

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 755**

21 Número de solicitud: 201030686

51 Int. Cl.:

B41M 5/40 (2006.01)

B41M 5/41 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

10.05.2010

30 Prioridad:

11.11.2008 MX W2008000153

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.12.2012

Fecha de la concesión:

21.10.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

31.10.2013

73 Titular/es:

MILLARES NEYRA, Ricardo (33.3%)
Norte 45 No. 877, Colonia Industrial Vallejo
México D.F. MX;
MILLARES SOTRES, Ricardo (33.3%) y
RIVERA CARMONA, Dalila (33.3%)

72 Inventor/es:

MILLARES NEYRA, Ricardo;
MILLARES SOTRES, Ricardo y
RIVERA CARMONA, Dalila

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

54 Título: **PROCESO DE FABRICACIÓN DE UN PAPEL TÉRMICO PARA LA IMPRESIÓN DE IMÁGENES Y TEXTOS EN IMPRESORES TÉRMICOS Y PAPEL TÉRMICO OBTENIDO.**

57 Resumen:

Proceso de fabricación de un papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos y papel térmico obtenido, en el cual se utiliza como sustrato un papel de alta lisura. Este papel térmico resulta más económico y tiene un desempeño totalmente aceptable. El papel base de alta lisura no precubierto tiene una superficie de mayor lisura que los papeles no precubiertos y que anteriormente no se había utilizado industrialmente para este fin, porque al usar los procesos del estado de la técnica sobre el papel no precubierto, producía un producto de baja calidad. Por lo tanto, hasta antes de la presente invención era obligado usar papeles base con una capa de recubrimiento previo en cuya preparación se elevan los costos de producción por las características del producto terminado tales como mayor gramaje y un calibre también mayor.

ES 2 393 755 B1

**PROCESO DE FABRICACIÓN DE UN PAPEL TÉRMICO PARA LA IMPRESIÓN DE IMÁGENES Y TEXTOS
EN IMPRESORES TÉRMICOS Y PAPEL TÉRMICO OBTENIDO**

5 **DESCRIPCIÓN**

Campo de la invención.

10 Se describe un método para obtener un papel con superficie de características termosensibles el cual consiste en recubrir una hoja de papel de alta lisura con una capa de material térmico que promueve el desarrollo de imágenes en un amplio rango de impresoras térmicas.

Objeto de la invención.

15 El objeto de la presente invención es obtener un papel térmico con el cual se logran impresiones nítidas y definidas en las impresoras térmicas utilizando como base papeles de alta lisura. Se logra un costo más bajo de producción al eliminar el requerimiento de un recubrimiento previo del papel base y se cumple con los requerimientos de desempeño del papel térmico para las impresoras térmicas actuales de alta velocidad que se utilizan para lograr imágenes de alta definición para diversos usos como impresiones que incluyen códigos de barras que deben ser legibles para los lectores ópticos.

20 La presente invención permite que en el proceso de fabricación, la calibración en fresco del espesor de la capa termosensible se realice mediante el uso de Varillas Entorchadas que es un proceso más económico que otros utilizados en el estado de la técnica. La formulación que se describe en la presente invención permite que la capa termosensible cubra uniformemente al papel base y presente una superficie lisa y uniforme, a diferencia de las rugosidades en forma de estrías que son típicas de los recubrimientos calibrados con la Varilla Entorchada como los que se describen en diversas patentes relacionadas y que la capa termo sensible tenga la adherencia y estabilidad requeridas para no desprenderse durante su impresión, la escritura, o la manipulación del impreso.

30 **Antecedentes.**

Conforme al estado de la técnica, el material que se utiliza en los impresores térmicos es una hoja de papel con una capa de cubierta preliminar para disminuir su rugosidad y aumentar la lisura sobre la cual se aplica la capa de color termosensible. La capa termosensible se compone de un formador de color, un desarrollador de color y un sensibilizador, además de pigmentos blancos y aditivos lubricantes.

35 En la producción de papeles térmicos normalmente se utilizan como sustrato papeles precubiertos con pigmentos y adhesivos que no reaccionan con la capa termo sensible. Estas capas de precubrimiento además de reducir la rugosidad natural del papel ayudan a fijar la capa termo sensible. Esta operación es mencionada en las siguientes patentes: US 6,165,937 26-12-2000, US 6,613,716 B2 2-09-2003, WO2005084958 15-09-2005. El utilizar papeles precubiertos implica un paso adicional de proceso y eleva el costo de producción.

40 Igualmente si se quisiera utilizar papeles sin precubierto como base se tendría que colocar una capa termosensible suficientemente gruesa para compensar las rugosidades del papel y el costo del producto se elevaría considerablemente.

45 El papel base, que es utilizado según el Estado de la Técnica actual es el que lleva una capa previa para aumentar su lisura, sobre la que se aplica una capa termosensible la cual al recibir calor genera una imagen de color negro o casi negro. Esta capa activa o termo sensible se compone de un formador de color, un revelador de color y un sensibilizador. Además lleva aditivos como pigmentos blancos y lubricantes. Esta clase de productos y componentes aparecen descritos en las siguientes patentes: US 4,425.161 US 5,741,592 21-04-1998, US 6,165,937 26-12-2000, US 6,562,755 B1 13-05-2003, US 6,613,716 B2 02-09-2003, WO2005032838 14-04-2005, WO2005084958 15-09-2005.

