

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 824 077**

51 Int. Cl.:

B41M 5/42 (2006.01)
B41J 2/32 (2006.01)
B41J 11/00 (2006.01)
A63F 3/06 (2006.01)
B41M 3/00 (2006.01)
B42D 15/02 (2006.01)
B41J 2/475 (2006.01)
B41M 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2014** **PCT/HU2014/000080**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015** **WO15033176**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2014** **E 14809082 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020** **EP 3041684**

54 Título: **Esquema de pintura de recubrimiento removible de capas dispuestas en un portador sensible al calor, impresora térmica y método para la impresión térmica de tal portador**

30 Prioridad:

03.09.2013 HU P1300511

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2021

73 Titular/es:

JKM PRONAT KFT. (33.3%)
Baross u. 99
1047 Budapest, HU;
SZEGEDI TUDOMANYEGYETEM (33.3%) y
LÁNGOS, GYULA (33.3%)

72 Inventor/es:

LÁNGOS, GYULA;
JUHÁSZ, LÁSZLÓ;
JUHÁSZ, PÉTER;
KÓS, PÉTER;
KÓNYA, ZOLTÁN;
KUKOVECZ, ÁKOS y
KOCSÁRDI, JÁNOSNÉ

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 824 077 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Esquema de pintura de recubrimiento removible de capas dispuestas en un portador sensible al calor, impresora térmica y método para la impresión térmica de tal portador

Esta invención se refiere a un portador sensible al calor provisto de una capa sensible al calor para colorear mediante la aplicación de calor y un esquema de pintura de recubrimiento flexográfico acuoso removible de capas dispuestas sobre la capa sensible al calor, y un aparato para la impresión térmica de un portador sensible al calor proporcionado por una capa sensible al calor para ser coloreado aplicando calor y preimpreso por un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico acuoso removible, y un método para impresión térmica de un portador sensible al calor proporcionado por una capa sensible al calor para ser coloreado aplicando calor y preimpreso mediante un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico acuosa removible.

Las impresoras térmicas generalmente imprimen sobre un sustrato proporcionado por una capa sensible al calor que se decolora por efecto del calor, por ejemplo sobre papel, entre otros papeles, para los que la transferencia de calor entre el cabezal de impresión y la capa sensible al calor es proporcionado por un, por ejemplo, esquema de pintura flexográfica acuosa multicapa dispuesta sobre la lámina de papel en varias capas, que al mismo tiempo hace que la impresión terminada sea invisible para personas no autorizadas, es decir, su alcance.

Cuanto más grueso y complejo es el esquema de pintura dispuesto en la capa sensible al calor, más debilitada es su conductividad térmica, aunque originalmente débil. Sin embargo, para desarrollar una impresión elemental, por ejemplo, un punto, de calidad adecuada, es necesaria una potencia de calor adecuada y concentrada para alcanzar la superficie de la capa sensible al calor dispuesta entre el sustrato y la capa de pintura. Se puede lograr un rendimiento térmico adecuado para imponer sobre la capa sensible al calor, por ejemplo, sin embargo, al aumentar la potencia de calentamiento del cabezal de impresión, esta solución tiene la desventaja de que, por un lado, aumenta el consumo de energía térmica de la impresora térmica, lo que aumenta el coste de impresión, reduce su eficiencia, y por otro lado el aumento de la intensidad de la radiación térmica emitida por el cabezal térmico aumenta la difusividad, lo que es claramente perjudicial tanto para las líneas de contorno de la impresión como para el grado de decoloración o gradación. Por lo tanto, esta solución no debe utilizarse en un sistema informático de este tipo donde la impresión no se puede ajustar individualmente y un proceso de impresión estático o autoajutable es un requisito básico.

Dado que existe una correlación entre el contenido de humedad y la conductividad térmica del esquema de la capa de recubrimiento superior que cubre la capa termosensible aplicada sobre el portador o sustrato, por ejemplo papel, otra forma de lograr un efecto de calentamiento adecuado impuesto sobre la capa sensible al calor es que el ajuste del contenido de humedad colectiva del esquema de capas que cubre la capa termosensible aplicada sobre el portador o sustrato, por ejemplo, el papel y el papel mismo, de tal manera que el contenido de humedad colectiva del papel y el esquema de capas que cubre la capa termosensible aplicada en el papel debe ser óptimo para la formación de la impresión.

El documento publicado US 5,552,818 divulga un método para realizar una impresión por calor sobre un sustrato sensible al calor por medio de radiación de calor dirigida al sustrato, en el que el contenido de humedad del sustrato se regula durante la impresión. Este control es llevado a cabo mediante una radiación de calor local menos intensa que el calor de impresión, que hace que una porción del contenido de humedad del sustrato se evapore, de modo que se puede reducir el contenido de humedad y por lo tanto también la conductividad térmica del sustrato sensible al calor en la medida deseada, es decir, en un valor óptimo. En una realización preferida, el contenido de humedad del entorno inmediato también se tiene en cuenta durante el tratamiento de calor.

El principal inconveniente de esta solución es que es adecuada solo para reducir el contenido de humedad del esquema de capa de pintura-portador sensible al calor, por lo que un contenido de humedad de preimpresión del esquema de capa de pintura-portador sensible al calor debe exceder un valor correspondiente a conductividad de calor óptima, que debe establecerse mediante la prehumidificación del esquema. Una desventaja adicional es que la intensidad de radiación tanto de la radiación de calor de impresión como de la radiación de calor que tiene una intensidad más baja aplicada para controlar el contenido de humedad es relativamente alta, de lo contrario, el esquema de capa de tinta y sustrato sensible al calor no se vería afectado por la radiación efectiva, dado que la conductividad térmica del sistema de pintura, generalmente pintura flexográfica a base de agua, aplicada sobre el sustrato sensible al calor es débil, en realidad es aislante. Sin embargo, al aumentar la energía de radiación, puede producirse una deformación térmica del sistema de capas de tinta de modo que la energía de la radiación no supere un cierto valor umbral que es característico del sistema de capas de pintura.

Al mismo tiempo, aumentar la conductividad de calor del esquema de capas de tinta aplicado sobre el sustrato sensible al calor, mientras se reduce la intensidad de radiación requerida, generaría ahorros de energía y una mejora en la calidad de impresión al evitar la deformación térmica del sistema de capas de pintura.

El documento de publicación internacional WO2007032900 (A2) divulga un medio laminado multicapa sobre el que se puede aplicar información en forma legible por máquina o humana sobre una superficie frontal visible mediante la

salida de uno o más láseres u otra fuente de luz de alta intensidad. El medio tiene tres capas que incluyen un sustrato, una capa termocrómica y una capa absorbente de luz. La capa absorbente de luz está adaptada para absorber la luz de la fuente de luz y convertir la luz absorbida en calor. El calor se conduce inmediatamente a porciones seleccionadas de la capa termocrómica que está en contacto térmico con la capa absorbente de luz, lo que hace que porciones de la capa termocrómica cambien de apariencia visual, tal como el color, para crear la marca deseada. El medio incluye de manera óptima materiales de oscurecimiento para reducir la visibilidad de la capa absorbente de luz a simple vista. La capa absorbente de luz es preferiblemente un absorbente de bajo coste, tal como el negro de carbón.

El documento de patente publicado US2012149561 (A1) divulga una construcción imprimible térmicamente de múltiples pliegues que incluye un medio de impresión térmica intercalado entre dos sustratos opacos que se unen temporalmente entre sí para evitar que la información impresa térmicamente a través de uno de los sustratos se vea hasta que los sustratos están separados. El medio de impresión térmica, los sustratos opacos y los medios para unir los sustratos pueden adoptar diversas formas para lograr objetos particulares.

Como el material de base de resina de acrilato de los sistemas de pintura a base de agua tiene una muy buena propiedad de aislamiento de calor, es deseable, mientras se imprime la superficie sensible al calor del papel térmico, para minimizar la pérdida de calor a través de la capa impresa con tinta de recubrimiento. Este requisito es fundamental para los portadores encapados cubiertos, en donde el grosor combinado de las capas de pintura impresas en la capa sensible al calor del portador, por ejemplo, papel - antes de la impresión térmica puede ser incluso de 5-8 μm a diferencia de los tradicionales 1-3 μm de grosor de una capa de pintura. Este es el caso principalmente de los sistemas de pintura raspables multicapa que se utilizan en los boletos de lotería, donde la huella de calor final se cubre con capas de máscara auxiliares y térmicas aplicadas previamente. Sin embargo, un sistema de capa de pintura gruesa tiene que transmitir el calor suficiente para calentar la impresión a pesar de su grosor, para lograr una calidad de impresión adecuada.

El solicitante ha descubierto que se puede lograr una conductividad térmica suficiente de una capa de pintura gruesa aplicando nanotubos de pared simple o múltiple, por ejemplo, nanotubos de carbono en el sistema de pintura. De esta manera, se produce una pérdida de calor de no más del 10 % en el calor transmitido a través de una capa de pintura que tiene un grosor de incluso 5-8 μm en contraste con la capa de pintura de 1-3 μm de grosor aplicada tradicionalmente para impresión flexográfica.

La baja conductividad eléctrica del papel térmico y la pintura a base de resina aumenta significativamente también cuando se mezclan nanotubos de carbono con la pintura. Los principales elementos de transferencia de calor de la pintura de acuerdo con la invención son nanotubos de carbono de paredes múltiples, adecuadamente funcionalizados, que tienen una longitud adecuada e incrustados en resina reticulada. De acuerdo con una correlación experimentada como nueva por el solicitante al probar tintas flexográficas que contienen nanotubos de carbono de paredes múltiples, para una tinta flexográfica que contiene nanotubos de carbono aplicados directamente a un portador sensible al calor, por ejemplo, una lámina de papel proporcionada por una capa sensible al calor: la conductividad eléctrica y, en consecuencia, también la conductividad de calor del sistema que consta de un sustrato sensible al calor y tinta flexográfica que contiene nanotubos de carbono varían según la humedad relativa y la temperatura del aire ambiente. Por lo tanto, es necesario controlar también el contenido de humedad combinado de la capa de tinta que contiene nanotubos de carbono aplicados sobre un sustrato sensible al calor para asegurar su conductividad térmica óptima en el momento de la impresión.

