



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 704 766 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
03.04.1996 Bulletin 1996/14

(51) Int Cl.⁶: **G03G 7/00**

(21) Numéro de dépôt: **95420257.8**

(22) Date de dépôt: **15.09.1995**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

(30) Priorité: **28.09.1994 FR 9411808**

(71) Demandeur: **RHONE-POULENC FILMS
F-01701 Miribel (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Assante, Jean-Pierre
F-69100 Villeurbanne (FR)**

- **Corsi, Philippe**

F-01600 Trevoux (FR)

- **Pecate, Nicole**

F-78360 Montesson (FR)

- **Prissette, Michel**

F-69500 Bron (FR)

- **Richard, Joel**

F-60500 Chantilly (FR)

- **Veyrat, Didier**

F-69450 Saint-Cyr-au-Mont-d'Or (FR)

(74) Mandataire: **Vignally, Noel**

**RHONE-POULENC CHIMIE,
Direction de la Propriété Industrielle,
Centre de Recherches des Carrières,
B.P. 62
F-69192 Saint-Fons Cédex (FR)**

(54) **Eléments transparents pour photocopie électrostatique**

(57) La présente invention a pour objet des éléments transparents comportant un support polyester pour photocopie électrostatique.

Plus spécifiquement, elle a pour objet des éléments transparents pour photocopie électrostatique comprenant un support polyester transparent (S) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement primaire (P) d'adhésion du toner au support polyester, caractérisés en ce que le support en polyester (S) est un composite constitué par :

a) une couche (A) épaisse en polyester

semi-cristallin ;

b) sur au moins une des faces de la couche épaisse (A), une couche mince (B) en polyester identique ou différent de celui constituant la couche (A) et en ce que le revêtement primaire (P) est constitué par un polymère acrylique ayant une température de transition vitreuse comprise entre 10°C et 50°C, un taux de fonctions carboxyliques libres -COOH inférieur à 50 millimoles pour 100 grammes de polymère acrylique et en ce que ledit revêtement primaire (P) a une épaisseur égale ou inférieure à 0,3 µm.

EP 0 704 766 A1

Description

La présente invention a pour objet des éléments transparents comportant un support polyester pour photocopie électrostatique.

On sait que des photocopies projetables sur un écran au moyen d'un rétroprojecteur sont aisément obtenues à partir d'un document source par photocopie électrostatique sur un support transparent. Selon ce procédé, on confère une charge électrostatique uniforme, positive ou négative, à une surface photoconductive conservant cette charge lorsqu'elle est maintenue à l'abri de la lumière, puis on forme sur ladite surface l'image d'un sujet à copier (texte, dessin, etc...) au moyen d'un système optique et d'une source lumineuse. Dans les zones où la surface chargée est frappée par la lumière, la charge électrique est dissipée par mise à la terre, les autres zones constituant alors l'image électrostatique du document source ; des particules d'une encre électrostatique en poudre (ci-après toner) de charge opposée à celle de la surface électrostatique sont alors déposées sur cette dernière par attraction électrostatique puis on met en contact l'image ainsi obtenue avec un support, par exemple transparent, auquel on confère une charge électrique opposée pour transférer le toner de la surface électrostatique sur le support. L'image ainsi obtenue est fixée sur le support par traitement thermique et/ou par traitement sous pression.

Les supports transparents utilisés pour réaliser des photocopies électrostatiques projetables doivent répondre à diverses exigences pour permettre l'obtention d'images projetées d'excellente qualité, en particulier d'images nettes. Ils doivent présenter notamment une transparence, une stabilité dimensionnelle et un pouvoir glissant élevé, une faible aptitude à accumuler les charges d'électricité statique et une bonne adhésion au matériau d'impression de l'image. On sait que ces supports doivent présenter plus particulièrement une transparence telle que le pourcentage de lumière dispersée par le passage d'un rayon lumineux à travers leur épaisseur, ou turbidité, soit inférieur ou égal à 7 %. On sait également que ces supports, lorsqu'ils sont obtenus à partir d'un film bi-orienté, notamment un polyester, doivent présenter une stabilité dimensionnelle telle que leur retrait à 150-170°C, c'est-à-dire dans les conditions de température nécessaire à la fixation du toner, soit inférieur à 1 % dans les directions d'étirage.

En raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, physiques et chimiques, les films polyester constituent un matériau de choix pour réaliser des supports transparents pour photocopies électrostatiques projetables. Cependant, leur faible aptitude au glissement, leur grand pouvoir d'accumulation d'électricité statique par frottement ou induction et leur relative inertie chimique, qui se traduit par une faible adhérence du toner au support, sont la source de problèmes qui ont exigé des solutions compliquant l'obtention de supports transparents et la rendant plus onéreuse. Ainsi, le problème du glissant des films polyester ne peut être résolu par création d'une rugosité de surface au moyen de particules d'une charge dispersée dans la masse du polyester. En effet, en raison de l'épaisseur des films destinés à servir de support de photocopie électrostatique qui se situe entre 50 et 200 μm , la présence de charge dans toute leur épaisseur leur confère une turbidité élevée incompatible avec un tel usage. La transparence ne peut être obtenue qu'au prix d'une diminution de la teneur en charge qui compromet le glissant des supports et par conséquent l'aptitude des supports à glisser les uns sur les autres dans les rames utilisées dans les machines de photocopie ou à glisser sur les surfaces métalliques desdites machines. La faible affinité des films polyester pour le toner se traduit par une facile élimination de ce dernier au cours de la manipulation des photocopies et par une détérioration progressive de l'image. De son côté, l'aptitude à accumuler l'électricité statique du support polyester perturbe à la fois le dépôt régulier du toner sur le support lors de la photocopie, ce qui nuit à la qualité de l'image, et l'alimentation feuille par feuille des supports à partir d'une rame.

Pour résoudre les problèmes posés par l'adhésion du toner au support, la transparence, le glissant et l'aptitude à accumuler les charges, on a proposé de déposer par enduction sur au moins une face d'un film polyester transparent exempt de charge, un revêtement constitué par un liant polymère ayant au moins une bonne adhésion au toner, contenant des charges créant sur le support une rugosité suffisante pour lui conférer le glissant nécessaire et le cas échéant un agent antistatique ; selon une variante de cette solution, on dépose sur une face du film polyester un revêtement primaire d'adhésion chargé et sur l'autre face un revêtement antistatique.

Ainsi, dans le brevet américain US 4 526 847, on a proposé de déposer sur un film polyester exempt de charge un revêtement d'une composition constituée par une solution de nitrocellulose dans un solvant organique (esters, cétone) contenant un plastifiant, une charge ayant une dimension de particules de 0,3 à 10 μm (silice colloïdale par exemple) et un agent antistatique.

