

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713163-1 A2**

(22) Data de Depósito: 29/06/2007
(43) Data da Publicação: 03/04/2012
(RPI 2152)



(51) *Int.Cl.:*
B41M 5/42

(54) **Título:** MATERIAL DE REGISTRO SENSÍVEL AO CALOR

(30) **Prioridade Unionista:** 12/07/2006 DE 10 2006 032 521.4

(73) **Titular(es):** PAPIERFABRIK AUGUST KOEHLER AG.

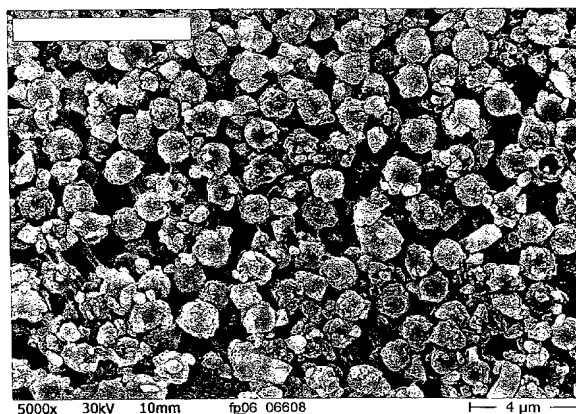
(72) **Inventor(es):** MICHAEL HORN, UWE BRASCH

(74) **Procurador(es):** ANTONIO MAURICIO PEDRAS ARNAUD

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007005796 de 29/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/006474de 17/01/2008

(57) **Resumo:** MATERIAL DE REGISTRO SENSÍVEL AO CALOR. É descrito um material de registro sensível ao calor com um suporte plano, uma camada termo-reativa em pelo menos um lado do suporte plano e uma camada intermediária formada entre o suporte plano e a respectiva camada termo-reativa, que contém pigmentos em esfera-oca incorporados em um ligante, assim como opcionalmente com outras camadas e/ou camadas superiores. Esse material é caracterizado pelo fato de os pigmentos em esfera-oca estarem presentes como pigmento-compósito, sendo que sobre a superfície de um pigmento em esfera-oca orgânico aderem partículas de pigmento em nanoescala. Esse material pode ser fabricado a baixo custo com elevada velocidade operacional. As camadas intermediárias propostas de acordo com a invenção mostram uma capacidade ideal isolante. Elas produzem também uma redução ou eliminação de uma transparência indesejada das inscrições, especialmente no caso da formação nos dois lados das camadas termo-reativas sobre o suporte plano. O material de registro mostra elevada densidade óptica, excelente executabilidade na impressora térmica, especialmente sem depósitos ou cola no cabeçote térmico em caso de aplicação, assim como um aspecto homogêneo da impressão térmica.





"MATERIAL DE REGISTRO SENSÍVEL AO CALOR".

A presente invenção refere-se a um material de registro sensível ao calor com um suporte tipo folha, uma camada termo-reativa em pelo menos um lado do suporte tipo folha e uma camada intermediária formada entre o suporte tipo
5 folha e a respectiva camada termo-reativa, que contém pigmentos de esfera-oca embutidos em um ligante, assim como se necessário com outras camadas e/ou camadas superiores.

10 Um material de registro sensível ao calor do tipo acima mencionado consta no documento US-A-6 759 366. Esses material apresenta no lado superior e no lado inferior do substrato de suporte respectivamente uma camada termo-reativa. O substrato de suporte é a base principalmente
15 de celulose. Ele é termicamente isolante. Com isso, é assegurado que durante a impressão térmica apareça somente no lado impresso um símbolo. Preferivelmente, é formada entre o substrato de suporte e as camadas termo-reativas uma camada primer, que serve para melhorar a
20 aderência das camadas. Além disso, ela deve proteger a camada termo-reativa contra a ação de componentes ativos do substrato. As camadas primer são feitas com base em uma mistura aquosa, que contém principalmente argila ("clay"). O material de registro sensível ao calor
25 conhecido pode apresentar os assim-chamados Topcoats, que produzem outras propriedades desejadas do material.