Por lo tanto, el objeto de la invención es proporcionar, por un lado, un esquema de pintura de recubrimiento transmisora de calor que tiene propiedades de transmisión de calor mejoradas y está dispuesto sobre un portador sensible al calor, por ejemplo, en una tira de papel, o lámina o banda provista de una capa sensible al calor que se decolora por el calor, que es removible sin dañar la capa sensible al calor, pero su conductividad de calor y, por lo tanto, la calidad de una impresión que se formará debajo es mucho mejor que la de las capas de tinta de recubrimiento superior removible pertenecientes al estado de la técnica. Por otro lado, un objeto adicional es proporcionar una impresora térmica y un proceso de impresión térmica, mediante el cual la conductividad térmica de un sistema de tinta de recubrimiento superior con conductividad térmica mejorada de acuerdo con la presente invención se puede optimizar directamente durante la impresión sin que el portador recubierto tenga un contenido de humedad previo a la impresión que exceda necesariamente el contenido de humedad óptimo, inmediatamente antes de la impresión. Por lo tanto, el nivel de energía de calor requerido para formar la impresión puede ser menor, lo que da como resultado un consumo de potencia reducido y también se puede evitar la deformación térmica del sistema de capa de recubrimiento superior.

Los objetivos anteriores se logran mediante un portador sensible al calor proporcionado por una capa sensible al calor y un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico removible como se define en la reivindicación 1, un aparato para impresión térmica como se define en la presente reivindicación 5 y un método para impresión térmica como se define en la presente reivindicación 10.

La invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos adjuntos. En los dibujos:

La figura 1 muestra la estructura de un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico - o flexo - acuoso removible con conductividad térmica mejorada, de acuerdo con la invención, en

La figura 2 se muestra el cambio de conductividad eléctrica combinada del esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico que contienen nanotubos de carbono de acuerdo con la invención y un papel térmico en función de la humedad relativa, en

La figura 3 se muestra el cambio de conductividad de calor combinada del esquema de pintura de recubrimiento flexográfico de capas que contienen nanotubos de carbono de acuerdo con la invención y un papel térmico en función de la humedad relativa del ambiente, en

La figura 4, la variación del ennegrecimiento óptico (gradación o densidad) del papel térmico proporcionado por el esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico que contienen nanotubos de carbono y la capa de recubrimiento superior convencional, respectivamente, se muestra como una función del esquema de grosor de capa, en

La figura 5 se muestra el ennegrecimiento (gradación o densidad) del papel térmico proporcionado por el esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico que contienen nanotubos de carbono en función de la energía impartida, donde se puede observar que el área delimitada por el límite de deformación térmica del esquema de capas de pintura de recubrimiento y por el nivel de lectura óptica segura es bastante estrecho (0.2 mJ/mm^2),

La figura 6 muestra un campo de medición dispuesto en el portador según sea necesario, en el que un elemento de medición de vacío soporta las mediciones, en

La figura 7 se muestra la conductividad térmica de una muestra de papel térmico proporcionada por el esquema de pintura de recubrimiento flexográfico de capas que contienen nanotubos de carbono y colocadas en un ambiente de $25^\circ\text{C}/85\%$ de humedad relativa extraída del desecador como función del tiempo,

La figura 8 es una representación esquemática de la impresora térmica de acuerdo con la invención,

La figura 9 muestra la configuración del elemento de medición, y

La figura 10 muestra las señales de las fotocélulas formados en la parte posterior del portador de acuerdo con la posición del campo de medición.

En la figura 1 se muestra la estructura de un esquema de pintura de recubrimiento flexográfico -o flexo- acuoso de capas con conductividad térmica adecuada de acuerdo con la invención. En aras de la claridad, esta figura también representa un cabezal 6 de impresión de un dispositivo 10 de impresora térmica de acuerdo con la invención, que se describirá más adelante en detalle. Como se muestra en la figura 1, sobre un portador 1 de un papel H térmico, por ejemplo una lámina o cinta de papel, etc., se dispone una capa 2 sensible al calor que se decolora por el calor, y conocida per se en la técnica. También se puede mostrar en la figura, que una capa 3 o recubrimiento de laca, que comprende un 70 % de oligómero de acrilato, un 22 % de monómero de acrilato, una mezcla de fotoiniciador de 5 % y aditivos de silicona de 3 % hechos mezclando con simple agitación lenta está dispuesto en la capa 2 sensible al calor. Sobre el recubrimiento de laca 3 se coloca una capa 4 de separación, que es una mezcla de pasta de hollín al 20 % con 35 % de hollín, emulsiones acrilato acuosas al 25 %, caolín calcinado al 6 %, agente antiespumante al 1 % y mejorador de la extensión, 3 % de modificador reológico y 45 % de agua, que se obtiene dispersando estos constituyentes en un dispositivo de dispersión a 1000 revoluciones/minuto durante 30 minutos con el fin de lograr un estado coloidal adecuado.

La capa 2 sensible al calor se decolorará por el efecto de la radiación térmica de un cabezal 6 de impresión térmica para formar un cambio 7 visible de valor apropiado de densidad, es decir, se oscurecerá en el rango de radiación del calor que penetra en la capa 2. Si el cambio 7 visible debe ocultarse temporalmente, como es un requisito en el caso de los boletos de lotería raspables, se debe colocar un recubrimiento de acabado que tenga una conductividad térmica adecuada, preferiblemente impresa, en la parte superior de la capa 2 sensible al calor, que hace que el cambio 7 de otro modo visible sea invisible para personas no autorizadas. Sin embargo, debido a la estructura de superficie cerrada de la capa 2 sensible al calor del portador 1, es difícil de imprimir. Incluso si se puede imprimir con una tinta determinada, la impresión normalmente no se puede quitar sin dañar la capa 2 sensible al calor. Un requisito complejo de tener capacidad de impresión y eliminación, por ejemplo, mediante raspado al mismo tiempo, requiere que se apliquen varias capas de pintura, pero las capas de pintura no deben formar una unión superficial fuerte entre sí. Sin embargo, cuanto mayor sea el número de capas de pintura, menor será la conductividad térmica del esquema de capas, lo que afecta negativamente a la legibilidad segura de la impresión térmica.

Por lo tanto, para mejorar la conductividad térmica del esquema de pintura, el solicitante ha desarrollado una tinta flexográfica de solvente polar a base de agua térmicamente conductora de acuerdo con la invención para papeles H térmicos, que se puede raspar sin dañar la impresión térmica, y en la que se aplica un sistema de canales que mejora la conductividad de calor mediante el uso de nanotubos de carbono de paredes múltiples.

Tanto los nanotubos de carbono de pared simple como los de pared múltiple son extraordinariamente buenos conductores de calor, su coeficiente de conductividad térmica cae en un rango de cientos a miles de W/mK dependiendo del grado de pureza y el número de sus defectos. Este valor es mayor en varios órdenes de magnitud que la conductividad de calor de las resinas poliméricas que forman la materia prima para las pinturas, que típicamente está dentro del rango de 1 W/(mK). Actualmente, la producción a gran escala (cientos de toneladas/año) de nanotubos de carbono de pared simple no se está ejecutando en ningún lugar del mundo, por lo que para mejorar las propiedades térmicas se utilizan nanotubos de carbono de pared múltiple de acuerdo con la presente invención.

Dado que el grosor de un sistema multicapa de tinta raspable es generalmente de 2 a 8 μm , la longitud de los nanotubos de carbono utilizados puede estar entre 120 nm y 500 μm , dependiendo del método de producción y postratamiento. Los tubos demasiado cortos no forman un sistema de conductos térmicos continuos en la matriz de tinta, pero los demasiado largos están orientados en cualquier caso en el plano de la impresión y por lo tanto no son adecuados para conducir el calor a través de las capas. Hemos determinado experimentalmente la longitud óptima de los nanotubos en la tinta flexográfica, cuyo óptimo se sitúa entre 4 y 20 μm .

Los nanotubos de carbono son materiales esencialmente hidrófobos, pero las pinturas son de tipo polar (a base de agua o etanol) y, por lo tanto, los nanotubos que tienen una longitud incluso adecuada no se pueden dispersar adecuadamente en una pintura sin alguna modificación química. En este sentido, se han formado grupos hidroxilo, carbonilo y carboxi mediante funcionalización oxidativa en los nanotubos. Hemos comprobado muchas formas de funcionalización y se ha encontrado que el siguiente procedimiento es óptimo:

- proporcionar 5 g de nanotubos de carbono en 500 cm³ de solución de HNO₃ al 65 % de concentración,
- la mezcla se hirvió a reflujo a 300°C durante 6 horas,
- el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente en 12 horas en estado sin filtrar,
- lavar a pH neutro con agua destilada,
- secar en una caja de secado al aire a 80°C durante 4 horas.

Con respecto al uso en una capa 5 de pintura de recubrimiento superior, es un paso crítico triturar el material en un mortero cada 30 minutos durante el secado. Si no se realiza este paso, el material resultante no se puede dispersar lo suficiente en la tinta flexográfica. Los experimentos de laboratorio han demostrado que una pintura con un contenido de nanotubos del 2 al 5 % no se puede imprimir directamente debido a su viscosidad muy alta, por lo que el nanotubo no es directamente aplicable para hacer una pintura de impresión. Por lo tanto, se preparó una pasta de nanotubos que contenía un 5 % de nanotubos. Las mediciones realizadas por impresiones de prueba a escala industrial y de laboratorio demostraron que el contenido de nanotubos imparte una conductividad térmica y eléctrica excepcionalmente buena a la pintura. En cuanto a la compatibilidad de tamaño, como se mencionó anteriormente, la aplicación de nanotubos que tienen un tamaño de aproximadamente. Es ventajoso 4-20 μm , a partir de los cuales se puede preparar una pasta que contiene un 5 % de nanotubos mediante un molino de perlas, y luego se puede mezclar en un sistema de pintura acuosa de tipo polar. De acuerdo con nuestros análisis, los nanotubos en la estructura interna de la matriz de tinta están ubicados perpendicularmente al plano del portador 1, por ejemplo, lámina de papel, debido a las fuerzas que se imparten a la matriz durante la impresión, engranan en cierta medida la película de pintura y sobresale de la parte superior de la capa 5 de pintura para aceptar la energía de calor a transportar.