Dans la demande de brevet européen EP-A-332 183, on a décrit des éléments transparents pour photocopie électrostatique constitués par un support polyester exempt de charge portant une couche d'un revêtement d'un liant acrylique contenant une charge et un agent antistatique. Il est toutefois nécessaire d'interposer entre le revêtement acrylique et le polyester un primaire facilitant l'adhésion au polyester de la couche destinée à recevoir le toner.

Dans la demande de brevet européen EP-A-104 074, on a encore suggéré de déposer sur une face d'un film polyester support un revêtement acrylique contenant une charge et apportant l'adhésion au toner et sur l'autre face du support polyester, un revêtement constitué par un polymère électro-conducteur ; la mise en place d'un revêtement primaire entre le support polyester et la couche réceptrice du toner est encore préconisée.

Les solutions proposées dans l'art antérieur précité ne sont que partiellement satisfaisantes. En effet, l'emploi de

compositions à base de solvants organiques pose des problèmes de sécurité et d'hygiène. Certaines des solutions retenues impliquent de multiplier les couches de revêtements : a) mise en place d'un primaire ayant une bonne adhérence au support polyester et à la couche réceptrice du toner; b) dépôt d'une couche réceptrice apportant l'adhérence au toner, un bon glissant et, le cas échéant, une bonne électroconductivité; et c) éventuellement dépôt, sur la face du film-support opposée à celle recevant le toner, d'un revêtement antistatique. On a constaté par ailleurs que l'introduction d'un agent antistatique dans la couche d'adhérence destinée à recevoir le toner peut, suivant la nature dudit agent, diminuer l'efficacité de l'adhésion du toner à la couche réceptrice. La présence de charges dans la couche réceptrice du toner a en outre pour inconvénient de nécessiter une épaisseur de ladite couche qui va au-delà de ce qui est nécessaire du seul point de vue de l'amélioration de l'adhésion du toner au support.

La présente invention se propose précisément de résoudre de façon simple le problème posé par l'obtention d'éléments transparents pour la photocopie électrostatique lesdits éléments présentant une excellente transparence, un bon glissant, une bonne adhésion du toner au support et une bonne électroconductivité et exempts des inconvénients des éléments transparents antérieurs.

Plus spécifiquement, la présente invention a pour objet des éléments transparents pour photocopie électrostatique comprenant un support polyester transparent (S) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement primaire (P) d'adhésion du toner au support polyester, caractérisés en ce que le support en polyester (S) est un composite constitué par :

- a) une couche (A) épaisse en polyester semi-cristallin ;
- b) sur au moins une des faces de la couche épaisse (A), une couche mince (B) en polyester identique ou différent de celui constituant la couche (A)

et en ce que le revêtement primaire (P) comprend un polymère acrylique ayant une température de transition vitreuse comprise entre 10°C et 50°C, un taux de fonctions carboxyliques libres -COOH inférieur à 50 millimoles pour 100 grammes dudit polymère acrylique et en ce que ledit revêtement primaire (P) a une épaisseur égale ou inférieure à 0,3 µm.

Au titre de la présente invention, on désigne par l'expression "éléments transparents pour la photocopie électrostatique" des éléments utilisables directement pour réaliser des photocopies projetables sur un écran et pris sous forme d'un film continu ou de feuilles de format convenable obtenues par découpage des films.

Les fonctions carboxyliques libres sont les fonctions carboxyliques libres totales du polymère acrylique.

Les polyesters constituant les couches (A) et (B) du film support (S) peuvent être identiques ou différents, bien qu'il soit plus simple d'utiliser le même polyester pour les deux types de couches. A ce titre, on peut, pour la couche (A), faire appel aux polyesters utilisés habituellement pour obtenir des films semi-cristallins bi-orientés. Il s'agit de polyesters linéaires filmogènes, cristallisables par orientation et obtenus de façon usuelle à partir d'un ou plusieurs acides aromatiques dicarboxyliques ou leurs dérivés (esters d'alcools aliphatiques inférieurs, halogénures par exemple) et d'un ou plusieurs glycols aliphatiques. Comme exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides phtalique, téréphtalique, isophtalique, naphtalènedicarboxylique-2,5; naphtalènedicarboxylique-2,6. Ces acides peuvent être associés à une quantité mineure d'un ou plusieurs acides dicarboxyliques aliphatiques tels que les acides adipiques, azélaïque, hexahydrotéréphtalique. Comme exemples non limitatifs de diols aliphatiques, on peut citer l'éthylèneglycol; le propanediol-1,3; le butanediol-1,4. Ces diols peuvent être associés à une quantité mineure d'un ou plusieurs diols aliphatiques plus condensés en carbone (néopentylglycol par exemple) ou cycloaliphatiques (cyclohexanediméthanol). Préférentiellement, les polyesters filmogènes cristallisables sont des polytéréphtalates ou des polynaphtalènedicarboxylates d'alkylènediols et, en particulier, le polytéréphtalate d'éthylèneglycol (PET) ou de butanediol-1,4 ou des copolyesters comportant au moins 80 % en moles de motifs téréphtalate ou naphtalène-dicarboxylates d'alkylèneglycols. Avantagusement, le polyester est un polytéréphtalate d'éthylèneglycol dont l'indice de viscosité, mesuré dans un mélange 50/50 en poids de phénol et de dichloro-1,2 benzène selon la norme ISO 1628-5, est compris entre 55 ml/g et 75 ml/g.

La couche mince (B) peut être constituée par le même polyester cristallisable que la couche (A) ou par un polyester non cristallisable ou moins cristallisable que le polyester constituant la couche (A). On fait alors appel à des polyesters comportant des quantités plus ou moins importantes de motifs amorphisants tels que ceux dérivés de l'acide isophtalique, du néopentylglycol ou du cyclohexanediméthanol. On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant un mélange d'un polyester cristallisable et d'un polyester à motifs amorphisants pour réaliser la couche chargée mince (B). Ainsi, on pourrait utiliser des mélanges comportant de 20 à 80 % en poids d'un polyester cristallisable et de 80 à 20 % en poids d'un polyester à motifs amorphisants. La couche (B) pourrait également être constituée par un copolyester présentant une pluralité de groupes sulfoniques ou leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium (désigné ci-après copolyester sulfoné), ou par des mélanges de copolyesters de ce type avec un ou plusieurs polyesters ne comportant pas de groupes sulfoniques tels que les polyesters semi-cristallisables ou les polyesters à motifs amorphisants.