O material de registro sensível ao calor conhecido, que consta no documento US-A 6 759 366 mostra diversas desvantagens: as propriedades isolantes acima referidas
30 não são satisfatórias. No caso da aplicação de um substrato de suporte fino com capacidade isolante normal é necessário formar as camadas primer com uma elevada aplicação de peso já que caso contrário poderia ocorrer uma ruptura indesejada de um lado para o outro. Se fosse
35 escolhido um substrato de suporte mais forte, então isso acarretaria custos mais elevados, uma rigidez inconvenientemente alta do material e uma adaptação ruim

do cabeçote térmico à superfície de substrato. Além disso, no caso da formação simultânea das camadas intermediárias contendo argila na aplicação das respectivas massas de revestimento, poderiam ocorrer 5 dificuldades de forma que as propriedades reológicas das massas de revestimento precisariam ser seletiva e dispendiosamente controladas. Outras desvantagens puderam ser observadas pelo fato de haver limitação com relação à formação simultânea, a baixo custo, das camadas 10 intermediárias contendo argila na seleção do método de aplicação quando se trata de obter um alisamento de superfície das camadas intermediárias, que seja elevado e especialmente favorável às propriedades de impressão. Finalmente, a velocidade de aplicação máxima é limitada 15 devido ao método problemático do ponto de vista reológico da massa de revestimento contendo argila.

Por esse motivo, é tarefa da presente invenção, aperfeiçoar o material de registro designado acima de forma que as desvantagens assinaladas sejam sanadas. 20 Especialmente, deve-se assegurar uma ação isolante satisfatória em caso de peso de superfície o menor possível das camadas intermediárias e de pequeno peso de superfície do suporte tipo folha assim como um poder de fixação suficientemente absoritivo para os materiais em 25 estado fundido. As camadas intermediárias favorecem a opacidade de todo o material de registro, de forma a evitar uma transparência das respectivas inscrições dos dois lados do material de registro o máximo possível. Pode-se obter ainda espessura óptica elevada, boa 30 executabilidade na impressora térmica, especialmente sem depósito ou cola na impressão térmica no caso de aplicação, assim como uma aspecto homogêneo ou uniforme da impressão térmica. O material de registro pode ser fabricado a baixo custo. Existe principalmente a 35 possibilidade da formação simultânea das duas camadas intermediárias e/ou das camadas termo-reativas com elevada velocidade de revestimento.

De acordo com a invenção, essa tarefa é solucionada através de um material de registro sensível ao calor do tipo inicialmente descrito, de forma que os pigmentos em esfera-oça estão presentes como pigmento-compósito, sendo
5 que sobre a superfície de um pigmento em esfera-oça orgânico aderem partículas de pigmento em nanoescala. A idéia central da invenção é a formação especial da camada intermediária entre a camada termo-reativa e o suporte tipo folha, sendo que pelo menos uma camada
10 intermediária contém pigmento-compósito do tipo descrito em um ligante adequado, ou seja, trata-se de um pigmento-compósito, cujo núcleo representa um pigmento em esfera-oça orgânico, sendo que sobre sua superfície aderem partículas de pigmento em nanoescala.

15 Preferivelmente, o ligante da camada intermediária está presente na forma de um polímero natural e/ou sintético. Neste caso, a invenção é basicamente livre na escolha, na medida em que a termo-reação desejada não é prejudicada. É preferido um ligante na forma de amidos hidrosolúveis,
20 derivados de amido, hidroxietilceluloses, alcoóis polivinílicos, alcoóis polivinílicos modificados, copolímeros de acrilamida-(met)acrilato e/ou terpolímeros de acrilamida-acrilato-metacrilato. Materiais desse tipo produzem um revestimento que é hidrosolúvel.

25 Por outro lado, além de materiais desse tipo, também existem aqueles que produzem uma estrutura hidrosolúvel no caso da formação das camadas intermediárias. Neste caso, trata-se, por exemplo, de látices, como por exemplo Ester poliacrilato, copolímero de estireno-acrilato
30 Ester, copolímeros de polivinilacetato-butadieno, poliuretano, copolímeros de acrilato-butadieno, polivinilacetato e/ou copolímeros de acrilonitrila-butadieno e similares. O ligante serve especialmente para ligar as camadas intermediárias favoravelmente com o
35 suporte tipo folha, mas também para assegurar uma ligação ideal à camada subsequente. O habilitado na técnica considera a possibilidade de ,em caso especial, empregar

um ligante especialmente adequado ou uma mistura de ligante.