La preparación de la pasta de nanotubos de carbono se realiza de la siguiente manera: mezcla de nanotubos de carbono hidrofílicos de paredes múltiples al 5 % de 4-20 μm de largo, con emulsión acrílica acuosa al 20 % y un mejorador de extensión antiespumante al 2 %, un agente de ajuste de pH al 0,3 % 0,2 % de agente biocida (antibacteriano y antifúngico), de alcohol isopropílico al 3 % y agua al 69,5 % y molienda en un molino de perlas durante un periodo de una hora a una tasa de 500 revoluciones/minuto con perlas de vidrio de 1 mm de diámetro. La pasta de nanotubos así preparada se utiliza para la preparación de la pintura 5 de recubrimiento superior: pasta de aluminio al 32 % de 70 % de Al, pasta de nanotubos al 3 %, emulsión acrílica acuosa al 60 % y agente antiespumante al 1 %, 4 % de agua, mediante una simple agitación lenta a 500 revoluciones/minuto.

En la superficie del portador 1 opuesta a la capa 2 sensible al calor se puede formar una impresión 8 perturbadora negra que impide la translucidez, que es por ejemplo, una impresión flexográfica de tinta de 3 μm de grosor con alto contenido estándar de negro de carbón.

La tinta flexográfica térmicamente conductora proporcionada por nanotubos de carbono de paredes múltiples de acuerdo con la presente invención aumenta la conductividad térmica de la capa de tinta impresa en magnitudes.

Mediante el uso de tinta flexográfica térmicamente conductora proporcionada por nanotubos de carbono de paredes múltiples de acuerdo con la presente invención, un esquema de tinta flexográfica multicapa a base de agua que tiene una conductividad de calor apropiada y un orden de capas como se ve por ejemplo, en la figura 1 se puede construir e imprimir en un papel H térmico, que se puede quitar raspando sin destruir la capa 2 sensible al calor.

Las capas 3, 4, 5 pueden aplicarse mediante impresión flexográfica sobre la capa 2 sensible al calor para formar el papel H térmico proporcionado por un esquema de tinta flexográfica de recubrimiento superior acuosa multicapa, de tal manera que la capa 2 sensible al calor de un rollo de papel H térmico que funciona con una velocidad de 0,85 m/s se sobreimprime con una capa 3 de laca de secado con luz UV que tiene un grosor de 1 μm , cuya capa 3 está

suficientemente endurecida como expuesta a una fuente de luz UV con 1,5 kWh/m² de potencia después de la impresión. A continuación, se imprime sobre la misma una capa 4 de separación dispersa que tiene 1 μm de grosor y una capa 5 de recubrimiento superior conductora de calor de 6-8 μm de grosor que contiene nanotubos de carbono.

Después de probar a escala de laboratorio, el examen del esquema de la capa 5 de tinta flexográfica que contiene nanotubos de carbono de paredes múltiples en una matriz acuosa se ha repetido en condiciones industriales. Se han preparado impresiones de prueba realizadas por un perno a escala de laboratorio con diferentes grosores de capa así como impresión a máquina. Para comparar las dimensiones de las impresiones producidas a escala de laboratorio con las de las condiciones industriales, se ha calculado la profundidad de la celda del rollo anilox de acuerdo con la expresión $3n + n/3$, donde 'n' es el grosor de capa seca requerido. En la figura 2 se muestra el cambio de conductividad eléctrica combinada del sistema de capas de recubrimiento superior flexográfica que contienen nanotubos de carbono de acuerdo con la invención y un papel H térmico de calidad de recubrimiento superior estándar en función de la humedad relativa. Se puede observar en la figura, que la conductividad eléctrica es directamente proporcional a la humedad relativa. Dado que el contenido de humedad o la humedad del aire y el material del papel H térmico proporcionado por el sistema de capas de recubrimiento superior está en equilibrio dinámico, la conductividad eléctrica del sistema y, en consecuencia, su conductividad de calor también es finamente ajustable alterando la humedad de todo el sistema que consiste en las capas de papel + pintura, es decir, controlando con precisión la humedad relativa del aire en el microambiente de impresión.

El aumento de la conductividad eléctrica se puede ver en forma de un aumento porcentual relativo a la conductividad eléctrica de base del sistema de pintura + papel completamente seco y mantenido en un desecador que tiene 0 RH % en el interior. Se puede discernir que el aumento de la conductividad eléctrica puede considerarse lineal en toda la escala de RH % en un rango de temperatura ambiente esperada en circunstancias operativas típicas de impresión térmica. Un aumento de la pendiente de la curva característica en función de la temperatura ambiente se debe probablemente a una mayor movilidad de los segundos portadores de carga.

En la figura 3 se muestra el cambio de conductividad de calor combinada del esquema de pintura de recubrimiento flexográfico de capas que contienen nanotubos de carbono de acuerdo con la invención y un papel H térmico en función de la humedad relativa del ambiente. El aumento de la conductividad de calor se puede ver en forma de un aumento porcentual relacionado con la conductividad eléctrica base del sistema de pintura + papel completamente seco y mantenido en un desecador que tiene 0 RH % de humedad interior. El comportamiento de estas curvas difiere de las que se ven en la figura 2 en que el máximo de conductividad térmica se puede encontrar en un 85 RH % en lugar de un 100 %. Una posible razón de la característica de curva con un máximo es que la humedad absoluta del sistema pintura + papel también aumenta junto con el aumento de la humedad relativa del aire, lo que afecta negativamente la conductividad de calor del sistema al mayor RH % de valores debido a una alta capacidad calorífica del agua que tiene al mismo tiempo una conductividad de calor más débil que la de los nanotubos de carbono. Se ha encontrado que el mayor aumento del porcentaje de conductividad de calor en un rango de temperatura ambiente esperada en circunstancias operativas típicas de impresión térmica se logró mediante sistemas mantenidos en una atmósfera que tiene un contenido de humedad relativa de aproximadamente 80-90 RH %, es decir, este el rango representa el óptimo de humedad relativa en lo que respecta a la conductividad de calor.

De acuerdo con las correlaciones presentadas en las figuras 2 y 3, es evidente que tener información adecuada sobre la conductividad eléctrica y la temperatura de un sistema completo que consiste en el sistema de pintura de recubrimiento superior de capas dispuestas sobre un papel H térmico, la humedad relativa y por lo tanto se puede determinar la conductividad de calor de este sistema completo. En la figura 3 se puede observar un máximo de conductividad de calor del sistema en un rango de temperatura de impresión normal entre 15°C y 35°C. En consecuencia, la conductividad de calor óptima del sistema de capas de pintura de recubrimiento superior flexográfica que contienen nanotubos proporcionados sobre papel H térmico puede ajustarse incluso en el momento de la impresión mediante un método de acuerdo con la invención que incluye cambiar su humedad ambiental como sigue.

La variación del ennegrecimiento óptico (gradación o densidad) del papel térmico proporcionado por el esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico que contienen nanotubos de carbono y una capa de recubrimiento superior convencional, respectivamente, se muestra en función del grosor del esquema de capa en la figura 4.

Hemos encontrado que la alteración ΔQ (disminución) de una cantidad de calor Q transmitida por un cabezal 6 de impresión mientras transita las capas 5, 4, 3 para obtener un cambio 7 que tiene un valor de densidad adecuado en la capa 2 del papel H térmico no es superior al 10 %, pero para obtener una menor pérdida de calor sería necesaria una mejora adicional de la conductividad de calor de las capas de impresión de recubrimiento superior flexográfica acuosas que contienen nanotubos, lo que se puede lograr mediante una impresora de calor de acuerdo con la invención que se describe más adelante.

La densidad (o gradación) del papel H térmico proporcionado por el esquema de pintura de recubrimiento flexográfico de capas que contienen nanotubos de carbono se muestra en función de la energía impartida, donde se puede observar que un área T delimitada por el límite de deformación térmica del esquema de capas de pintura de recubrimiento y por el nivel de lectura óptica segura es explícitamente estrecho (0.2 mJ/mm^2) como se ve en la figura 5.

Mediante el uso de un método de acuerdo con la invención, se determina una RH de humedad relativa de acuerdo con la temperatura ambiente real de la impresión térmica por medio de campos 9 de medición impresos con una tinta que contiene nanotubos de carbono directamente sobre la superficie del portador 1 sensible al calor (que está omitiendo la capa 3 de laca), preferiblemente espaciada entre sí mediante unidades h móviles, como se ve en la figura 6, cuya área es de $10 \times 30 \text{ mm}$ en la realización representada.

Los campos 9 de medición se imprimen directamente sobre el papel H térmico, es decir, se omite la capa 3 de laca, ya que como hemos encontrado al estudiar la tinta flexográfica que contiene nanotubos de carbono la conductividad eléctrica, por lo tanto la conductividad de calor del sistema consistente en calor el papel H proporcionado por la capa 2 sensible al calor y la tinta flexográfica con nanotubos de carbono de paredes múltiples aplicados directamente sobre el mismo cambia en función de la humedad relativa y la temperatura del aire ambiente.

Al medir la resistencia eléctrica de un campo 9 de medición por medio de un elemento 13 de medición representado en la figura 9 inmediatamente antes de la impresión térmica, se puede determinar una humedad RH1 relativa mediante una curva de calibración previamente registrada experimentalmente sobre la conductividad eléctrica, temperatura y humedad de un sistema para ser impreso en calor y que consiste en un papel H térmico y un sistema de tinta flexográfica con nanotubos de carbono, siendo una curva similar a la que se muestra en la figura 2, pero que consta de muchos más puntos de medición.

Se realizaron experimentos con un 4 % en peso de tinta flexográfica funcionalizada que contenía nanotubos de carbono de paredes múltiples y se aplicaron en un grosor de película húmeda de $12 \text{ }\mu\text{m}$. Asimismo, se determinó experimentalmente una correlación como se muestra en la figura 3 de la conductividad de calor, la temperatura y la humedad ambiental relativa de un sistema que consiste en un esquema de capas de tinta de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono y papel H térmico.

En consecuencia, midiendo, de acuerdo con la invención, la resistencia eléctrica y la temperatura de un papel H térmico proporcionada por un sistema de capas de tinta de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono para ser impresos por calor mediante un campo 9 de medición preimpreso y un elemento 13 de medición inmediatamente antes de la impresión térmica, también está disponible su valor de humedad RH1 de acuerdo con la curva de calibración que se muestra en la figura 2.

Si el contenido de humedad es mayor o menor que un valor RHM equivalente a un máximo relativo a la conductividad térmica de un papel térmico dado proporcionado por un sistema de capa de tinta de recubrimiento superior flexográfica que contiene nanotubos de carbono, una relación similar a la que se muestra en la figura 3, la humedad que prevalece en el entorno directo de la impresión aumenta o disminuye siempre que alcance un valor óptimo de RHM de acuerdo con la función.