Le polymère acrylique comprend des motifs choisis parmi les motifs dérivant de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, des acrylates d'alkyle, des méthacrylates d'alkyle, de l'acrylonitrile, du méthacrylonitrile, de l'acrylamide, du

méthacrylamide, du N-méthylolacrylamide, du N-méthoxyméthacrylamide, du styrène, du butadiène, des esters vinyliques, une partie au moins de ces motifs provenant d'un acrylate d'alkyle et/ou d'un méthacrylate d'alkyle.

De préférence, le polymère acrylique mis en oeuvre dans l'invention comporte au moins des motifs dérivant d'acrylates d'alkyle choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, les acrylates de propyle et les acrylates de butyle et/ou des motifs dérivant de méthacrylates d'alkyle choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, les méthacrylates de propyle et les méthacrylates de butyle. Les copolymères acryliques comportant des motifs dérivant de l'acrylate de méthyle et/ou d'éthyle et de méthacrylate de méthyle et/ou d'éthyle conviennent particulièrement pour constituer le revêtement primaire (P) des éléments transparents de l'invention. Le polymère acrylique peut également comporter des motifs acide acrylique et/ou acide méthacrylique, dans la mesure où le taux de fonctions acide carboxylique libres est inférieur à 50 millimoles pour 100 grammes dudit polymère acrylique et de préférence demeure inférieur ou égal à 30 millimoles pour 100g.

Le polymère acrylique entrant dans la composition du revêtement primaire (P) des éléments de l'invention présente de manière avantageuse une température de transition vitreuse comprise entre 15°C et 30°C.

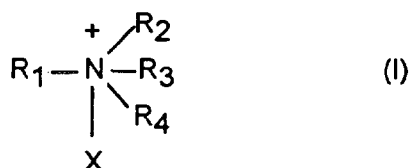
Le caractère antistatique des éléments pour photocopie électrostatique est un paramètre important.

Pour améliorer ce caractère antistatique, le polymère acrylique constituant le primaire (P) des éléments pour photocopie peut comporter jusqu'à 25 % en poids d'un composé (monomère ou polymère) à groupements ammonium quaternaire.

Ce composé à groupement ammonium quaternaire peut être présent en mélange avec le polymère acrylique décrit précédemment ou peut constituer une partie des motifs dudit polymère acrylique. Autrement dit, on peut mettre en oeuvre un mélange du polymère acrylique avec un composé à groupements ammonium quaternaire ou un copolymère comportant des motifs décrits précédemment pour le polymère acrylique et des motifs à groupements ammonium quaternaire.

De préférence, le composé à groupements ammonium quaternaire représente de 2 % à 15 % en poids par rapport au poids de l'ensemble polymère acrylique/composé à groupements ammonium quaternaire.

Les composés à groupements ammonium quaternaire, qui sont mis en oeuvre ou qui sont à l'origine de polymères à groupements ammonium quaternaire eux-mêmes mis en oeuvre, répondent à la formule générale suivante (I) :



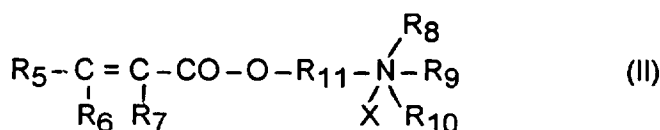
dans laquelle :

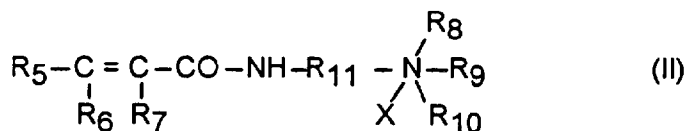
- R₁ représente un radical acyloxyalkyle comprenant un groupement acyle saturé ou comportant une double liaison éthylénique carbone-carbone, un radical alcoxyalkyle, un radical aryloxyalkyle, un radical alkylaryloxyalkyle, un radical alcényloxyalkyle, un radical alcénylaryloxyalkyle,
- R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical polyoxyéthylène -(CH₂-CH₂-O)_n-H ou -(CH₂-CH₂-O)_n-CH₃ avec n représentant un nombre de 1 à 12,
- X représente un anion choisi dans le groupe comprenant les halogénures, en particulier le chlorure, le sulfate, le sulfonate, les alkylsulfonates tels que méthyl-sulfonate, les arylsulfonates, les arylalkylsulfonates, le carbonate, les alkyl-carbonates tels que méthyl-carbonate, le nitrate, le phosphate, les alkyl-phosphates ou des mélanges de ces anions.

Selon que le radical R₁ comprend une double liaison éthylénique ou non, le composé à groupements ammonium quaternaire de formule (I) sera copolymérisable avec le polymère acrylique ou sera utilisé en mélange avec ledit polymère acrylique.

Parmi les composés de formule (I), non polymérisables, on peut citer le nitrate de stéaramidopropyl diméthyl β -hydroxyéthyl ammonium.

Parmi les composés de formule (I) polymérisables, on peut mentionner plus particulièrement les monomères de formules générales (II) ou (III) :





dans lesquelles :

- R_5 , R_6 et R_7 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle,
- R_8 , R_9 et R_{10} , identique ou différents, représentent un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical polyoxyéthylène $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$ ou $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{CH}_3$ avec m représentant un nombre de 1 à 8,
- R_{11} représente un radical divalent tel que polyéthylène ou hydroxyalkylène ayant 1 à 8 atomes de carbone,
- X représente un anion choisi dans le groupe comprenant les halogénures, en particulier le chlorure, le sulfate, le sulfonate, les alkylsulfonates tels que méthyl-sulfonate, les arylsulfonates, les arylalkylsulfonates, le carbonate, les alkyl-carbonates tels que méthyl-carbonate, le nitrate, le phosphate, les alkyl-phosphates ou des mélanges de ces anions.

Lorsque l'on utilise un composé à groupements ammonium quaternaire, le polymère acrylique ne comporte pas de fonction acide carboxylique libre.

L'antistatisme est évalué à partir de la mesure d'un temps de demi-décharge. La surface du film est chargée avec un traitement corona à un potentiel de 500 V. Le dispositif de charge corona est arrêté et on observe la décroissance du potentiel de surface. La mesure relève le temps pour atteindre un potentiel de surface de 250 V. Plus le temps est court, plus le film est antistatique. On considère généralement qu'un niveau d'antistatisme satisfaisant est atteint dès lors que ce temps de demi-décharge est inférieur ou égal à 20 secondes et de préférence inférieur ou égal à 10 secondes.

L'épaisseur du revêtement primaire (P) est de préférence égale ou inférieure à 0,2 μm .

Il est en général préférable qu'il n'y ait pas de particules de charges dans la couche épaisse (A) et que lesdites charges soient présentes dans les couches minces (B), afin que les films supports aient une transparence aussi élevée que possible, c'est-à-dire une turbidité (ou haze) inférieure ou égale à 7 %.