50 Hasta antes de la presente invención no se han utilizado los papeles de alta lisura porque a pesar de que estos tienen la lisura de uniformidad superficial requerida esta misma característica ha dificultado la fijación de la capa termosensible tanto en el proceso de fabricación como en sus aplicaciones.

55 Considerando el estado de la técnica actual, la aplicación de la capa termosensible, en forma de dispersión acuosa, se hace principalmente mediante sistemas de "espreado controlado" de alta precisión, que requieren en equipo y maquinaria inversiones elevadas.

60 Como se menciona en párrafos anteriores, la capa termosensible se integra de varios componentes: el formador de color, el desarrollador de color y un sensibilizador que se describen a continuación:

65

Formadores de color que son compuestos de Diamino fluorano, Diarilmetano y Azaftalidas, dentro de estos formadores de color se encuentran los que pueden desarrollar una coloración azul como la CVL (Caprolactama del Violeta de Cristal) tonos rojizos y de tono negro. Los formadores de color incluyen entre otros: Diarilmetanos como 4,4-bis (dimetil amina bencidroxil bencil) éter, N-halofenil leuco auramina, N-2,4,5-triclorofenil leuco auramina; Fluoranos como 2-dibencilamina-6-dietil aminafluorano, 2-anilina-6-dietil aminafluorano, 3-metil-anilina-6-dietil aminafluorano, 2-anilina-3-metil-6-dietil aminafluorano, 2-anilina-3-metil-6-(etilisopentil amina) fluorano, 3,6-dimetoxifluorano, 7,7'-bis-(3-dietilamino fluorano); Espiropiranos como 3-metilespirodinafto-pirano, 3-etilespirodinafto-pirano, 3-bencilespirodinafto-pirano, 3,3'-dicloroespirodinafto-pirano, 3-metilnafto-(3-metoxibenzo) espiro-pirano; Azaftalidas como 3-(2-etoxi-4-dietilaminafenil)-3-(octil-2-metilindol-3-1)-4-azaftalida, 3-(2-etoxi-4-dietilaminafenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-1)-4-azaftalida e Indolfalidas 3-(p-dimetilaminafenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-1) ftalida, 3-(p-dimetilaminafenil)-3-(2-metilindol-3-1) ftalida.

Desarrolladores de color que son compuestos fenólicos como: Bencil-4-hidroxibenzoato, Bis-(3-alil-4-hidroxifenil) sulfona, 2,4-dihidroxi difenil sulfona, 4-hidroxifenil-4-isopropoxifenil sulfona, p-hidroxibencil fenol, 4,4-disulfonil fenol, 3-bencil ácido salicílico, 3-isopropil ácido salicílico, 4,4'-tiodifenol fenol-formaldehído resina novrolac, Alfanaftol, Bisfenol-A, Bisfenol sulfona, 3,5-dimetil-4-hidroxi ácido benzoico, 4-4'-isopropileno difenol y 3-3'-dimetil-4-4'-tiodifenol.

Sensibilizadores que pueden ser compuestos de ácidos grasos, como la Acetamida. Amidas de ácido esteárico y compuestos de ácidos Para Hidroxi Benzoico, Dimetil tereftalato y dibencil tereftalato.

Otro componente fundamental para la estructura de la capa con buenas propiedades ópticas son los pigmentos blancos ó cargas tales como, Carbonato de Calcio precipitado, caolín calcinado, sílica, arcilla calcinada y/ó esferas plásticas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de un papel base de alta lisura como sustrato para recubrirlo con una capa termosensible al calor compuesta por una fina dispersión acuosa (emulsión) de formadores de color, reveladores de color y sensibilizadores que inicialmente son blancos e incoloros pero que a la aplicación de energía térmica adquieren color principalmente negro o azul, produciendo las imágenes requeridas. En la fórmula de la emulsión objeto de la presente invención se comprende la incorporación de un aditivo tensoactivo, controladores de espuma, pigmentos o cargas blancas y adhesivos naturales como almidones modificados y / o sintéticos como alcohol polivinílico de baja viscosidad parcialmente hidrolizados y terpolímeros en emulsión, consistentes en vinil acetato, Veova (vinil éster del ácido versático), y del acril éster libre de plastificantes.

Con el uso de un Papel Base de Alta Lisura se permite la eliminación de un precubierto sobre la superficie del mismo, ya que la lisura propia del papel proporciona la base adecuada sobre la cual se puede colocar la capa termosensible que contiene los formadores de color que darán al papel una superficie sensible al calor que reproduzca las imágenes requeridas.

En la presente invención se desarrolla una formulación que permite que se utilice el mecanismo de recubrimiento y calibración del espesor de la capa termosensible en fresco mediante el proceso de varillas entorchadas. Las características reológicas y de tensión superficial de esta formulación tienen el efecto de eliminar la huella característica de este proceso mientras la emulsión aún está fresca, y por lo tanto no deja huella de su trazo en la superficie ya seca. Así se obtiene una uniformidad y tersura de la capa termosensible que es más uniforme que lo que normalmente se puede obtener con este tipo de varillas. Este proceso de calibración es más económico que otros procesos alternos de recubrimiento como el de cortina o espreado controlado de alta precisión.