Posteriormente, la impresión térmica se realiza haciendo que el cabezal 6 de impresión térmica funcione y transmita energía térmica en el rango T mostrado en la figura 5 al papel H térmico proporcionado por un sistema de capa de tinta flexográfica de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono.

El aumento o la disminución de la humedad en las inmediaciones de la impresión térmica y la transmisión de la energía térmica requerida para formar la impresión 7 se implementa mediante un aparato de impresora térmica de acuerdo con la presente invención.

La figura 7 muestra la conductividad térmica de una muestra de papel H térmico proporcionada por un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico que contienen nanotubos de carbono y colocadas en un ambiente de $25^\circ\text{C}/85 \%$ de RH de humedad relativa extraída del desecador, en función del tiempo t, de modo que la muestra se transfirió en $t = 0$ desde un desecador seco de 0% de humedad relativa RH a una cámara de prueba que tenía 85% de humedad relativa RH. En consecuencia, el eje vertical representa un porcentaje de la diferencia de conductividad térmica de la muestra con respecto al coeficiente de conducción de calor estable que pertenece al 85% de humedad relativa RHM (véase figura 3). En la figura 7, se puede observar que después de que una muestra de papel H térmico proporcionada por un sistema de capa de tinta de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono mantenidos en un desecador seco se mueva a un lugar que tenga una humedad relativa determinada, la conductividad térmica de esta muestra alcanza una conductividad térmica de una muestra mantenida en ese lugar en equilibrio en tan solo unos segundos. Esta observación proporciona la base para crear un microambiente con una humedad relativa realmente controlada in situ mediante la selección correcta de una distancia del campo 9 de medición colocado en un punto de medición y el cabezal 6 de impresión y estableciendo una geometría óptima de un trayecto del papel H y de boquillas de aire, ambos descritos más adelante.

Por lo tanto, se deduce que la conductividad eléctrica y, como consecuencia, la conductividad de calor del sistema se puede controlar finamente ajustando la humedad total de un sistema combinado de capas de tinta de recubrimiento superior flexográfico + papel H térmico que contiene nanotubos de carbono. Además, como la

La figura 8 es una representación esquemática de una impresora 10 térmica de acuerdo con la invención. Un carrete 12 para almacenar y dispensar un papel H térmico proporcionado por un sistema de capa de tinta de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono está dispuesto en la carcasa 11 de la impresora 10. El papel H térmico, mientras corre desde el carrete 12 sobre los rodillos G de transferencia y contrapresión, pasa por ejemplo, un par de elementos 13 de medición de tipo vacío que contienen electrodos de cobre chapados en plata que tienen una que se muestra en la figura 9, preferiblemente adecuados para medir la resistividad específica de superficie y volumen de acuerdo con la norma húngara MSZ EN 61340-2-3: 2001 (A) y que tienen preferiblemente un área de superficie de 10 x 10 mm y con una separación de 10 mm en esta realización. Sobre un papel H térmico se aplica de antemano un sistema de capas de tinta de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono imprimiendo preferiblemente dispersos a distancias iguales a una unidad h espaciadora, que forman campos 9 de medición para entrar en contacto con los electrodos 14a, 14b de un elemento 13 de medición para medir una resistencia eléctrica entre ellos. En el desarrollo de los electrodos 14a, 14b se tuvieron en cuenta los requisitos de medición de laboratorio estándar de acuerdo con EN 61340-2-3: 2001 (A). Preferiblemente, los medios de contacto de tamaño estándar de los electrodos 14a, 14b están hechos de un bloque 15 de cobre plateado que tiene conductos 16 de aire formados en su interior y un borde 17 aislante de silicona para cerrar herméticamente un espacio 18 de vacío para ser evacuado, por ejemplo, mediante una bomba de vacío y conectado a la superficie del bloque 15 de cobre mediante dichos conductos 16 de aire.

Un sistema 19 de soplado dispuesto en el aparato 10 de impresión térmica controla la temperatura del aire que prevalece en la carcasa 11. Un sensor 20 de fotocélula es para detectar unidades h espaciadoras, de modo que detecta cualquier señal M impresa en la parte posterior del rollo de papel H térmico según una posición correcta del campo 9 de medición dispuesto en el otro lado, como se muestra en la figura 10.

El depósito 21 que contiene aire con 0 % de humedad RH relativa, el contenido se proporciona para absorber el contenido de humedad en exceso de RHM. Un elemento 22 de calentamiento por evaporación es para proporcionar una diferencia de contenido de humedad que es necesaria para alcanzar una humedad relativa adecuada RHM evaporando el agua rociada sobre el elemento 22 de calentamiento. La impresión térmica se lleva a cabo mediante la operación del cabezal 6 de impresora, y luego la cinta de papel H térmico sale de la carcasa 11 pasando por detrás de las ventanas 24, 25 transparente por ejemplo, de plexiglás. Debido a una capacidad de absorción de infrarrojos adecuada de las ventanas 24,25, la información impresa térmicamente protegida por capas de recubrimiento superior flexográficas no puede leerse en segundos después de la impresión mediante una cámara de infrarrojos.

Se proporciona un depósito 23 de 100 % de humedad relativa RH que contiene agua en la carcasa 11 del aparato 10 de impresión térmica, que puede rociar una cantidad de agua determinada por la electrónica de control, por ejemplo 10 pikolitro, sobre el elemento 22 de calentamiento por evaporación con el fin de proporcionar más contenido de humedad dentro de la carcasa 11 del aparato 10 de impresión si es necesario, según lo determinado por la electrónica de control. El depósito 21 de humedad relativa de 0 % RH, que consiste preferiblemente en un recipiente metálico provisto por calentamiento por resistencia eléctrica, disminuye la humedad relativa RH del aire que pasa a través de él, de modo que se pueda absorber el contenido de humedad en exceso. En una realización alternativa se dispone un recipiente metálico cerrado antes del depósito 21, en el que se colocó un cartucho de zeolita, que es adecuado para disminuir la humedad absoluta del aire por adsorción (no representado). La zeolita puede ser un cartucho desechable o regenerada automáticamente por el aparato 10.

El sistema 19 de soplado, no mostrado en las figuras, es adecuado para suministrar aire sobre el papel H térmico antes del cabezal 6 de impresión a través de los depósitos 21, 23 por medio de ventiladores, válvulas solenoides y boquillas no mostradas pero bien conocidas en la técnica, de acuerdo con una humedad objetivo RHM.

El elemento 13 de medición que detecta la resistencia eléctrica monitoriza la resistencia eléctrica de los campos 9 de medición de manera permanente o cíclica según sea necesario y el aparato 10 controla el funcionamiento del depósito 23, la temperatura del elemento 22 de calentamiento por evaporación y las válvulas tanto del sistema 19 de soplador como depósito 21 con base en los valores medidos.

Un ciclo de impresión térmica comienza con la imprimir una impresión en un área de la superficie de la capa 2 sensible al calor recubierta y descubierta por el sistema de capas de tinta, y luego, en un estado fijo del papel H térmico, el período de tiempo más corto el cual es de 15 segundos pasando hasta el siguiente ciclo de impresión, se lleva a cabo un ciclo de medición en el siguiente campo 9 de medición en un tiempo de 1-4 segundos. Las series de

medidas son evaluadas por la electrónica mediante un algoritmo desarrollado para tal efecto y controla los dispositivos de control de temperatura y humedad del aparato 10.

5 Mientras se regula en la práctica la humedad relativa RH en el interior de la carcasa 11 del aparato 10 de impresora térmica, la correlación humedad-resistencia eléctrica se aprovecha en ambas direcciones controlando los procesos de evaporación, absorción, calentamiento y enfriamiento descritos anteriormente. El aparato 10 mide todo el tiempo o según sea necesario en ciclos 9 especificados la resistencia eléctrica de los campos 9 de medición, sobre la base de ese valor medido, un controlador calibrado cuenta la humedad relativa real RH1 que prevalece dentro de la carcasa 11 del aparato 10. Este El valor es corregido por el aparato 10 a un valor óptimo de humedad relativa RHM
10 predeterminado individualmente para cada papel H térmico operando el sistema 19 de soplado, el depósito 21 contiene aire con 0 % de humedad relativa RH, el elemento 22 de calentamiento por evaporación y el depósito 23.

Por lo tanto, la principal ventaja del sistema de capa de tinta de recubrimiento superior flexográfica acuosa que contiene nanotubos de carbono dispuestos sobre un portador 1 sensible al calor imprimible con calor por el aparato
15 10 y el método de acuerdo con la invención contra la solución de la técnica es que, por un lado, el esquema de pintura de recubrimiento transmisora de calor tiene propiedades de transmisión de calor mejoradas y es removible sin dañar la capa sensible al calor, pero su conductividad de calor y, por lo tanto, la calidad de una impresión que se formará debajo son mucho mejores que la de las capas de tinta de recubrimiento superior removible que pertenecen al estado de la técnica. Por otro lado, mediante el uso de la impresora térmica y el proceso de impresión térmica de
20 acuerdo con la invención, la conductividad térmica de un sistema de tinta de recubrimiento superior con conductividad térmica mejorada de acuerdo con la presente invención se puede optimizar directamente durante la impresión sin la necesidad de que el portador recubierto deba tener un contenido de humedad de preimpresión que exceda necesariamente el contenido de humedad óptimo, inmediatamente antes de la impresión. Por lo tanto, el nivel de energía de calor requerido para formar la impresión puede ser menor, lo que da como resultado un consumo
25 de potencia y una carga térmica reducidos del cabezal 6 de impresión, dado que la resolución de la impresora está determinada por el tamaño de las resistencias de desarrollo de calor, cuya posibilidad de miniaturización es limitada, pero el tamaño es inversamente proporcional a la resistencia física de la resistencia contra su carga térmica, que es su vida útil, y también se puede evitar la deformación térmica del sistema de capa de recubrimiento superior.