Os pigmentos em esfera-oça orgânicos que representam o núcleo dos pigmentos-compósitos utilizados de acordo com a invenção, são conhecidos no estado da técnica. Até então, não são conhecidos pigmentos em esfera-oça orgânicos, sobre cuja superfície aderem partículas de pigmento em nanoescala, conforme são utilizadas no âmbito da invenção como "pigmentos-compósitos". No caso da formação das camadas intermediárias do material de registro, de acordo com a invenção, dispersões aquosas do pigmento-compósito são empregadas após inserção de ligantes adequados. No curso do método para a fabricação do material de registro, no qual se desenrolam processos de secagem, a porção aquosa da dispersão dos pigmentos-compósitos é evaporada, sendo que a fase aquosa que se encontra dentro das esferas-ocas dos pigmentos - compósitos se evapora de tal forma que permanecem esferas-ocas preenchidas com ar no pigmento-compósito. O pigmento-compósito apresenta preferivelmente um diâmetro-equivalente esférico de cerca de 1 a 10 μm , especialmente cerca de 1,5 a 2,5 μm . As esferas ocas contidas ali apresentam preferivelmente um diâmetro-equivalente esférico de cerca de 0,7 a 5 μm , especialmente cerca de 0,8 a 1,5 μm . É especialmente vantajoso se os pigmentos em esfera oca orgânicos apresentarem um volume de espaço oco de cerca de 20 a 70%, especialmente cerca de 20 a 55%. O material de parede dos pigmentos orgânicos em esfera-oça é de tal forma estruturado que ele apresenta, por um lado, a resistência necessária, por outro, possibilita a saída da fase aquosa contida ali originariamente, através de uma porosidade suficiente. A fabricação de pigmentos em esfera-oça orgânicos desse tipo é habitual no estado da técnica. Conseqüentemente, seu material de parede é composto em geral de polímeros orgânicos, especialmente a base de resinas de estireno-acril. Outros materiais de parede podem ser empregados também, o que faz parte do

procedimento do habilitado na técnica, desde que a termo-
reação desejada não seja prejudicada. No âmbito da
invenção, não são empregados portanto, pigmentos
orgânicos em esfera-oca puros, conhecidos no estado da
5 técnica, mas pigmentos orgânicos em esfera-oca, que são
modificados na superfície.

O habilitado na técnica não encontra nenhum problema em
fabricar o pigmento-compósito utilizado, de acordo com a
invenção, com base nos pigmentos em esfera-oca orgânicos
10 do estado da técnica, para cumprir as exigências da
presente invenção. Assim, é possível por exemplo aquecer
bem pouco os pigmentos orgânicos em esfera-oca de tal
forma que sua superfície amoleça em certa escala, para
então em um processo de mistura as partículas de pigmento
15 em nanoescala aderirem sobre ela. Os pigmentos em esfera-
oca orgânicos também podem ser aplicados em meios aquosos
sobre a superfície dos pigmentos orgânicos em esfera-oca.
Isso pode ser feito mediante inserção de um agente
adesivo adequado. Na escolha dos agentes adesivos não há
20 também qualquer restrição fundamental para o habilitado
na técnica. Trata-se especialmente de um copolímero, que
é atribuído à conversão de um ou mais ácidos
dicarboxílicos como monômero e um ou mais monômeros na
forma de diamina, triamina, dialcanolamina e/ou
25 trialcanolamina. Entre essas aminas, é preferido o
monômero diamina na forma de dietanolamina e/ou
trietanolamina. A princípio, é especialmente vantajoso um
copolímero à base de uma poliamida, sendo que este é
atribuído ácidos dicarboxílicos C_2-C_{10} ramificados ou não
30 ramificados, saturados ou insaturados, especialmente na
forma de ácido adipínico e da amina assinalada. A
fabricação inteira do pigmento-compósito é feita
preferivelmente em uma dispersão aquosa, inserida em
medidas de homogeneização usuais. Também pode ser
35 realizado um processo de moagem, no qual recomenda-se
empregar agentes auxiliares dispersantes ou de moagem. Na
dispersão aquosa então aplicada é colocado também o

ligante já mencionado. A dispersão aquosa de aplicação para a formação das camadas intermediárias pode conter porém outros aditivos, para otimizá-la.