Una característica adicional de la presente invención es que asegura un buen anclaje de la capa termosensible sobre la superficie de alto brillo del papel de alta lisura no precubierto haciendo pasar el papel en una Supercalandra de tal forma que la cara lisa del mismo pase sobre los rodillos de acero, con lo cual cierra totalmente la superficie de la misma ayudando a la obtención de una superficie con alta lisura para recibir la capa termosensible. Además con esto se logra que la capa termosensible no se desprenda del papel base durante la aplicación de dicha capa o durante su uso en los equipos de impresión o posteriormente en la manipulación del impreso, conservando la calidad de las imágenes desarrolladas y evitando que se ensucie el equipo de impresión.

En la presente invención la formación del color se basa en una reacción de oxidación que sufre el formador de color provocada por sustancias ácidas e iniciada por una fuente externa de calor. En esta reacción el anillo molecular del formador de color se desdobra y se abre formando un complejo con el ácido que es el revelador de color a través de un puente de hidrógeno.

Dentro de la reacción es importante el efecto de los sensibilizadores, los cuales funcionan como los agentes promotores formando un compuesto eutéctico que controla el punto de fusión de los formadores de color y a los reveladores del mismo. Su efecto es contribuir además a obtener una imagen de mayor densidad.

5 Para el presente desarrollo se eligió un compuesto Diaminofluorano como Formador de Color Negro, cuya descripción química es la siguiente: 6'-(Dibutilamino)-3'-metil-2'-(Fenilamina) Espiro (Isobenzofuran-1(3H),9-(9h)-Xanten)-3-ona La Concentración del Formador de color en la tinta térmica se ajustó a dar las características deseadas; de igual manera se lleva a cabo la concentración del revelador de color.

10 Los reveladores de color que dan mejores resultados son entre otros compuestos fenólicos como Bisfenol A, p-hidroxibenzil fenol, también disponibles como Bis-(3 alil-4-hidroxi fenil)sulfona, benzil butil paraben, benzil4-hidroxibenzoato, 3,3-dimetil-4-4 thiobifenol. Para el presente desarrollo se eligió un revelador de color no-fenólico tal como un derivado de Bencenosulfonamida

15 Los sensibilizadores más comunes son entre otros Dibenzil Tereftalato, Dimetil Tereftalato además de compuestos de Diarileter En el presente desarrollo se eligió un Diarileter

Los pigmentos o cargas blancas utilizadas en este desarrollo son: carbonato de calcio precipitado, Sílice, bióxido de titanio y caolines calcinados, de un tamaño de partícula menor o igual a 1.5 micras. Las cargas blancas se seleccionan en función de su área superficial y forma de partícula. Los Carbonatos de calcio, caolines calcinados y sílices son entre otros los que dan las posibilidades de combinación. Para incrementar la opacidad del papel recubierto se utiliza una mezcla de Bióxido de Titanio y pigmentos sintéticos aunque es la propiedad de absorción la que determina la adecuada combinación de pigmentos. Estos pigmentos, entre otros efectos, también ayudan a prevenir la migración de la capa termosensible hacia el elemento térmico.

20 Las dispersiones para fijarse sobre la superficie de papel requieren de un adhesivo como el alcohol polivinílico. La presente invención utiliza Alcoholes Polivinílicos de baja viscosidad parcialmente hidrolizados como el producto Elvanol 51-05 ó kuraray 205 de 5 a 8 cP (centi Poises) y de 87-89 % de hidrólisis, además se incorporan como adhesivos especiales los almidones específicos para recubrimiento como los hidroxietilados y/o etilados de baja viscosidad del orden de 100 a 300 cP y emulsiones terpolímeras como ligantes, como el terpolímero de vinil acetato, vinil éster del ácido versático (Veova) y acril éster libres de plastificantes, las cuales tienen la función de promover una excelente resistencia en húmedo y en seco.

30 Otros aditivos necesarios son tensoactivos, dispersantes y antiespumantes para el control de la espuma y la adecuada reología de las formulaciones. La presente invención tiene la novedad de agregar a la fórmula una mezcla idónea entre tensoactivos líquido/aire y antiespumantes. Esta adición logra el efecto doble de suavizar la diferencia entre crestas y valles, típicos de los recubrimientos calibrados con la varilla entorchada y coadyuva con el adhesivo para anclar la capa termosensible a la fibra del papel de alta lisura. En la selección del tensoactivo y del antiespumante, se evaluaron diferentes clases y se seleccionaron los del tipo no iónico como el Surfynol 104 que desarrollan propiedades multifuncionales y los controladores de espuma que se componen por aceites minerales y derivados de sílica como el Drewplus 131. El Surfynol 104, al aumentar el peso molecular por medio de una reacción que incrementa el número de moles de óxido de etileno, produce un surfactante más hidrofílico que humecta el sustrato (papel de alta lisura) bajo condiciones de mayor dinámica. Los controladores de espuma se adicionan en proporciones estrictamente controladas en una relación de 1 a 1 y 1% respecto al sensibilizador, formador de color, y desarrollador de color.

En la presente invención, también se contempla el uso de ceras ó agentes lubricantes como el estearato de Zinc para evitar el desprendimiento de polvo ó finos hacia la fuente aplicadora de calor.