REIVINDICACIONES

1. Un portador (1) sensible al calor provisto de una capa (2) sensible al calor para colorear mediante la aplicación de calor y un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico acuoso removible dispuestas sobre la capa (2) sensible al calor, caracterizado porque el esquema de capas de pintura comprende un recubrimiento de laca (3) obtenible a partir de una composición que contiene 70 % de oligómero de acrilato, 22 % de monómero de acrilato, 5 % de fotoiniciador y 3 % de silicona dispuesta sobre la capa (2) sensible al calor; una capa (4) de separación dispersa obtenible a partir de una composición que contiene 20 % de pasta de hollín con 35 % de hollín, 25 % de emulsión de acrilato acuoso, 6 % de caolín calcinado, 1 % de agente antiespumante y mejorador de la extensión, 3 % de modificador reológico y 45 % de agua dispuesta sobre el recubrimiento de laca (3); y una capa (5) de pintura de recubrimiento superior obtenible a partir de una composición que contiene nanotubos de carbono funcionalizados por grupos hidroxilo, carbonilo y carboxi dispuestos en la capa (4) de separación dispersa, y en donde un campo (9) de medición se imprime directamente con una tinta que contiene nanotubos de carbono sobre la superficie de la capa (2) sensible al calor del portador (1).
2. El portador (1) sensible al calor de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la longitud de los nanotubos de carbono dispuestos en la capa (5) de recubrimiento superior está comprendida entre 4 y 20 μm .
3. El portador (1) sensible al calor de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la capa (5) de recubrimiento superior se puede obtener a partir de una composición formada por un 32 % de una pasta de aluminio que contiene 70 % de Al, 3 % de pasta de nanotubos, 60 % de emulsión acuosa de acrilato, 1 % de agente antiespumante y mejorador de la extensión y 4 % de agua.
- 4.- El portador (1) sensible al calor de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la pasta de nanotubos de carbono consiste en un 5 % de nanotubos de carbono hidrofílicos con una longitud de 4-20 μm , una emulsión acuosa de acrilato al 20 % y un 2 % de un agente antiespumante y mejorador de extensión, aditivo de ajuste de pH al 0.3 %, aditivo biocida al 0.2 %, alcohol isopropílico al 3 % y 69.5 % de agua.
5. Aparato (10) para la impresión térmica de un portador (1) sensible al calor provisto de una capa (2) sensible al calor para colorear mediante aplicación de calor y preimpreso mediante un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico acuoso removible que incluye una capa (5) de pintura de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono funcionalizados por grupos hidroxilo, carbonilo y carboxi, y además provisto de un campo (9) de medición impreso con una tinta que contiene nanotubos de carbono directamente sobre la superficie de la capa (2) sensible al calor del portador (1), el aparato que comprende una carcasa (11) provista de un carrete (12) adaptado para almacenar y dispensar dicho portador (1); un rodillo (G) de transferencia y contrapresión; y un cabezal (6) de impresión térmica, caracterizado porque el aparato comprende además un elemento (13) de medición para medir la resistencia eléctrica de dicho campo (9) de medición; una mesa (13a) de medición; un sistema (19) de soplador de aire capaz de ajustar la temperatura del aire que prevalece dentro de la carcasa (11); un sensor (20) para detectar la posición real del campo (9) de medición y para determinar el funcionamiento del elemento (13) de medición; un depósito (21) que contiene aire con 0 % de humedad relativa (RH) y provisto de una boquilla (21a) de aire; un elemento (22) de calentamiento por evaporación; un depósito (23) que contiene agua y conectado a una boquilla (23a) atomizadora de fluido; y un medio (E) de control electrónico que controla el funcionamiento de las boquillas (21a, 23a) de los depósitos (21, 23), el sistema (19) de soplador de aire así como dicho elemento (22) de calentamiento de acuerdo con un valor de resistencia medida por el elemento (13) de medición.
6. Aparato de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el elemento (13) de medición que mide la resistencia eléctrica de dicho campo (9) de medición comprende al menos dos electrodos (14a, 14b) provistos de un borde (17) aislante.
7. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el electrodo (14a, 14b) consiste en un bloque (15) de cobre plateado que tiene un conducto (16) de aire formado en su interior, que está conectado a un espacio (18) de vacío y conducido a una superficie (15a) de contacto del bloque (15) de cobre.
8. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el depósito (21) que contiene aire con 0 % RH de humedad relativa consiste en un tanque calentado por medios de resistencia eléctrica.
9. Aparato de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque una cámara llena de mineral higroscópico está conectada al depósito (21) que contiene aire con 0 % RH de humedad relativa.
10. Un método para la impresión térmica de un portador (1) sensible al calor provisto de una capa (2) sensible al calor para ser coloreado aplicando calor y preimpreso con un esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico acuoso removible que incluye una capa (5) de pintura de recubrimiento superior que contiene nanotubos de carbono funcionalizados por grupos hidroxilo, carbonilo y carboxi, comprendiendo el método los pasos de someter la capa (2) sensible al calor del portador (1) a la radiación de calor generada por un cabezal (6) de impresión térmica caracterizado porque antes de aplicar dicha radiación térmica, se imprime un campo (9) de medición con una tinta que contiene nanotubos de carbono directamente sobre la superficie de la capa (2) sensible

- 5 al calor del portador (1); determinar experimentalmente una función (Fr) entre la resistencia eléctrica y la temperatura, así como la humedad relativa del entorno del esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico; luego determinar un valor de humedad relativa (RHM) perteneciente a un máximo de una función (Fs) entre conductividad térmica y temperatura (T1, T2, T3) así como la humedad relativa del ambiente del esquema de capas de pintura de recubrimiento flexográfico; medir la resistencia eléctrica (R1) del campo (9) de medición; determinar la humedad relativa (RH1) del campo (9) de medición utilizando el valor de la resistencia (R1) y la función (Fr); y cambiar el valor de la humedad relativa (RH1) por el valor de la humedad relativa (RHM) en un espacio que rodea al portador (1).

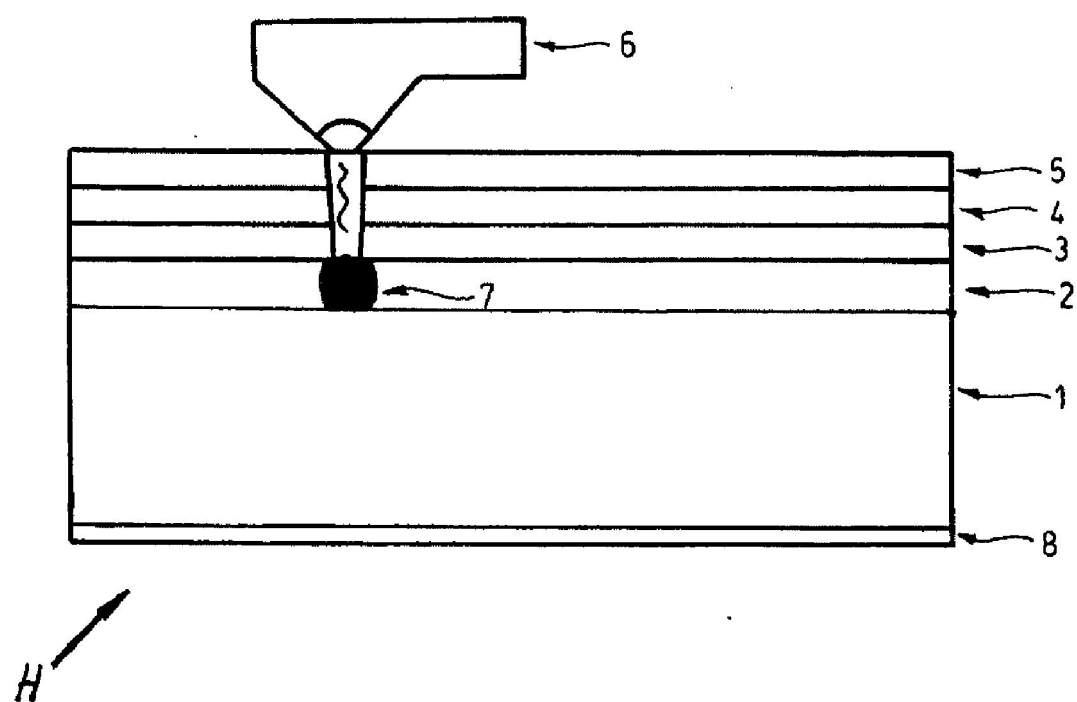


Fig. 1

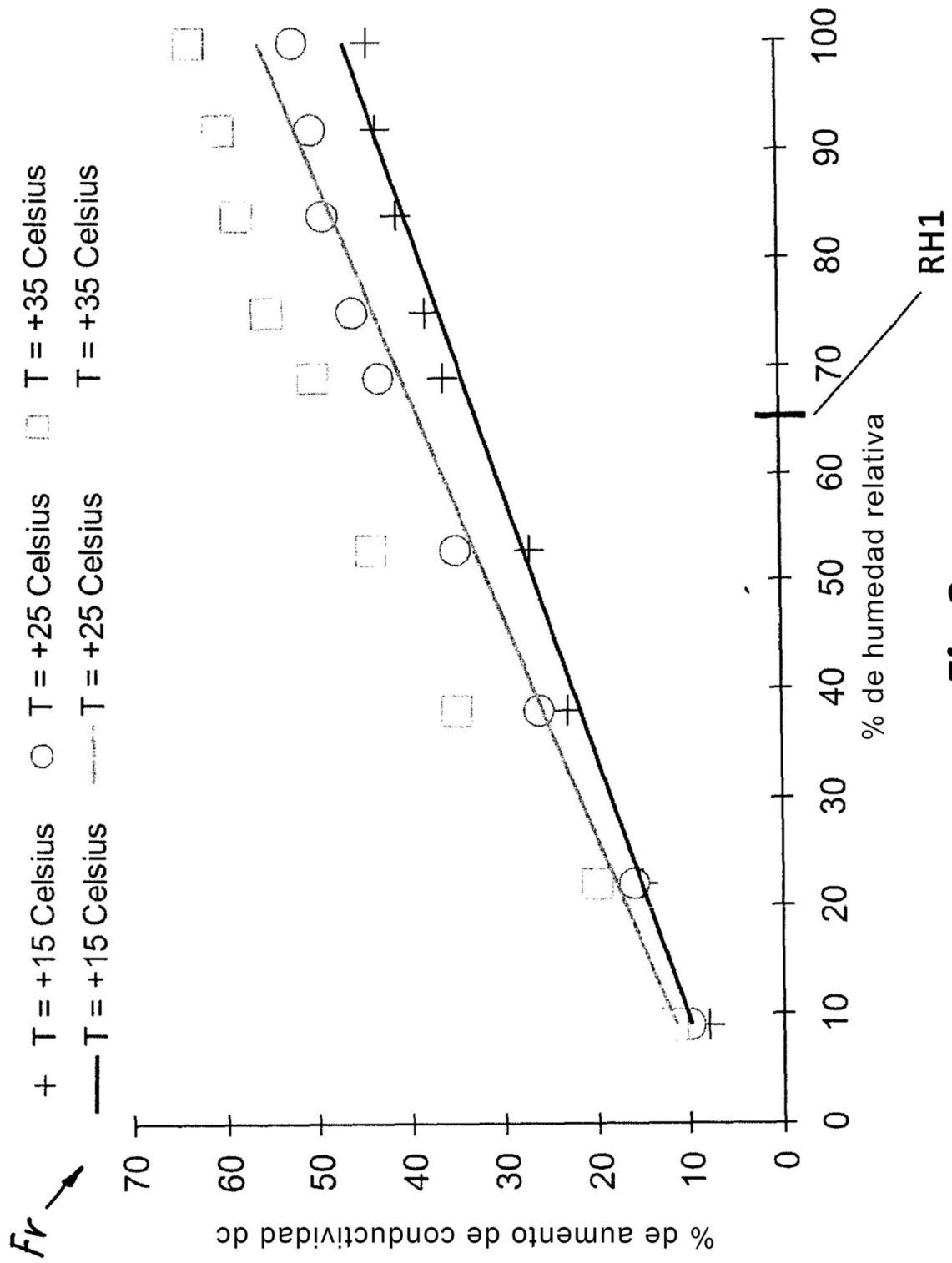


Fig 2.

