapport au moment de la formation du mélange est inférieure à 5%.

La composition est appliquée sur un substrat de papier à un poids de revêtement de 5 g/m² en utilisant un applicateur classique à trois rouleaux tournant en sens inverse, dont les vitesses de rotation et les intervalles sont calculés de manière à limiter la formation de mousse. Le papier enduit est ensuite séché et calandré.

Le support d'enregistrement thermosensible résultant a une très bonne résistance à l'abrasion et une excellente teinte de fond et offre une bonne densité d'image dans les procédés de représentation thermique. Ainsi, il est tout à fait apte à être utilisé comme support d'enregistrement thermique en imprimante ou sur graphique.

Exemple 3:

On prépare un support d'enregistrement thermosensible en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 2, à la différence qu'on remplace le produit Acrawax C par le stéaramide (Armid HT).

Le support d'enregistrement résultant a une très bonne résistance à l'abrasion et donne un excellent contraste d'image par rapport au fond, dans la représentation thermique.

Exemple 4:

On prépare un support d'enregistrement thermosensible en suivant le mode opératoire de l'exemple 2, à la différence que l'on remplace le produit Acrawax C par l'alcool bénylique (Adol 60).

Le support d'enregistrement résultant est très résistant à l'abrasion et offre un excellent contraste d'image par rapport au fond dans la représentation thermique.

Exemple 5:

On prépare un support thermosensible d'enregistrement en suivant le mode opératoire de l'exemple 2, à la différence que l'on remplace le produit Acrawax C par la stéarone (cétone grasse).

Le support d'enregistrement résultant est très résistant à l'usure et offre un excellent contraste d'image par rapport au fond dans la représentation thermique.

Exemple 6:

On prépare un support thermosensible d'enregistrement en suivant le mode opératoire de l'exemple 2, à la différence qu'on utilise le stéarate de lithium comme lubrifiant à la place du stéarate de zinc.

Le support d'enregistrement résultant a une très bonne résistance à l'abrasion et offre un excellent contraste d'image par rapport au fond dans la représentation thermique.

Exemple 7:

On prépare un support d'enregistrement thermosensible en suivant le mode opératoire de l'exemple 2, à la différence qu'on utilise le produit Natrosol 250 LR (hydroxyéthylcellulose) à la place du produit Methocel A15.

Le support d'enregistrement résultant a une très bonne résistance à l'abrasion et offre un excellent contraste d'image par rapport au fond dans la représentation thermique.