50 En la relación de otras patentes registradas tal como se describe en la patente WO2005084958 15-09-2005, la aplicación de la capa termosensible se realiza normalmente con equipo de lluvia controlada y de alta precisión que implica utilizar equipo con un alto costo de inversión. Cuando se ha utilizado la Varilla Entorchada para calibrar el espesor en fresco de la capa termosensible, ésta arrastra la emulsión fresca dejando una superficie estriada que degrada la calidad de la imagen que generaría la impresión térmica. Esta técnica es mencionada en la patente US 6,613,716 B2 02-09-2003. La fórmula objeto de la presente invención posee características de reología y tensión superficial que permiten obtener una superficie tersa y de lisura óptima del recubrimiento termosensible, que no presenta la rugosidad en forma de estrías que es típica o característica de los recubrimientos cuyo espesor en fresco es calibrado mediante el uso de varillas entorchadas. Además, la tenacidad de la emulsión en fresco y su adherencia al sustrato (papel de alta lisura), evitan que el contacto con la varilla entorchada arrastre la emulsión en fresco. Así, se logra el doble efecto de que el recubrimiento sea a la vez terso, con una superficie de óptima lisura (que coadyuva a la obtención de imágenes de alta definición) y con una cobertura total (que evita la presencia de áreas no sensibilizadas).

65 Con referencia a la lisura necesaria para recibir la capa sensible se encontró que los papeles con una cara lisa tienen un valor de lisura de 80 cm/min medidas en un aparato Bendsten. Dichos valores de lisura comparados con los que presenta un papel precubierto se describen en la siguiente tabla:

TABLA I

Descripción Papel	Peso Base G/M2	Lisura Bendsten cm ³ / min.
Papel alta Lisura sin precubierto	65	80
Papel precubierto	67	76

- 5 En la tabla I se pueden apreciar los valores de Lisura para papeles que son utilizados como base para los papeles térmicos. La propiedad de Lisura de un papel de alta lisura sin precubierto es prácticamente del mismo orden que en un papel con un precubierto.
- 10 La opacidad que es otro de los requisitos que da el precubierto en otros procesos se compensa con la introducción de un pigmento que otorgue opacidad en la formula de la capa termosensible. En el presente desarrollo se obtuvo con una mezcla de Caolín Calcinado 50 pts, Carbonato de Calcio 44 pts, Bióxido de Titanio 5 pts, Bióxido de Silicio 1 parte.
- 15 La elaboración de la capa termosensible implica la preparación individual de los siguientes reactivos:
1. Reactivo que incorpora el formador de color: Es el formador de color más una parte del sensibilizador, y la parte proporcional del adhesivo. Están presentes ayudas de dispersión, agentes antiespumantes, y aditivos para regular la viscosidad.
- 20 2. El reactivo ácido que acarrea el revelador del color que incluye el complemento del sensibilizador y el adhesivo necesario para fijar la formula. Están presentes ayudas de dispersión, agentes antiespumantes, dispersantes y aditivos para regular la viscosidad.
- 25 3. Cargas blancas debidamente dispersadas
- La preparación de los reactivos requiere un proceso de molienda. El tamaño de partícula debe aproximarse a un tamaño de 2 a 2.5 micras. Los molinos que se requieren para esta operación deben estar dotados de una chaqueta de enfriamiento para impedir que la temperatura se incremente durante el proceso y provoque una reacción prematura
- 30 Por separado se prepara la solución del alcohol polivinílico que luego se integra con los componentes anteriores en la forma que se describe más adelante en los ejemplos citados. La mezcla se inicia en un agitador de velocidad moderada y se controla el porcentaje de sólidos de acuerdo con la formulación.
- 35 A continuación se dan 6 ejemplos de la composición y el proceso de preparación de la Capa Termosensible adecuada para Papeles de Alta Lisura, así como los resultados de cada una después de haber sido aplicados sobre un Papel de Alta Lisura.
- EJEMPLO 1
- 40 El reactivo que contiene el Formador de Color (Compuesto de Diamino fluorano) se prepara de la siguiente manera:
- En un recipiente se prepara una solución de Alcohol Polivinílico al 20% el alcohol, puede ser un Elvanol ó kuraray de 5 a 6 cps y de una hidrólisis de 87 a 89 % paralelamente en un agitador Cowless de 1,750 RPM se agregan 3 partes del formador de color compuesto Diaminofluorano y 3.5 Partes de Diarileter y se agrega la solución de Alcohol Polivinílico previamente elaborado que representan 5 partes base seca y se dosifica una cantidad de antiespumante de la familia Drewplus I-131(aceites minerales y derivados de silica) en cantidad de 0.05% con respecto al formador de color utilizado, también se incorporan una mezcla de tensoactivos como Surfynol 420 y Surfynol 104 en, 0.05% del total de los demás integrantes.
- 50 La dispersión se introduce a un Molino con cámara de molienda enfriada por agua, hasta obtener un tamaño de partícula de 2.0 a 2.5 micras
- 55 El Reactivo Complementario que contiene el Revelador de color (no-fenólico derivado de Benceno sulfonamida) se prepara de la siguiente manera:
- En un recipiente se prepara una solución al 20 % de Elvanol 51-05 de 5 a 6 cps y 87-89 % de hidrólisis. El revelador de color se prepara igual que el reactivo que contiene el Formador de color. Se mezclan 8.5 partes de Revelador más 1.5 partes de sensibilizador y se controla su molienda a un tamaño de partícula de 2.0 a 2.5 micras.
- 60

Una vez terminadas las dispersiones de ambos reactivos estos se mezclan dentro de un agitador tipo Cowless y se incorpora la solución de alcohol polivinílico 5 pts base seca además una dispersión de Estearato de Zinc al 35%, 15 partes (base seca) y una pasta al 50 % de Caolín Calcinado 25 partes(base seca). La pasta así preparada se ajusta a una viscosidad de 15 segundos en la copa Ford N° 6. Es necesario en esta fase la combinación de agentes dispersantes y antiespumantes que se agregan según sean necesarios para el control de la fluidez de la capa Termosensible.