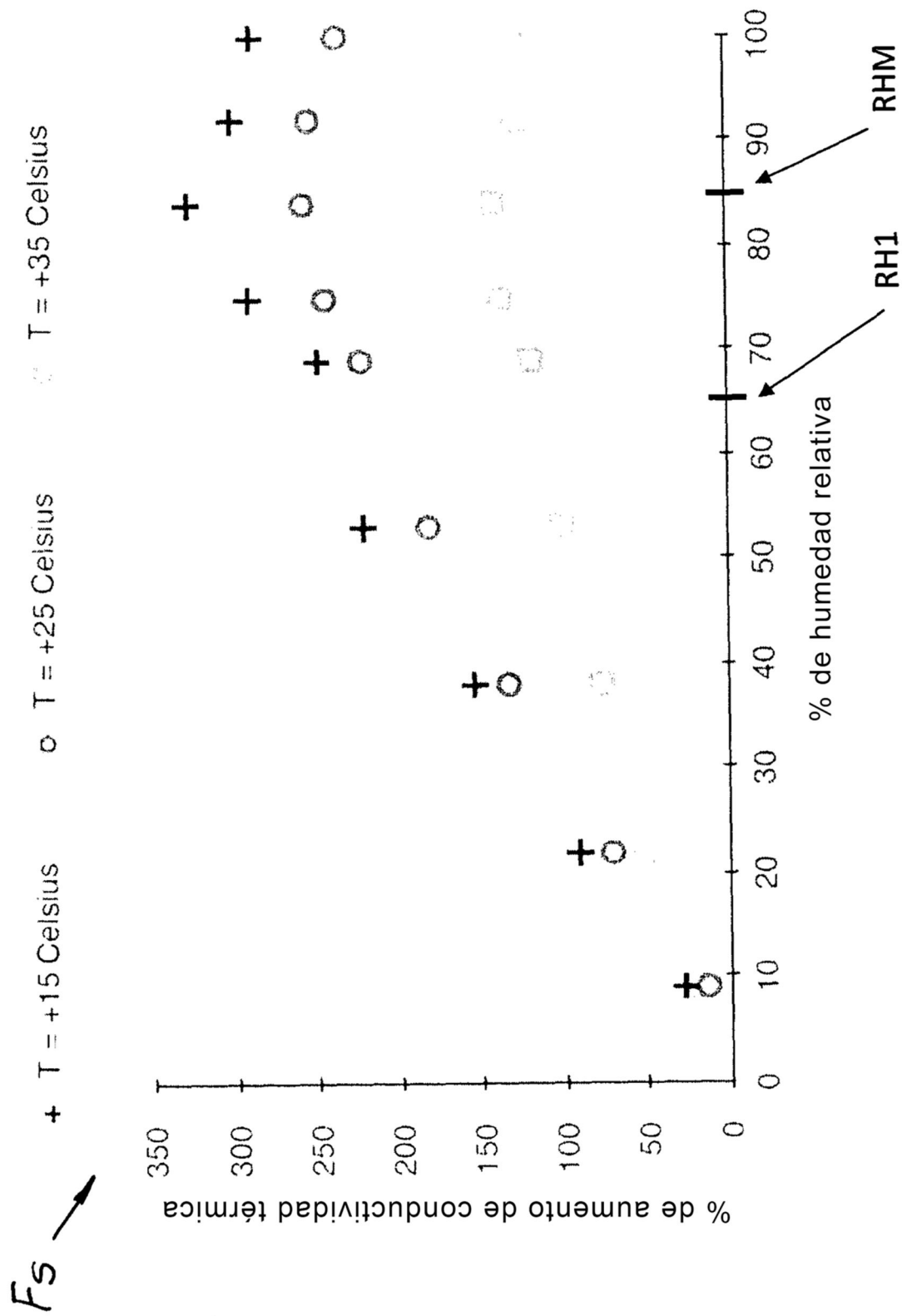


Fig. 3

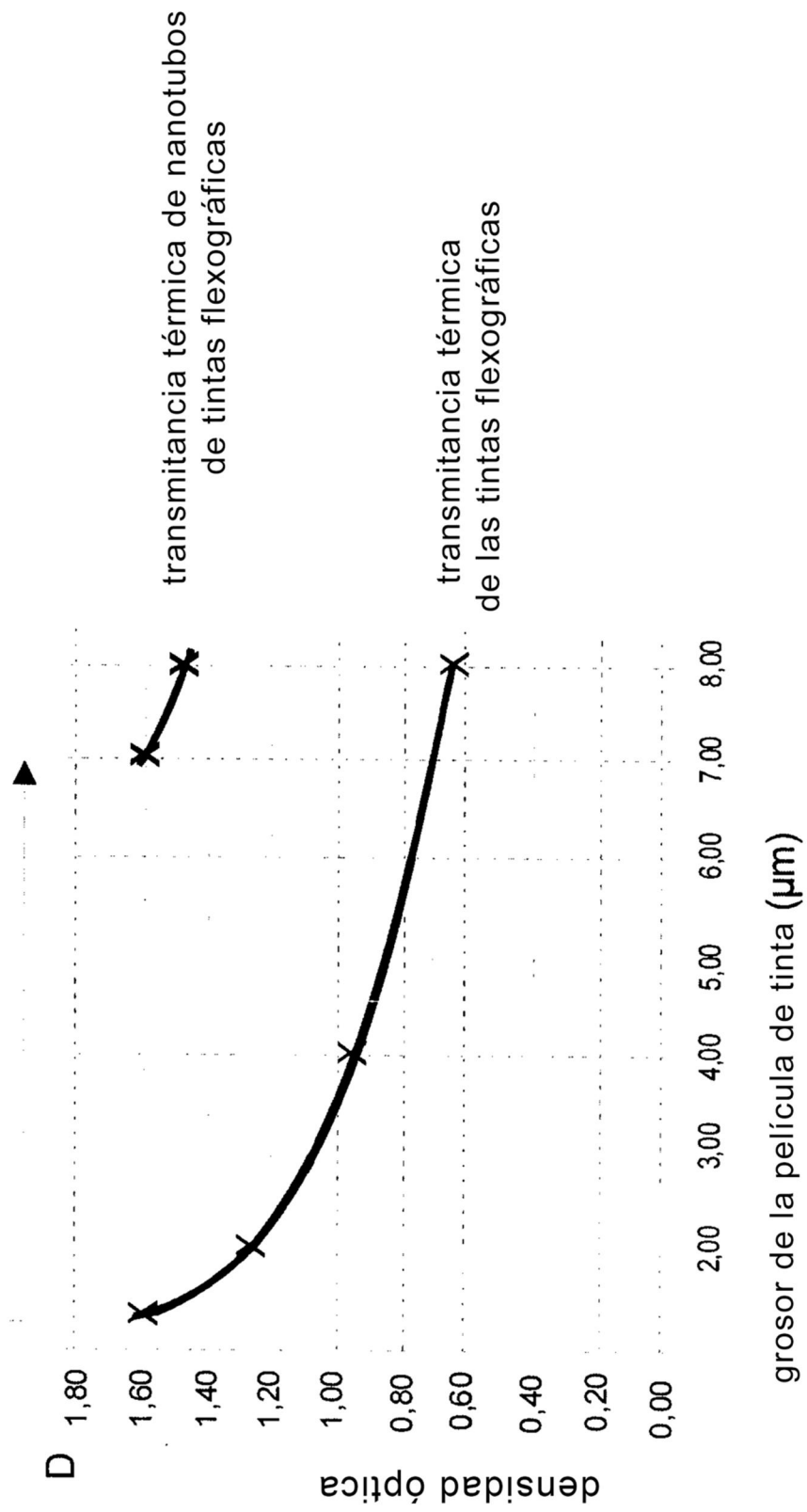
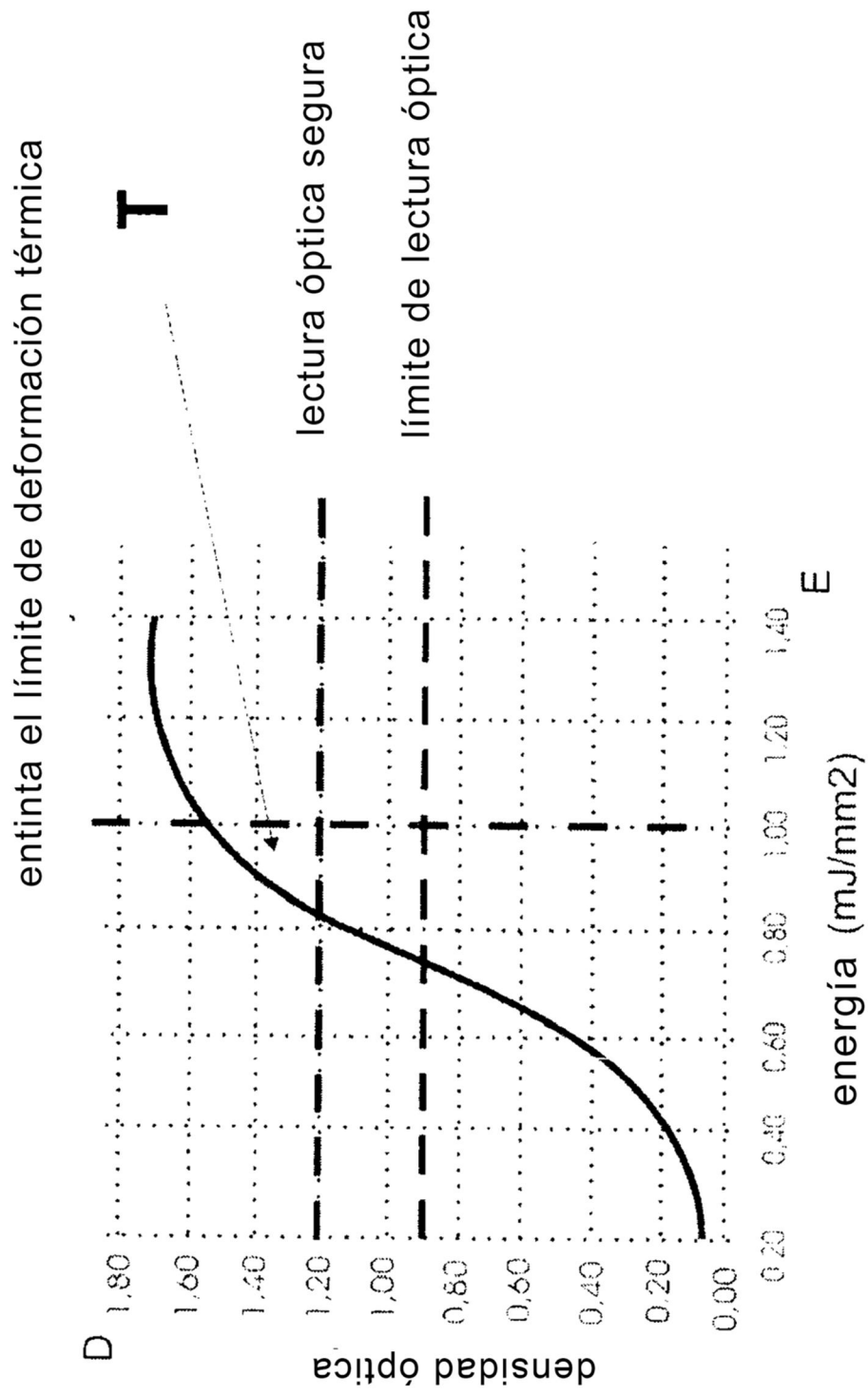