La nature des charges présente dans la couche (B) n'est pas critique et on peut faire appel aux charges utilisées habituellement pour communiquer aux films polyester une rugosité suffisante pour leur assurer une bonne machinabilité. On fait appel de préférence à des charges minérales tels que les oxydes et les sels des éléments des groupes II, III et IV de la classification périodique. A titre illustratif, on peut citer des sels métalliques tels que le carbonate de calcium ou le sulfate de barium; des oxydes tels que la silice, l'alumine, la zircone, les mélanges d'oxydes, des silicates ou des aluminosilicates. Ces charges peuvent avoir subi un traitement destiné à limiter ou à empêcher l'agglomération des particules qui les composent et/ou à limiter ou à empêcher la décohésion à l'interface polyester/particule.

La concentration en particules est choisie de façon à assurer au film support à la fois une turbidité inférieure ou égale à 7 % et une rugosité suffisante (R_z inférieur ou égal à 0,6 μm). En général, la concentration et la granulométrie des charges sont choisies en fonction de l'épaisseur de la couche (B) et du point de fusion du (ou des) polymère(s) la constituant et peuvent être déterminées par l'homme de métier pour conférer aux éléments la transparence et la rugosité désirées. On peut tout particulièrement se référer à l'enseignement du brevet EP-A-0 260 258 qui décrit des films pouvant très bien convenir comme support polyester transparent des éléments transparents pour photocopie électrostatique de l'invention.

Il est particulièrement avantageux de faire appel à des charges ayant une distribution des diamètres de particules relativement étroite, c'est-à-dire à des charges monodisperses.

La forme des particules des charges introduites dans la (ou les) couche(s) (B) n'est pas critique et on peut faire appel à des charges de formes diverses, sphériques ou non.

Lorsqu'une couche (B) est mise en place sur chacune des faces de la couche (A), les deux couches (B) peuvent se distinguer l'une de l'autre par leur épaisseur, la nature, la concentration ou le diamètre de particule de la charge. Pour des raisons évidentes de simplicité, les deux couches (B) sont de préférence identiques.

Bien que le film polyester composite support puisse être obtenu par tous les procédés connus pour l'obtention des films composites, on fait appel de préférence à des films composites obtenus par coextrusion qui présentent une excellente cohésion à l'interface de la couche (A) et de la (des) couche(s) (B).

A cet effet, on extrude à l'aide d'une première extrudeuse un flux (A) de polyester cristallisable et, simultanément, à l'aide d'une deuxième extrudeuse un flux du polyester (B) destiné à former la (ou les) couche(s) (B). Les deux extrudeuses sont reliées à une boîte de coextrusion dans laquelle le flux (B) peut être, le cas échéant, divisé en deux flux

(B). Les courants de polymères fondus sont transformés en un film amorphe multicouche par passage dans une filière plate et le film amorphe ainsi obtenu est soumis aux opérations usuelles de filmature : trempe, étirage, thermofixation et bobinage.

Les conditions de filmature sont celles mises en oeuvre habituellement industriellement pour l'obtention de films polyesters semi-cristallins orientés. Au sortir de la filière, le film composite amorphe est refroidi à une température comprise entre 10°C et 45°C sur un tambour de coulée.

Les conditions d'étirage du film composite extrudé sont celles habituellement mises en oeuvre dans la fabrication des films polyester semi-cristallins. Ainsi, on peut procéder à un mono-étirage ou un bi-étirage effectué successivement ou simultanément dans deux directions en général orthogonales ou encore par séquences d'au moins 3 étirages où la direction d'étirage est changée à chaque séquence. Par ailleurs, chaque étirage mono-directionnel peut lui-même être effectué en plusieurs étapes. On pourra ainsi associer des séquences d'étirage comme par exemple deux traitements successifs de bi-étirage, chaque étirage pouvant être effectué en plusieurs phases.

De préférence, le film composite est soumis à un bi-étirage dans deux directions perpendiculaires. On peut, par exemple, procéder d'abord à un étirage dans la direction de déplacement du film (étirage longitudinal), puis à un étirage selon une direction perpendiculaire (étirage transversal) ou inversement. En général, l'étirage longitudinal est effectué à un taux de 3 à 5 (c'est-à-dire que la longueur du film étiré représente de 3 à 5 fois la longueur du film amorphe) et à une température de 80 à 135°C et l'étirage transversal est effectué avec un taux de 3 à 5 à une température de 90 à 135°C et de préférence entre 100 et 125°C.

Après étirage, le film composite est soumis à un traitement thermique à une température comprise entre 160 et 240°C.

L'étirage peut également être effectué de manière simultanée, c'est-à-dire à la fois dans le sens longitudinal et dans le sens transversal, par exemple avec un taux d'étirage de 3 à 5 et à une température de 80 à 120°C.

Le débit des extrudeuses dépend des épaisseurs désirées pour les couches (A) et (B) après étirage.

L'épaisseur e_A de la couche (A) peut varier dans de larges limites ; en général, elle est comprise entre environ 50 μm et environ 150 μm . Bien que l'épaisseur e_B de la couche (B) ne soit pas critique, elle doit être choisie de façon à ce que le film-support conserve une excellente transparence et en particulier une turbidité inférieure égale à 5 % et de préférence inférieure ou égale à 4 %. L'épaisseur permettant d'atteindre cet objectif dépend, dans une certaine mesure, de la concentration et de la dimension des particules de la charge présente dans la couche (B) ; d'une manière générale, il est préférable que l'épaisseur de la couche (B) soit égale ou inférieure à 3 μm . De préférence, e_B est comprise entre 0,5 μm et 1,5 μm .

En raison des températures auxquelles sont soumis les éléments transparents au cours des opérations de photocopie électrostatique, le support polyester doit présenter une excellente stabilité dimensionnelle à 150°C. Plus spécifiquement, le support doit présenter un taux de retrait à 150°C dans les deux directions d'étirage, inférieur ou égal à 1 % et de préférence inférieur ou égal à 0,7 %. Cet objectif est atteint en soumettant le film bi-étiré et thermofixé à un traitement de relaxation dans le sens transversal et dans le sens longitudinal selon les modalités usuelles bien connues de l'homme de l'art. De préférence, les taux de retrait dans le sens longitudinal et dans le sens transversal sont choisis de façon à ce qu'ils ne présentent pas une différence de valeur trop importante, de façon à éviter la formation de microondulations des éléments transparents après leur passage dans les machines de photocopie. Il est préférable que la différence des valeurs de retrait dans les deux sens soit inférieure ou égale à 0,3 %.