A continuación se indica en una tabla la composición de la mezcla que se utilizo en este primer ejemplo:

Descripción	Cantidad Base seca
Compuesto de Diamino fluorano	3.0
Revelador no-fenólico derivado de Benceno sulfonamida	8.5
Sensibilizador compuesto de Diarileter	5.0
Elvanol 51-05 de 5 a 6cps 87-89 % hidrólisis al 20% en solución.	10.0
Estearato de Zinc al 30%	15
Pasta Caolín calcinado al 50%	25
Antiespumante Drewplus L191	0.15
Tensoactivo Surfynol 104 y 420 (2,4,7,9Tetra metil.- 5 decino-4,7 diol)	0.15

EJEMPLO 2

Siguiendo la misma forma de preparación de ambos reactivos como en el EJEMPLO 1, se preparó la siguiente mezcla:

Descripción	Cantidad Base seca
Compuesto de Diamino fluorano	3.5
Revelador no-fenólico derivado de Benceno sulfonamida	8.5
Sensibilizador compuesto de Diarileter	5.0
Almidón Hidroxietilado de 46-66 WF al 20%	2.5
Elvanol 51-05 5 a 6cps 87-89 % hidrólisis AL 20% en solución.	2.5
Dispersión terpolímera del vinilacetato,Veova,y del acrílester	5.0
Estearato de Zinc al 30%	15
Pasta carbonato de Calcio al 30%	25
Antiespumante Drewplus L191	0.1
Tensoactivo Surfynol 104 y 420 (2,4,7,9Tetra metil.- 5 decino-4,7 diol)	0.1

En este Ejemplo se introdujo una proporción de almidón químicamente modificado de los que son ampliamente utilizados como coligantes en recubrimientos base agua. El poder adhesivo se mejora de esta forma y el almidón se plastifica para formar una película más flexible con materiales como el alcohol polivinílico, además se aprovecha la propiedad del almidón de regulador de flujo. También se introdujo una dispersión terpolímera (de Vinilacetato,Veova(vinil ester del ácido versático) y del acrílester para balancear las características de la capa siendo este una combinación de tres unidades de monómeros que aumentan la fuerza adhesiva entre las fibras del papel y la capa de color termosensible sin alterar sus propiedades de reproducir imágenes.

EJEMPLO 3

En este ejemplo también se siguió la misma forma de preparación que en los dos anteriores:

Descripción	Cantidad Base seca
Compuesto de Diamino fluorano	3.5
Revelador no-fenólico derivado de Benceno sulfonamida	8.5
Sensibilizador compuesto de Diarileter	5.0
Almidón Hidroxietilado de 46-66 WF al20%	2.5
Elvanol 51-05 5 a 6cps 87-89 % hidrólisis al 20%	2.5
Dispersión terpolímera del vinilacetato,Veova,y del acrílester	5.0
Mezla de pigmentos al 50%	25
Estearato de zinc al 30%	15
Antiespumante Drewplus L191	0.1
Tensoactivo Surfynol 104 y 420 (2,4,7,9Tetra metil.- 5 decino-4,7 diol)	0.1

En esta formulación los reactivos Formador de color y Revelador de color se preparan como se describe en el ejemplo 1, y se prepara de manera independiente una mezcla de pigmentos orientada a otorgar un mayor poder cubriente aunque sea menor el peso de la capa termosensible, dicha mezcla está constituida por 50 pts de caolín calcinado, 44 pts de carbonato de calcio 5 pts de Bióxido de titanio grado rutilico, y 1 pt bióxido de Silicio, esta mezcla se prepara humectando los componentes en dietilen glicol y Astropol 30 posteriormente esta mezcla se pasa a través de un molino de rodillos.

Una vez finalizada la preparación esta se aplica sobre diferentes papeles un papel de alta lisura de 65 g/m² y un papel precubierto de 67 g/m², mismos que aparecen en la tabla de resultados II. Para la aplicación de la capa termosensible se utiliza el sistema de Varilla Entorchada y la varilla no. 6 con el objeto de depositar 4 a 6 g/m².

EJEMPLO 4

En este ejemplo se utilizo la siguiente formula:

Descripción	Cantidad Base seca
Compuesto de Diamino fluorano	3.5
Revelador no-fenólico derivado de Benceno sulfonamida	8.5
Sensibilizador compuesto de Diarileter	5.0
Almidón Etilado al 20%	4.0
Elvanol 51-05 5 a 6cps 87-89 % hidrólisis	6.0
Pasta carbonato de Calcio al 50%	25
Estearato de Zinc al 30%	10
Antiespumante Drewplus L191	0.1
Antioxidante Mixim ao-30	0.1
Tensoactivo Surfynol 104 y 420 (2,4,7,9Tetra metil.- 5 decino-4,7 diol)	0.1

La preparación de los reactivos Formador de color y revelador de color es de acuerdo al ejemplo 1 la pasta de pigmento en este ejemplo es a partir de carbonato de Calcio, el cual se prepara humectando en el mismo medio descrito en el ejemplo 3. La pasta resultante se termina al 50% de sólidos. En este ejemplo se busca otorgar resistencia al envejecimiento del papel buscando que la imagen impresa perdure, lo cual se desarrolla a través de productos antioxidantes que evitan el amarillamiento y pérdida de la imagen. La mezcla final que constituye la capa termosensible es depositada a través del mecanismo de Varilla Entorchada.