Fig. 4

**Fig. 5.**

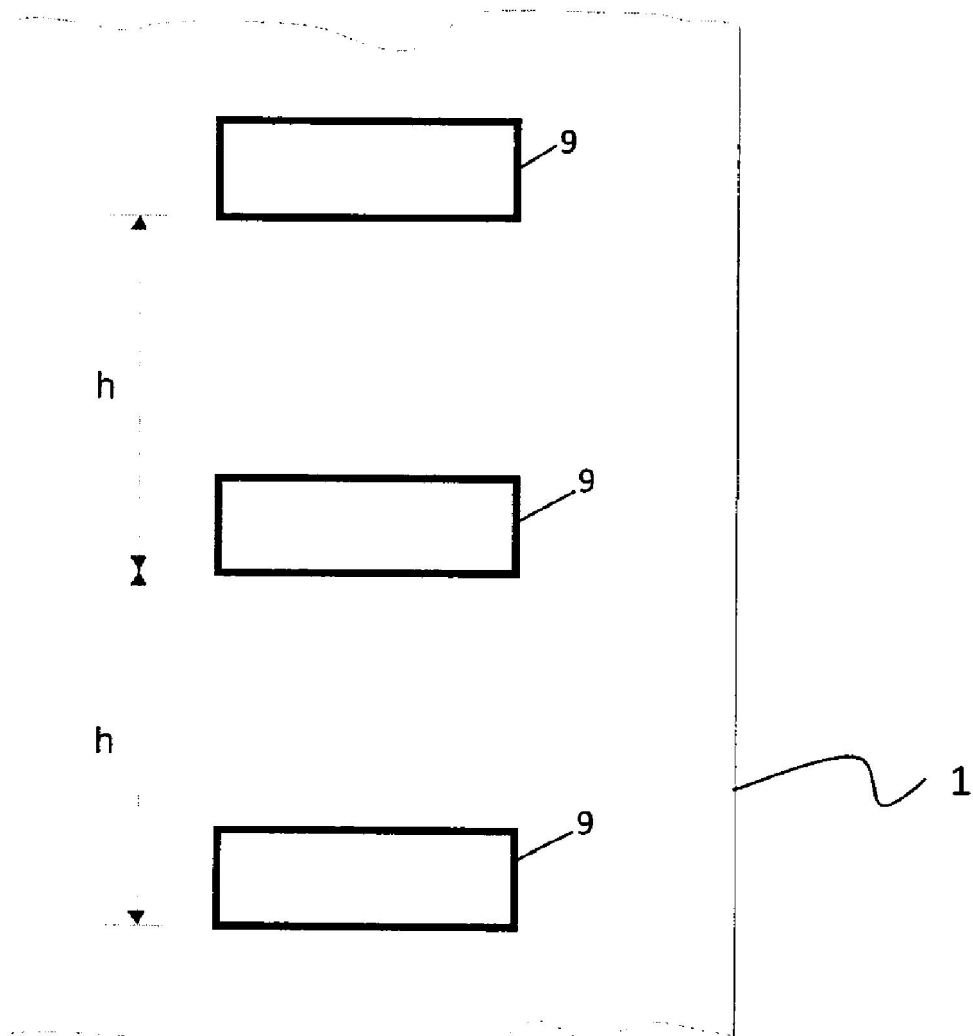


Fig. 6.