Dans les éléments transparents pour photocopie électrostatique selon l'invention, le support polyester composite (S) présente, de préférence, une turbidité inférieure ou égale à 7 %, un taux de retrait dans les directions longitudinale et transversale d'étirement à 150°C inférieur ou égal à 1 % et une rugosité totale R_z inférieure ou égale à 0,6 μm .

Le dépôt du revêtement (P) sur le film polyester composite peut être réalisé par les différentes techniques connues de l'homme du métier. Ainsi, une dispersion ou une solution aqueuse du polymère acrylique choisi peut être déposée par gravité à partir d'une couleuse à fente, ou par passage du film dans l'émulsion ou la solution ou encore au moyen de rouleaux de transfert. L'épaisseur de la couche est contrôlée par tout moyen approprié. Le dépôt du revêtement peut avoir lieu soit avant tout étirage du film (enduction en ligne), soit après étirage avant ou après thermofixation (enduction en reprise). On préfère toutefois procéder à l'enduction du film polyester avant l'étirage ou entre deux étirages.

De préférence on mettra en oeuvre un latex du polymère acrylique, préparé par polymérisation en émulsion, en microémulsion ou, le cas échéant, par polymérisation en milieu organique. Ces techniques familières à l'homme du métier ne seront pas rappelées ici.

Donc les polymères acryliques, utilisés dans le cadre de la présente invention, sont mis en oeuvre de préférence sous forme de dispersions stables, ou latex, dans l'eau ou un milieu hydro-organique. Lorsque le polymère ne comporte pas de groupe hydrophyle permettant d'obtenir aisément un latex, on peut lui associer un ou plusieurs tensioactifs ioniques ou non-ioniques, tels que ceux utilisés habituellement pour l'obtention de dispersions aqueuses et bien connus de l'homme du métier. Pour l'obtention des particules, la teneur en polymère des latex n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. En général, des latex contenant de 1 à 50 % en poids de polymère conviennent bien ; de préférence, on fait appel à des latex contenant de 5 à 30 % en poids de polymère. La dimension des particules du polymère

constituant le latex est choisie de telle façon que l'épaisseur finale du revêtement (P) n'efface pas la rugosité de la couche chargée (B) sous-jacente ; en général, on fait appel à des latex dont le diamètre des particules de polymère est compris entre environ 0,01 μm et 0,3 μm et de préférence entre 0,05 μm et 0,15 μm .

La quantité de composition aqueuse d'enduction déposée sur le film dépend d'une part de sa teneur en extrait sec et, d'autre part, de l'épaisseur désirée pour le revêtement du film fini, c'est-à-dire après étirage et thermofixation lorsque l'enduction a lieu en ligne. Cette quantité dépend également du moment de l'enduction ; on doit évidemment tenir compte de la variation d'épaisseur du revêtement avant et après étirage, lorsque l'enduction est réalisée avant étirage.

Après enduction, le film polyester est traité à chaud pour éliminer l'eau contenue dans le revêtement et, le cas échéant, pour provoquer la réticulation du polymère. Dans le cas de l'enduction en ligne, il n'est en général pas nécessaire de procéder à un traitement thermique ; le séchage et éventuellement la réticulation sont réalisés au cours de l'étirage et de la thermofixation. On ne sortirait cependant pas du cadre de la présente invention en procédant, dans ce cas, préalablement à l'étirage et à la thermofixation, à un traitement thermique suffisant pour provoquer le séchage de la couche enduite.

L'épaisseur eP de la couche de revêtement (P) est telle qu'elle n'efface pas la rugosité de la couche chargée (B) sous-jacente. Le recours à l'enduction en ligne et le choix du polymère acrylique permettent d'atteindre cet objectif, sans pour autant nuire à l'adhésion du toner. En général, eP est comprise entre 0,02 et 0,2 μm et de préférence entre 0,02 et 0,15 μm .

Le recours à un support (S) constitué par une couche non chargée épaisse (A) et au moins une couche mince (B) contenant de préférence une charge, permet d'accéder aisément, après dépôt de la couche d'adhésion (P) à des éléments transparents pour photocopie électrostatique qui présentent l'ensemble des propriétés de transparence, de machinabilité et d'adhésion au toner requis. Il n'est, enfin, pas nécessaire de multiplier le dépôt des couches d'adhésion sur le support (S), par exemple primaire d'adhésion puis couche réceptrice du toner, et d'introduire dans cette dernière des charges qui peuvent être l'objet d'une abrasion au cours de l'utilisation des transparents. Par ailleurs, le recours à un support composite (S) coextrudé permet de réaliser sans difficulté un bon compromis entre la transparence et la machinabilité.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 853 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g

La solution est portée à 80°C.

On ajoute 1,05 g de persulfate d'ammonium dissous dans 18,95 g d'eau.

On introduit alors en continu :

a) pendant 7 h le mélange suivant :

- acrylate d'éthyle 175,5 g
- méthacrylate de méthyle 117,9 g
- acide méthacrylique 4,5 g
- diméthacrylate d'éthylèneglycol 2,1 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- persulfate d'ammonium 0,84 g
- bicarbonate de sodium 1,23 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g
- eau 46,4 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 80°C, puis est refroidi.

On obtient un latex A à 25 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 20°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 17 millimoles pour 100 g de polymère.

Exemple 2

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- 5 - eau 730 g
- émulsifiant à fonction amine quaternisée par des groupes hydroxyéthyle (Ethoquad C12®) 1,5 g
- acrylate d'éthyle 13,8 g
- méthacrylate de méthyle 10,2 g

10 La solution est portée à 75°C.

On ajoute 0,30 g d'initiateur hydrosoluble de type composé diazoïque à groupe ammonium quaternaire (V50) dissous dans 9,7 g d'eau.

On introduit alors en continu :

15 a) pendant 7 h les mélanges suivants :

- acrylate d'éthyle 124,2 g
- méthacrylate de méthyle 91,8 g

20 et

- chlorure d'acryloxyéthyl triméthyl ammonium 75 g
- eau 45 g

25 b) pendant 8 h la solution suivante :

- initiateur V50 3,6 g
- émulsifiant Ethoquad C12® 1,5 g
- eau 50 g

30

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 75°C, puis est refroidi. On obtient un latex B à 26 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 21°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 0 millimole pour 100 g de polymère.

35 Exemple 3

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 760 g
- 40 - émulsifiant Ethoquad C12® 1,5 g

La solution est portée à 60°C.

On ajoute 0,30 g d'initiateur V50 dissous dans 9,7 g d'eau.

On introduit alors en continu :

45

a) pendant 7 h le mélange suivant :

- acrylate d'éthyle 172,8 g
- méthacrylate de méthyle 127,2 g

50

b) pendant 8 h la solution suivante :

- initiateur V50 3,6 g
- émulsifiant Ethoquad C12® 1,5 g
- 55 - eau 50 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 60°C, puis est refroidi.