EJEMPLO 5

En este ejemplo se utilizo la siguiente formula:

Descripción	Cantidad Base seca
Compuesto de Diamino fluorano	3.5
Revelador no-fenólico derivado de Benceno sulfonamida	8.5
Sensibilizador compuesto de Diarileter	5.0
Almidón Hidroxietilado al 20%	4.0
Elvanol 51-05 5 a 6cps 87-89 % hidrólisis al 20% en solución.	6.0
Pasta Caolin calcinado al 50%	25
Estearato de zinc al 30%	15
Antiespumante drewplus I-131	0.1
Tensoactivo Surfynol 104 y 420 (2,4,7,9Tetra metil.- 5 decino-4,7 diol)	0.1

La preparación del reactivo formador de color y revelador de color es de acuerdo al ejemplo 1 la pasta de pigmento en este ejemplo es a partir de caolín calcinado, el cual se prepara humectando en el mismo medio descrito en el ejemplo 3.

Este ejemplo ilustra la diferencia entre un papel que presenta una resistencia al envejecimiento como en el ejemplo 4 en la capa termosensible .

EJEMPLO 6

5 En este ejemplo se utilizó la siguiente fórmula:

Descripción	Cantidad Base seca
Compuesto de Diamino fluorano	3.5
Revelador no-fenólico derivado de Benceno sulfonamida	8.5
Sensibilizador compuesto de Diarileter	4.0
Elvanol 51-05 5 a 6cps 87-89 % hidrólisis al 20%	6.0
Antioxidante Mixim Ao-30	0.1
Mezcla de Pigmentos al 50%	25
Estearato de Zinc al 30%	10
Antiespumante Drewplus L-191	0.1
Tensoactivo Surfynol 104 y 420 (2,4,7,9Tetra metil.- 5 decino-4,7 diol)	0.1

10 Cada uno de estos ejemplos se preparó de acuerdo al ejemplo 1 utilizando los equipos descritos. El tamaño de partícula debe estar entre 2.0 2.5 micras. Las preparaciones de color térmico así desarrolladas fueron aplicadas sobre dos tipos de papeles utilizando la varilla no. 6 para depositar en promedio de 4 a 6 g/m² la viscosidad se ajustó en todos los casos para dar 15 seg en la copa Ford N° 4.

Los resultados de los ejemplos así preparados aparecen en la siguiente tabla

15 TABLA II

	Papel Alta lisura 65 g/m²	Papel precubierto 67 g/m²
	INTENSIDAD DE IMAGEN	INTENSIDAD DE IMAGEN
Ejemplo 1	Mayor definición de Imagen	Imagen definida
Ejemplo 2	Mayor definición de Imagen	Imagen definida
Ejemplo 3	Mayor definición de Imagen	Imagen definida
Ejemplo 4	Mayor definición de Imagen	Imagen definida
Ejemplo 5	Mayor definición de Imagen	Imagen definida
Ejemplo 6	Mayor definición de Imagen	Imagen definida

20 Para evaluar la INTENSIDAD DE IMAGEN se utilizó un impresor térmico de Zebra Atlantek y un Densitómetro Macbeth 1200

25 Los ejemplos 1 a 6 se cubrieron sobre dos tipos diferentes de papel, un papel precubierto que presenta una Capa de Caolín y Adhesivos Naturales y Sintéticos como Almidón y Látex de Estireno Butadieno y un papel sin recubrir pero que presenta ALTA LISURA en una de las caras que, como se dice en otros párrafos, se debe principalmente a que en su proceso de fabricación y en estado húmedo, se pone en contacto con una superficie metálica de alto brillo y la pulpa tiene una composición tal que favorece este efecto de ALTO BRILLO. La Lisura así obtenida se puede apreciar por los resultados mostrados en la TABLA I

30 Se generaron imágenes de textos, logotipos con áreas oscuras y se copiaron códigos de barras. Los textos se pasaron por un escáner y se procesaron exitosamente en un software de reconocimiento óptico de caracteres. Las áreas de color sólido de las figuras de logotipos resultaron satisfactoriamente densas. Los códigos de barras se leyeron en un lector comercial que los identificó correctamente.

35 Los mejores resultados se obtuvieron cuando se agrega un ligante ya sea almidón hidroxietilado ó etilado ó una dispersión terpolímera como en los ejemplos 3, 5 y 6. En estos ejemplos también influye en una mejora de la impresión la presencia de una combinación de pigmentos blancos ó cargas. De estos ejemplos el papel que presenta más adhesividad entre la capa termosensible y la base es el ejemplo 3 debido a la presencia como ligante de un terpolímero en la formulación.