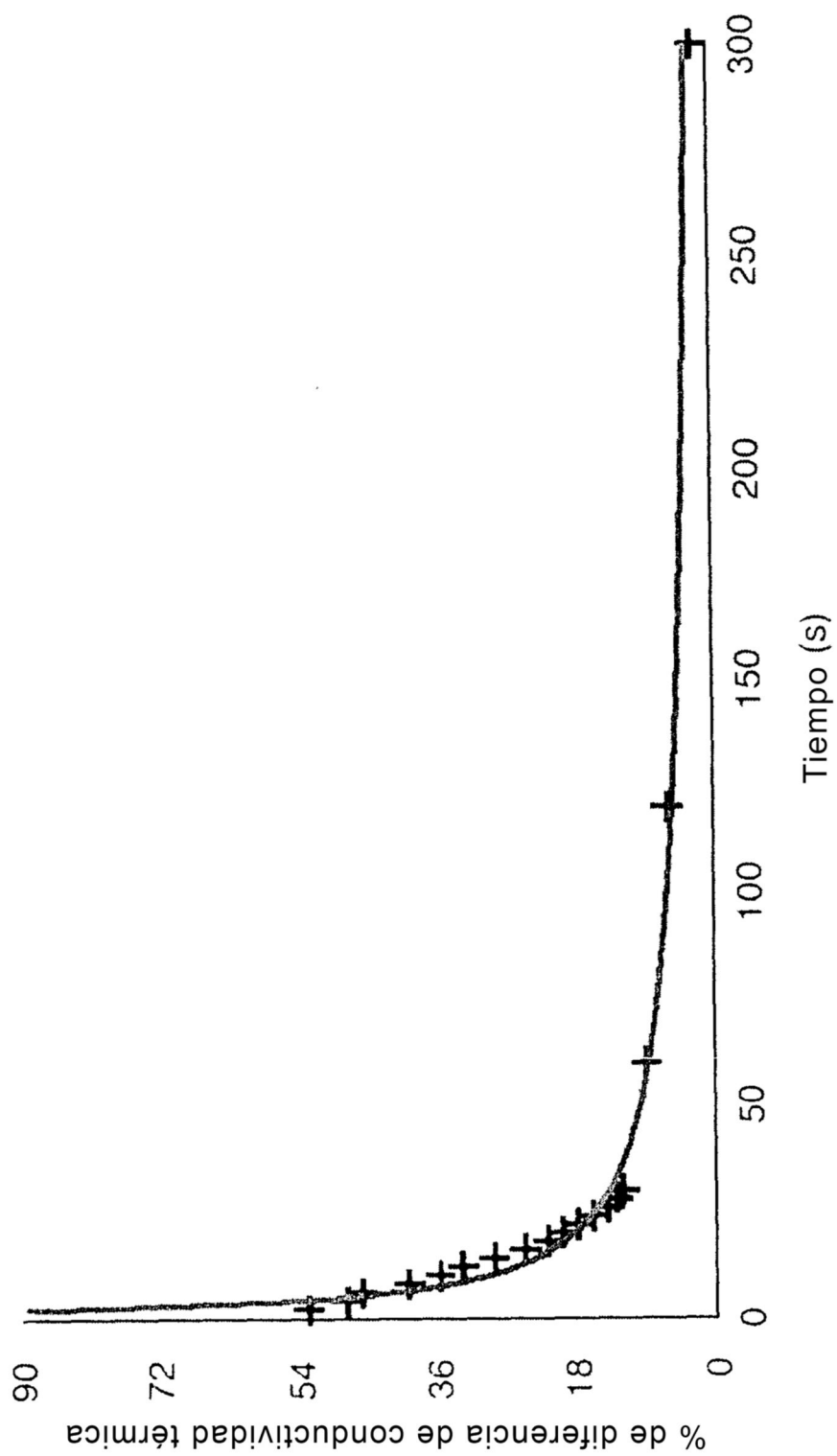


Fig. 7

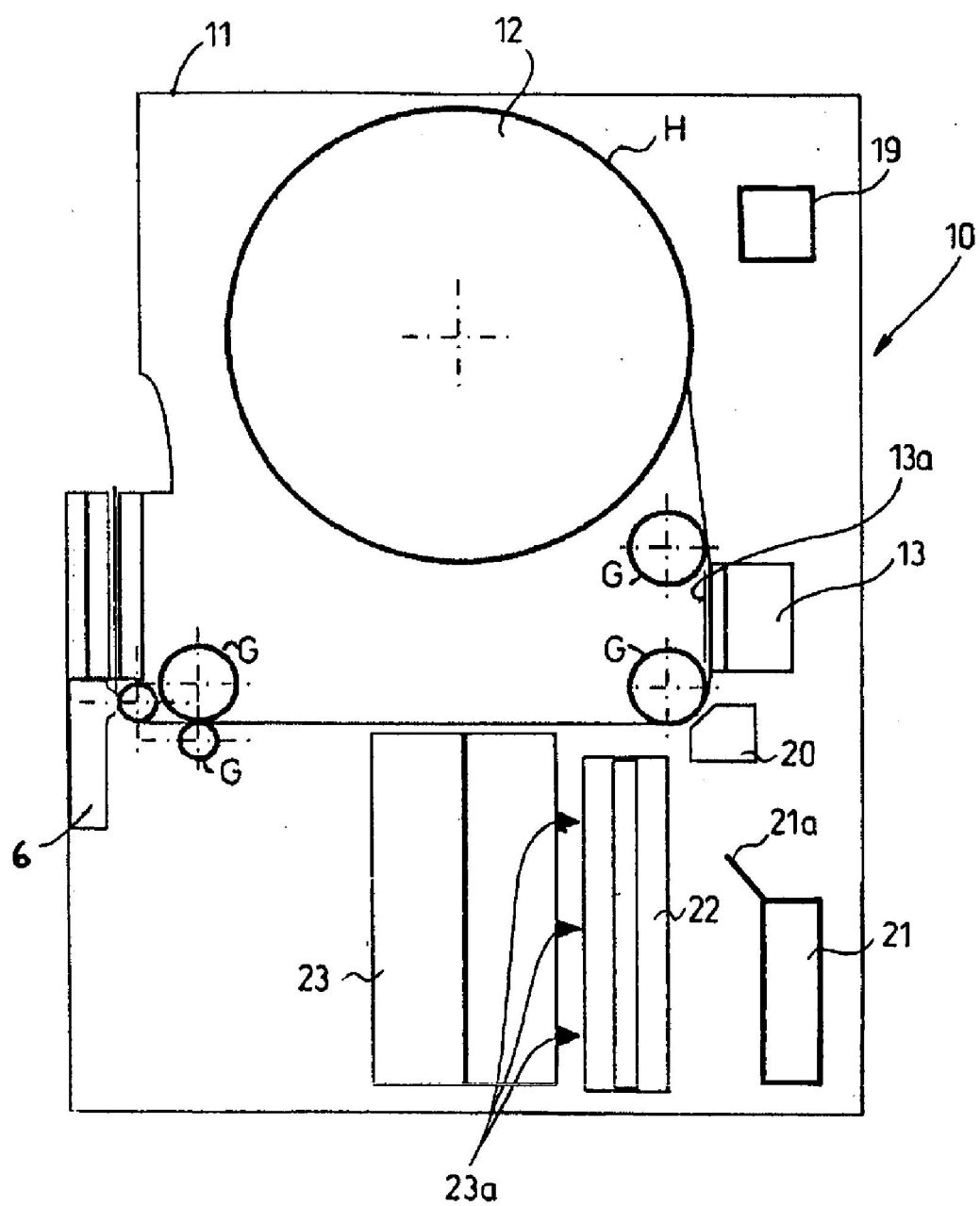
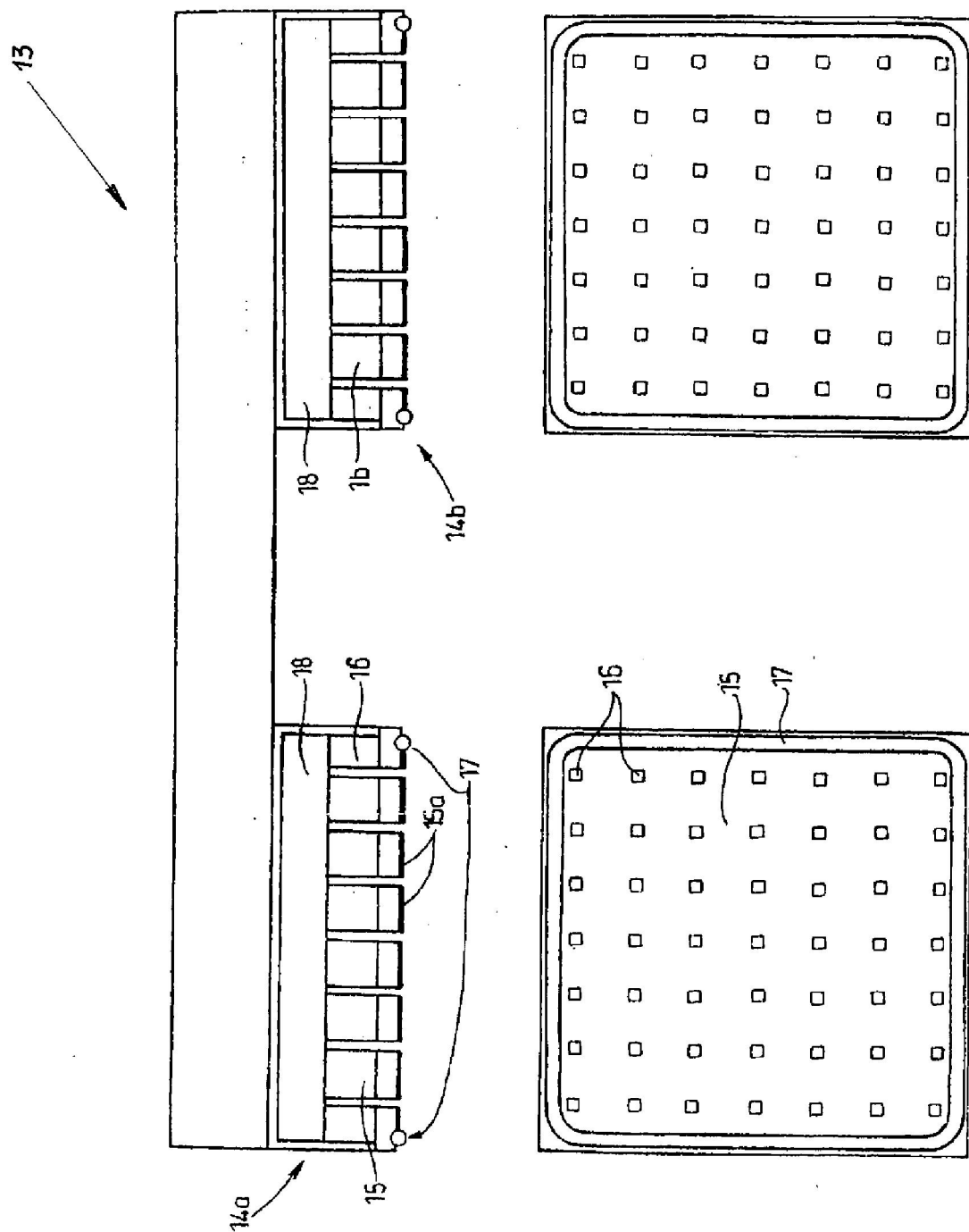


Fig. 8



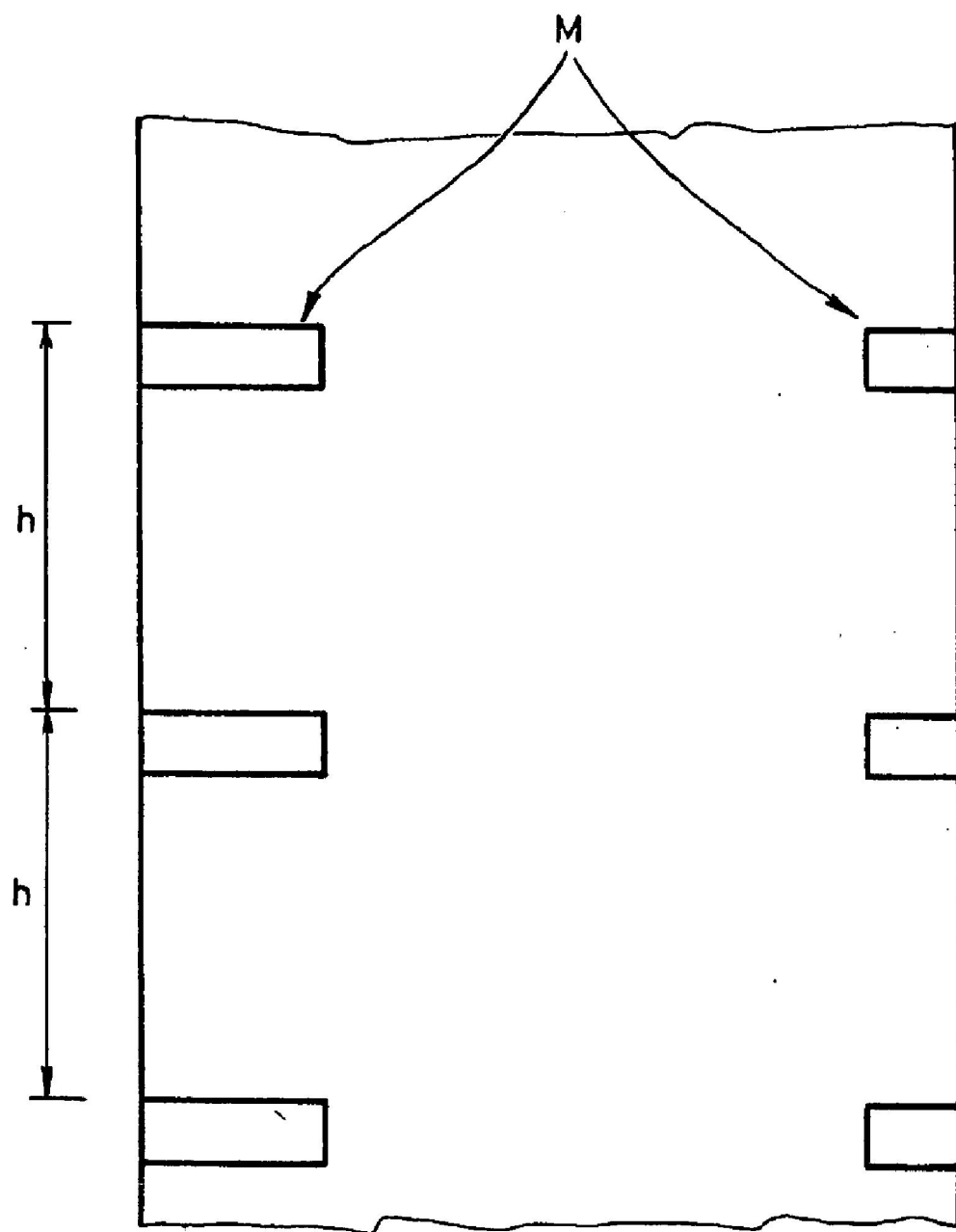


Fig. 10.