On obtient un latex C à 27 % d'extrait sec.

EP 0 704 766 A1

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 20°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 0 millimole pour 100 g de polymère.

A partir de ce latex, on prépare deux mélanges contenant respectivement 1,6 % (C1) et 3,6 % (C2) en poids de nitrate de stéaramidopropyl diméthyl β -hydroxyéthyl ammonium par rapport au poids total du latex (pour avoir après dilution à 17 % d'extrait sec total respectivement 1 % et 2 % du composé à ammonium quaternaire).

Exemple 4

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 730 g
- émulsifiant Ethoquad C12® 1,5 g
- acrylate d'éthyle 16,5 g
- méthacrylate de méthyle 12 g

La solution est portée à 75°C.

On ajoute 0,30 g d'initiateur hydrosoluble V50 dissous dans 9,7 g d'eau.

On introduit alors en continu :

a) pendant 7 h les mélanges suivants :

- acrylate d'éthyle 148,5 g
- méthacrylate de méthyle 108 g

et

- chlorure d'acryloxyéthyl triméthyl ammonium 19 g
- eau 30 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- initiateur V50 3 g
- émulsifiant Ethoquad C12® 1,5 g
- eau 50 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 75°C, puis est refroidi.

On obtient un latex D à 27 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 23°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 0 millimole pour 100 g de polymère.

Exemple 5

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 665 g
- émulsifiant Ethoquad C12® 1,5 g
- acrylate d'éthyle 10,5 g
- méthacrylate de méthyle 7,5 g

La solution est portée à 75°C.

On ajoute 0,30 g d'initiateur hydrosoluble V50 dissous dans 9,7 g d'eau.

On introduit alors en continu :

a) pendant 7 h les mélanges suivants :

- acrylate d'éthyle 94,5g
- méthacrylate de méthyle 67,5 g

et

- chlorure d'acryloxyéthyl triméthyl ammonium 150 g
- eau 60 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- initiateur V50 3,6 g
- émulsifiant Ethoquad C12® 1,5 g
- eau 50 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 75°C, puis est refroidi.

On obtient un latex E à 27 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 17°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 0 millimole pour 100 g de polymère.

Essai comparatif 1

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 848,5 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g

La solution est portée à 80°C.

On ajoute 1,05 g de persulfate d'ammonium dissous dans 18,95 g d'eau.

On introduit alors en continu :

a) pendant 7 h le mélange suivant :

- acrylate d'éthyle 162 g
- méthacrylate de méthyle 99 g
- acide méthacrylique 39 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- persulfate d'ammonium 0,84 g
- bicarbonate de sodium 1,23 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g
- eau 46,4 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 80°C, puis est refroidi.

On obtient un latex I à 25 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 33°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 150 millimoles pour 100 g de polymère.

Essai comparatif 2

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 751 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g
- polyester hydrodispersable 93 g

Le polyester hydrodispersable utilisé est un copolyester à motifs dérivant de l'acide téréphtalique, de l'acide isophtalique, de l'acide isophtalique-5-sulfonate de Na et de l'éthylène glycol, commercialisé sous la marque Gérol PS20.

La solution est portée à 80°C.

On ajoute 0,72 g de persulfate d'ammonium dissous dans 19,28 g d'eau.

On introduit alors en continu :

EP 0 704 766 A1

a) pendant 7 h le mélange suivant :

- acrylate d'éthyle 58,5
- méthacrylate de méthyle 120 g
- 5 - acide méthacrylique 26,4 g
- diméthacrylate d'éthylèneglycol 2,1 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- 10 - persulfate d'ammonium 0,58 g
- bicarbonate de sodium 0,85 g
- laurylsulfate de sodium 1,05 g
- eau 47,52 g

15 Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 80°C, puis est refroidi.

On obtient un latex J à 27 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 30°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 102 millimoles pour 100 g de polymère.

20 Essai comparatif 3

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 848,5 g
- 25 - laurylsulfate de sodium 1,5 g

La solution est portée à 80°C.

On ajoute 1,05 g de persulfate d'ammonium dissous dans 18,95 g d'eau.

On introduit alors en continu :

30

a) pendant 7 h le mélange suivant :

- acrylate d'éthyle 105,6 g
- méthacrylate de méthyle 181,5 g
- 35 - acide méthacrylique 12,9 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- 40 - persulfate d'ammonium 0,84 g
- bicarbonate de sodium 1,23 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g
- eau 46,4 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 80°C, puis est refroidi.

45 On obtient un latex K à 25 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 56°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 50 millimoles pour 100 g de polymère.

Essai comparatif 4

50

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 848,5 g
- 55 - laurylsulfate de sodium 1,5 g

La solution est portée à 80°C.

On ajoute 1,05 g de persulfate d'ammonium dissous dans 18,95 g d'eau.

On introduit alors en continu :

EP 0 704 766 A1

a) pendant 7 h le mélange suivant :

- acrylate d'éthyle 111 g
- méthacrylate de méthyle 163 g
- acide méthacrylique 26 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- persulfate d'ammonium 0,84 g
- bicarbonate de sodium 1,23 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g
- eau 46,4 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 80°C, puis est refroidi.

On obtient un latex L à 25 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 58°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 100 millimoles pour 100 g de polymère.

Essai comparatif 5

Dans un réacteur de 1,5 litre muni d'un agitateur à ancre, on introduit :

- eau 848,5 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g

La solution est portée à 80°C.

On ajoute 1,05 g de persulfate d'ammonium dissous dans 18,95 g d'eau.

On introduit alors en continu :

a) pendant 7 h le mélange suivant :

- acrylate d'éthyle 85,5 g
- méthacrylate de méthyle 175,8 g
- acide méthacrylique 38,7 g

b) pendant 8 h la solution suivante :

- persulfate d'ammonium 0,84 g
- bicarbonate de sodium 1,23 g
- laurylsulfate de sodium 1,5 g
- eau 46,4 g

Le mélange réactionnel est maintenu 1 h à 80°C, puis est refroidi.

On obtient un latex M à 25 % d'extrait sec.

Le polymère acrylique a une température de transition vitreuse de 61°C et un taux de fonctions carboxyliques libres de 150 millimoles pour 100 g de polymère.

Exemples 6 à 11 et essais comparatifs 6 à 10.

Préparation d'éléments transparents pour photocopie.