40 Para aplicar la Capa termosensible se utiliza el mecanismo de Varillas Entorchadas utilizando la Varilla no. 6, de esta manera se logra una distribución uniforme del peso de la capa termosensible, de 4 a 6 g/m² a todo lo ancho de la cinta de papel sin que sea necesario un sistema tan complejo como el que utiliza un sistema de espreas

45 En la comparación de la intensidad de las imágenes obtenidas utilizando el proceso descrito con otras obtenidas usando papeles sensibles que utilizan otros procesos, se observa que las que se obtienen con el proceso aquí descrito son mejores en algunos casos o cuando menos iguales.

Considerando todo lo expresado en las Patentes existentes y considerando el costo del producto final para su colocación en el mercado, se desarrolló un proceso que diera oportunidad de competir en costo-precio bajando los costos de materias primas y procesamiento y así poder ofrecer un producto de calidad similar y menor precio.

La Primera etapa de la investigación fue dedicada a la búsqueda de un papel base cuyas características y especificaciones permitieran tener en una de sus caras las condiciones reclamadas en la producción de un papel recubierto con una capa sensible al calor tales como alta lisura y baja absorción que permitiera recibir dicha capa sin afectación a su respuesta cuando se tratara de hacer la impresión aplicando calor.

De esta investigación selectiva se encontró que el papel base que proporcionaba las propiedades de lisura y absorción es un papel fabricado y secado sobre un secador con superficie cromada que permite que la superficie del papel obtenido tenga las características necesarias de lisura para recibir recubiertos sin problemas de superficie. A este tipo de papel se le conoce como Monolúcido.

Para aun mejorar la superficie del papel Monolúcido y disminuir su absorción tuvo que ser pasado en una calandra, a través de rodillos de acero y algodón y así obtener un papel que pudiera recibir la capa termosensible conservando una superficie con la lisura y absorción requeridas.

Una vez conseguido el Papel que sirve de base para la capa de material sensible al calor se procedió a desarrollar la o las formulaciones de la misma que se colocarían en su superficie para terminar el producto.

En el desarrollo de la composición de la capa termosensible que se debe colocar en la superficie del papel Monolúcido que se decidió aprovechar como base, se encontró con otra condición específica necesaria para poder utilizar el equipo recubridor adecuado y que es el que utiliza el sistema de Varilla Entorchada ya que siendo el único económico se tendría que ajustar la composición de la capa sensible para ser colocada en forma adecuada con dicho equipo y requería de formulaciones específicas que dieran la fluidez y movilidad que permitiera el uso del equipo disponible y tanto en la calibración con la varilla entorchada como en los rodillos de la máquina impregnadora lograr la formación de una superficie de la capa termosensible que será tersa y sin estrías. Dichas características reológicas permiten que la tensión superficial, la fluidez y movilidad de la emulsión en fresco trabajen conjuntamente para borrar la mayor parte de las estrías que deja como huella la varilla entorchada. Esto obligó a que se probaran multitud de formulaciones que se pudieran usar sin invadir conocimientos ya protegidos por patentes anteriores.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, **caracterizado** porque se utiliza un papel de alta lisura no recubierto previamente como sustrato o base del papel térmico, sobre el cual se aplica una emulsión acuosa que contiene los componentes formador de color, desarrollador de color y sensibilizador, y además al menos un aditivo tensoactivo, seleccionado de entre los de tipo no iónico, y controladores de espuma a base aceites minerales, derivados de sílice y surfactantes, y adhesivos especiales, almidones modificados; y porque dicha emulsión, al secarse, forma la capa termosensible.
- 10 2.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el proceso de aplicación para recubrir el papel base de alta lisura, comprende el paso de calibración del espesor en fresco de la capa termosensible directamente sobre el papel base usando el sistema de Varilla Entorchada.
- 15 3.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el aditivo tensoactivo que forma parte de la emulsión acuosa comprende agentes dispersantes multifuncionales que incluyen un dispersante de peso molecular aumentado con un mayor número de moles de óxido de Etileno constituido por una molécula no iónica con una sección hidrofílica en medio de dos grupos hidrofóbicos simétricos que aumenta la tensión superficial estática; y porque
- 20 la formulación de la emulsión que constituye a la capa termosensible comprende además un controlador de espuma compuesto por aceites minerales y derivados de sílica como los Drewplus 131 y L-191 en proporciones estrictamente controladas en una relación de 1 a 1 y 1% respecto al sensibilizador, formador de color y desarrollador de color.
- 25 4.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 3 **caracterizado** porque la composición del aditivo tensoactivo contiene un componente no iónico como el 2,4,7,9-tetrametil-5-alquino-4-7-diol de la familia de Surfynol 104 y Surfynol 420
- 30 5.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la composición del aditivo tensoactivo contiene un agente controlador de espuma que a su vez está integrado por una combinación de aceites minerales y derivados de sílica y surfactantes como el Drewplus L-131.
- 35 6.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque en la formulación de la capa termosensible se incorpora un aditivo adherente para asegurar el anclaje y estabilidad mecánica de la capa termosensible directamente sobre el papel de alta lisura.
- 40 7.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el aditivo adherente contiene almidones modificados de baja viscosidad, de entre 100 y 300 cP Brookfield, y más específicamente inferior a 200 cP, y alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado de 5 a 8 y más específicamente de 6 a 7 cP con un grado de Hidrólisis de 88%.
- 45 8.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el aditivo adherente contiene almidones modificados como hidroxietilados y etilados de baja viscosidad que estabilizan la formulación de la capa termo sensible y evita la gelación en combinación con el agente tensoactivo.
- 50 9.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el aditivo adherente contiene un alcohol polivinílico de baja viscosidad parcialmente hidrolizados de 5 a 8 cP y más específicamente de 6 a 7 cp y un grado de hidrólisis de 86 a 89 % especialmente diseñado para estas aplicaciones, que en combinación con el tensoactivo no iónico estabiliza la formulación de el color termosensible.
- 55 10.- Proceso para la fabricación de papel térmico para la impresión de imágenes y textos en impresores térmicos, según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el aditivo adherente contiene un terpolímero que es una emulsión terpolímera del vinil acetato, Veova (vinil éster del ácido versático), y del acrílester libre de plastificantes.
- 60 11.- Un papel térmico obtenido según un proceso de fabricación como el descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque comprende, como sustrato, un papel de alta lisura no precubierto, con un valor de lisura de 80 cm³/min. y una capa termosensible.