Le film support des exemples qui suivent est un film en polytéréphtalate d'éthylèneglycol (PET) biétiré, ayant une épaisseur totale de 100 µm, composé d'une couche centrale A de 98,4 µm de film PET non chargé et sur chacune des faces de la couche A d'une couche de 0,8 µm de PET comportant 0,3000 % d'une charge minérale de diamètre moyen 3,5 µm (Silice de type Sylobloc®), la granulométrie ayant été mesurée avec un granulomètre laser de marque Sympa-thec® et de type Helos.

La préparation s'effectue de la manière suivante. Le film amorphe coextrudé est tout d'abord monoétiré dans le sens longitudinal avec un taux de 3,8, puis enduit sur l'une de ses faces avec un latex tel que préparé dans les exemples

et essais comparatifs décrits précédemment (après dilution pour présenter un extrait sec de 17 % en poids), à raison de 1,4 g/m² (à l'état humide).

L'enduction est séchée, puis le film est étiré dans les sens transversal avec un taux de 3,8. La couche finale de polymère acrylique est de 0,06 µm.

Le film biétiré est thermofixé à 235°C.

Le film ainsi obtenu présente un haze de 4,5, une rugosité totale R_z de 0,45 µm et des retraits à 150°C de 0,6 % dans les directions longitudinale et transversale.

Sur chacun des éléments transparents pour photocopie ainsi obtenus, on mesure l'adhésion toner et le temps de demi-décharge (représentatif de l'antistatisme).

L'adhésion toner est mesurée par photocopie d'une mire à l'aide d'un photocopieur Toshiba® BD 2810. Elle est notée de 0 à 10, à partir de l'évaluation de la quantité de toner arrachée de l'élément transparent, après pliage et grattage :

- 0 correspond au toner totalement arraché (très mauvais)
- 10 correspond au toner pas du tout arraché (excellent)
- des valeurs de 8 à 10 sont considérées comme satisfaisantes.

Le tableau ci-après rassemble les caractéristiques principales des latex utilisés pour l'enduction des films ainsi que les résultats de mesures d'adhésion toner et de temps de demi-charge.

Exemples et Essais comparatifs	Latex utilisé	COCH du latex	Tg °C du latex	Adhésion toner	temps de demi-décharge
Exemple 6	A	17	20	9	>100 s
Exemple 7	B	0	21	9	1,5 s
Exemple 8	C1	0	20	9	15 s
Exemple 9	C2	0	20	9	4 s
Exemple 10	D	0	23	9	>100 s
Exemple 11	E	0	17	9	<1 s
Essai 6	I	150	33	3	>100 s
Essai 7	J	102	30	4	>100 s
Essai 8	K	50	56	7	>100 s
Essai 9	L	100	58	6	>100 s
Essai 10	M	150	61	3	>100 s

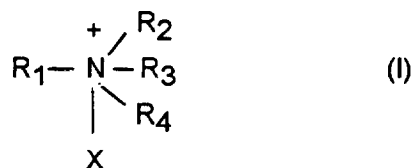
Revendications

1. Eléments transparents pour photocopie électrostatique comprenant un support polyester transparent (S) comportant sur au moins une de ses faces un revêtement primaire (P) d'adhésion du toner au support polyester, caractérisés en ce que le support en polyester (S) est un composite constitué par :

- a) une couche (A) épaisse en polyester semi-cristallin ;
- b) sur au moins une des faces de la couche épaisse (A), une couche mince (B) en polyester identique ou différent de celui constituant la couche (A) et en ce que le revêtement primaire (P) comprend un polymère acrylique ayant une température de transition vitreuse comprise entre 10°C et 50°C, un taux de fonctions carboxyliques libres -COOH inférieur à 50 millimoles pour 100 grammes dudit polymère acrylique et en ce que ledit revêtement primaire (P) a une épaisseur égale ou inférieure à 0,3 µm.

2. Eléments selon la revendication 1, caractérisés en ce que les polyesters constituant les couches (A) et (B) du film support (S) sont préférentiellement des polyesters filmogènes cristallisables choisis parmi les polytéréphtalates et les polynaphtalènedicarboxylates d'alkylènediols, en particulier le polytéréphtalate d'éthylèneglycol ou de butanediol-1,4, et les copolyesters comportant au moins 80 % en moles de motifs téréphtalate ou naphtalène-dicarboxylates d'alkylèneglycols.

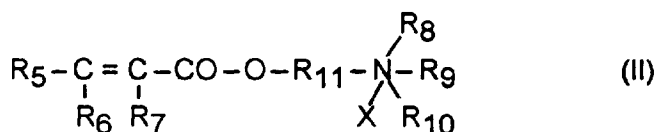
3. Eléments selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que le polymère acrylique comprend des motifs choisis parmi les motifs dérivant de l'acide acrylique, de l'acide méthacrylique, des acrylates d'alkyle, des méthacrylates d'alkyle, de l'acrylonitrile, du méthacrylonitrile, de l'acrylamide, du méthacrylamide, du N-méthylolacrylamide, du N-méthoxyméthacrylamide, du styrène, du butadiène, des esters vinyliques, une partie au moins de ces motifs provenant d'un acrylate d'alkyle et/ou d'un méthacrylate d'alkyle.
4. Eléments selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le polymère acrylique comporte au moins des motifs dérivant d'acrylates d'alkyle choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, les acrylates de propyle et les acrylates de butyle et/ou des motifs dérivant de méthacrylates d'alkyle choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, les méthacrylates de propyle et les méthacrylates de butyle et de préférence comporte des motifs dérivant de l'acrylate de méthyle et/ou d'éthyle et de méthacrylate de méthyle et/ou d'éthyle.
5. Eléments selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que dans le polymère acrylique, la quantité molaire de fonctions carboxyliques libres COOH, est égale ou inférieure à 30 millimoles pour 100 grammes dudit polymère acrylique.
6. Eléments selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le polymère acrylique a une température de transition vitreuse comprise entre 15°C et 30°C
7. Eléments selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que le polymère acrylique constituant le primaire (P) des éléments pour photocopie comporte jusqu'à 25 % en poids d'un composé (monomère ou polymère) à groupements ammonium quaternaire.
8. Eléments selon la revendication 7, caractérisés en ce que les composés à groupements ammonium quaternaire, qui sont mis en oeuvre ou qui sont à l'origine de polymères à groupements ammonium quaternaire eux-mêmes mis en oeuvre, répondent à la formule générale suivante (I) :

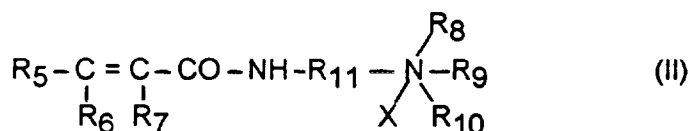


dans laquelle :

- R_1 représente un radical acyloxyalkyle comprenant un groupement acyle saturé ou comportant une double liaison éthylénique carbone-carbone, un radical alcoxyalkyle, un radical aryloxyalkyle, un radical alkylaryloxyalkyle, un radical alcényloxyalkyle, un radical alcénylaryloxyalkyle,
- R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical polyoxyéthylène $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ou $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ avec n représentant un nombre de 1 à 12,
- X représente un anion choisi dans le groupe comprenant les halogénures, en particulier le chlorure, le sulfate, le sulfonate, les alkylsulfonates tels que méthyl-sulfonate, les arylsulfonates, les arylalkylsulfonates, le carbonate, les alkyl-carbonates tels que méthyl-carbonate, le nitrate, le phosphate, les alkyl-phosphates ou des mélanges de ces anions.