- 5 12.- Un papel térmico, según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la capa termosensible, además de los componentes formador de color, desarrollador de color y sensibilizador, contiene al menos un aditivo tensoactivo, seleccionado de entre los de tipo no iónico, y controladores de espuma a base aceites minerales, derivados de sílice y surfactantes, entre los que se incluyen el Drewplus L-131 y L-191, y adhesivos especiales que incluyen alcohol polivinílico de bajo peso molecular, parcialmente hidrolizado y de viscosidad controlada de 5 a 8 cP, almidones modificados seleccionados de entre los hidroxietilados y etilados de baja viscosidad, de entre 100 a 300 cP (Brookfield), y de 3 a 6 partes base seca de un terpolímero de vinil acetato, vinil éster y acril éster libre de plastificantes.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030686

②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.05.2010

③② Fecha de prioridad: **11-11-2008**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B41M5/40** (2006.01)
B41M5/41 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2005032838 A1 (ARJO WIGGINS LIMITED) 14.04.2005, página 4, línea 1- página 9, línea 13; ejemplo 1.	1-12
A	US 6562755 B1 (HALBROOK, JR et al.) 13.05.2003, columna 3, líneas 5 – columna 4, línea 46; columna 6, líneas 63-67.	1-12
A	US 6165937 A (PUCKETT et al.) 26.12.2000, columna 3, línea 65 – columna 4, línea 7; columna 5, línea 33 – columna 8, línea 8; columna 10, línea 16-20.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 04.12.2012	Examinador S. González Peñalba	Página 1/4
--	-----------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B41M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.12.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2005032838 A1 (ARJO WIGGINS LIMITED)	14.04.2005
D02	US 6562755 B1 (HALBROOK, JR et al.)	13.05.2003
D03	US 6165937 A (PUCKETT et al.)	26.12.2000

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente solicitud de patente, según ha sido presentada, hace referencia a un procedimiento de fabricación de un papel térmico (reivindicaciones 1-10) y al papel térmico que presenta su superficie con características termosensibles. Dicho papel térmico tiene como sustrato un papel de alta lisura no recubierto previamente, sobre el que se aplica una emulsión acuosa compuesta por un formador de color, un desarrollador de color y un sensibilizador, y que contiene al menos un aditivo tensioactivo, controladores de espuma y adhesivos (reivindicaciones 11-12).

NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA ARTS. 6 Y 8 DE LA LP

El documento D01 hace referencia a un papel térmico y a su método de preparación. Dicho papel térmico comprende un sustrato revestido con una capa que contiene un pigmento y sobre dicha capa se imprime una tinta térmica que contiene una dispersión acuosa de un formador de color, un desarrollador de color y un sensibilizador. Y puede incluir también uno o más surfactantes y agentes antiespumantes (véase página 4, línea 1-página 9, línea 13 y ejemplo 1).

El documento D02 se refiere a materiales de registro termosensibles tal como papel térmico con un compuesto termocrómico impreso en el lado opuesto de la capa termosensible. Dicha capa termosensible está compuesta por un formador de color, un desarrollador de color y sensibilizadores. Puede también contener aditivos tales como agentes tensioactivos y antiespumantes. La capa termosensible se encuentra encima de un revestimiento base convencional colocado sobre el sustrato (véase columna 3, línea 5- columna 4, línea 46 y columna 6, líneas 63-67).

El documento D03 se refiere a papeles térmicos que contienen al menos un compuesto fluorescente-infrarrojo cercano (NIRF), que puede estar incorporado, entre otros, en el sustrato base, en el revestimiento base o en el revestimiento termosensible. El revestimiento termosensible comprende un formador de color, un desarrollador de color y sensibilizadores; y puede contener también surfactantes, adhesivos y antiespumantes (véase columna 3, línea 65-columna 4, línea 7; columna 5, línea 33-columna 8, línea 8; columna 10, líneas 16-20).

Ninguno de los documentos D01 a D03 citados o cualquier combinación de los mismos revela la utilización de un papel térmico compuesto por un papel base de alta lisura de forma que no requiera un recubrimiento previo a la impregnación con la capa termosensible. En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-12 de la solicitud es nueva, se considera que implica actividad inventiva según los artículos 6 y 8 de la LP.