9. Eléments selon la revendication 8, caractérisés en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés non polymérisables tels que le nitrate de stéaramidopropyl diméthyl β -hydroxyéthyl ammonium.
10. Eléments selon la revendication 8, caractérisés en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi les monomères polymérisables de formules générales (II) ou (III) :





dans lesquelles :

- R₅, R₆ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical éthyle,
- R₈, R₉ et R₁₀, identique ou différents, représentent un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical polyoxyéthylène -(CH₂-CH₂-O)_m-H ou -(CH₂-CH₂-O)_m-CH₃ avec m représentant un nombre de 1 à 8,
- R₁₁ représente un radical divalent tel que polyéthylène ou hydroxyalkylène ayant 1 à 8 atomes de carbone,
- X représente un anion choisi dans le groupe comprenant les halogénures, en particulier le chlorure, le sulfate, le sulfonate, les alkylsulfonates tels que méthyl-sulfonate, les arylsulfonates, les arylalkylsulfonates, le carbonate, les alkyl-carbonates tels que méthyl-carbonate, le nitrate, le phosphate, les alkyl-phosphates ou des mélanges de ces anions.

11. Eléments selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisés en ce que le composé à groupements ammonium quaternaire représente de 2 % à 15 % en poids par rapport au poids de l'ensemble polymère acrylique/composé à groupements ammonium quaternaire et en ce que le polymère acrylique ne comporte pas de fonction acide carboxylique libre.

12. Eléments selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisés en ce que l'épaisseur eP du revêtement primaire (P) est comprise entre 0,02 μm et 0,2 μm et de préférence entre 0,02 μm et 0,15 μm .

13. Eléments selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisés en ce qu'il n'y a pas de particules de charges dans la couche épaisse (A) et que lesdites charges sont présentes dans les couches minces (B), afin que les films aient une turbidité (ou haze) inférieure ou égale à 7 %.

14. Eléments selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisés en ce que l'épaisseur e_A de la couche (A) est comprise entre 50 μm et 150 μm et en ce que l'épaisseur e_B de la couche (B) est égale ou inférieure à 3 μm et de préférence comprise entre 0,5 μm et 1,5 μm .

15. Eléments selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisés en ce que le support polyester composite (S) présente une turbidité inférieure ou égale à 7 %, un taux de retrait dans les directions longitudinale et transversale d'étirement à 150°C inférieur ou égal à 1 % et une rugosité totale Rz inférieure ou égale à 0,6 µm.

16. Procédé de préparation d'éléments selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le film polyester composite support est obtenu de préférence par un procédé de coextrusion, dans lequel on extrude à l'aide d'une première extrudeuse un flux (A) de polyester cristallisable et, simultanément, à l'aide d'une deuxième extrudeuse un flux du polyester (B) destiné à former la (ou les) couche(s) (B), les deux extrudeuses étant reliées à une boîte de coextrusion dans laquelle le flux (B) peut être, le cas échéant, divisé en deux flux (B), les courants de polymères fondus étant transformés en un film amorphe multicouche par passage dans une filière plate et le film amorphe ainsi obtenu étant soumis aux opérations usuelles de filmature, telles que trempe, étirage, thermofixation et bobinage et en ce que le dépôt d'un revêtement (P) est effectué sur au moins une face du film polyester.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le film composite extrudé amorphe est soumis à un bi-étirage dans deux directions perpendiculaires, d'abord à un étirage longitudinal, puis à un étirage transversal ou inversement, l'étirage longitudinal étant effectué à un taux de 3 à 5 et à une température de 80 à 135°C et l'étirage transversal étant effectué avec un taux de 3 à 5 et à une température de 90 à 135°C et de préférence de 100 à 125°C, le film composite étant soumis après étirage, à un traitement thermique à une température comprise entre 160 et 240°C.

- 18.** Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que le dépôt du revêtement (P) sur le film polyester composite est réalisé par les différentes techniques connues telles que le dépôt d'une dispersion ou d'une solution aqueuse du polymère acrylique, par gravité à partir d'une couleuse à fente ou par passage du film polyester composite dans l'émulsion ou la solution ou encore au moyen de rouleaux de transfert, l'épaisseur de la couche

étant contrôlée par tout moyen approprié et le dépôt du revêtement pouvant avoir lieu soit avant tout étirage du film (enduction en ligne), soit après étirage avant ou après thermofixation (enduction en reprise), et de préférence avant l'étirage ou entre deux étirages.

- 5 **19.** Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une dispersion stable, ou latex, dans l'eau ou un milieu hydro-organique, du polymère acrylique, pour réaliser le dépôt du revêtement (P).
- 10 **20.** Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le latex mis en oeuvre contient de 1 à 50 % en poids de polymère acrylique et de préférence de 5 à 30 % en poids de polymère acrylique.
- 15 **21.** Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que le diamètre des particules du polymère acrylique constituant le latex est compris entre 0,01 μm et 0,3 μm et de préférence entre 0,05 μm et 0,15 μm .

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 42 0257

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 588 724 (3M) * page 4, ligne 40 - ligne 51; revendications 1,2,11,13,17 * ---	1-21	G03G7/00
D,A	EP-A-0 332 183 (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * revendication 1 * ---	1-21	
A	EP-A-0 613 056 (AUTOTYPE INTERNATIONAL LIMITED) * revendications 1,6,17 * ---	1	
A	EP-A-0 240 147 (3M) * page 3, ligne 20 - ligne 53; revendication 1 * ---	1-21	
A	DATABASE WPI Week 1592 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-118626 [15] & JP-A-04 060 644 (DIAFOIL KK) , 26 Février 1992 * abrégé * ---	16-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 442 567 (ARKWRIGHT) * revendication 1 * ---	1	G03G B41M
A	WO-A-91 17486 (EASTMAN KODAK) * page 14, ligne 32 - page 15, ligne 25 * -----	16	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 9 Janvier 1996	Examineur Vogt, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C02)