Existe também a possibilidade de prover as superfícies dos pigmentos em esfera-oca orgânicos de grupos funcionais. Neste caso, pode se tratar, por exemplo, de grupos carboxilato. Os grupos funcionais através de uma ligação química com as respectivas partículas de pigmento em nanoescala especialmente selecionadas fazem com que estas adiram fixamente na superfície dos pigmentos em esfera-oca orgânicos. O pigmento-compósito então obtido não é criticamente restrito com relação ao seu diâmetro. Verificou-se que o pigmento-compósito apresenta preferivelmente um diâmetro equivalente esférico de cerca de 1 a $10\mu\text{m}$, especialmente de 1,5 a $2,5\mu\text{m}$.

Quanto às partículas de pigmento em nanoescala, com base nas quais os pigmentos em esfera-oca orgânicos são modificados na superfície e otimizados com relação às propriedades de superfície, podemos mencionar o seguinte: trata-se especialmente de carbonatos alcalinos-terrosos, especialmente de carbonato de cálcio e/ou de magnésio, dolomita, hidróxido de alumínio cristalino e/ou amorfo, silicatos de campo, sulfato de cálcio e/ou de magnésio, dióxido de titânio, argilas calcinadas, argilas, talco, micas, óxido de zinco, pigmentos de ferro transparentes, pigmentos corantes, pigmentos sintéticos a base de poliestireno e/ou à base de resinas de uréia-formaldeído. Neste caso, é especialmente preferível que o carbonato de cálcio esteja presente na forma de carbonato de cálcio precipitado e/ou natural, especialmente com estrutura cristal de vaterita ou aragonita, e/ou na forma de carbonato de cálcio natural moído. Com relação ao diâmetro equivalente esférico das partículas de pigmento em nanoescala a invenção não está sujeita a qualquer restrição crítica. É preferível que seu diâmetro equivalente esférico seja cerca de 20 a 50 nm, especialmente cerca de 150 a 300 nm.

Em complemento ao termo "pigmento-compósito" na forma de pigmentos orgânicos em esfera-oca de superfície modificada, devemos mencionar o seguinte: Quando neste caso se fala de "esferas-ocas", isso deve ser entendido num sentido o mais amplo possível. Por um lado, são incluídos expressamente formatos redondos ou esféricos, por outro, também são incluídas partículas do tipo esfera-oca, tal como aquelas que apresentam uma estrutura de formato semi-esférico oco. Para o objetivo almejado é de suma importância que "esferas ocas" ou formatos correspondentes no material de registro sensível ao calor, possibilitem principalmente a capacidade isolante desejada com base em inclusões de ar e produzam além disso as propriedades modificadas avançadas mediante aplicação de partículas em nanoescala sobre sua superfície. Conseqüentemente, são assim ajustadas propriedades de superfície de ação positiva.

Verificou-se que a inserção dos pigmentos-compósitos assinalados produz uma solução ideal da tarefa colocada, conforme foi acima descrito. É surpreendente que eles não sejam prejudicados em sua eficácia em todo o processo de fabricação no caso de uma interferência patente de forças de cisalhamento, e também durante o revestimento empregado neste caso vantajosamente por meio de prensa de colagem de película. Surpreendentemente o alisamento obtido neste caso das camadas intermediárias é alto inclusive sem auxílio de medidas adicionais de alisamento, o que age vantajosamente sobre a qualidade da imagem de impressão.

É preferível se as duas camadas intermediárias do material de registro sensível ao calor, de acordo com a invenção, contém os pigmentos-compósitos assinalados. A inserção quantitativa desses pigmentos não está sujeita à nenhuma restrição crítica. Naturalmente, pelo menos uma das camadas intermediárias contém os pigmentos-compósitos em uma quantidade de 5 a 90% em peso, especialmente de cerca de 80 a 50% em peso, com relação à massa seca do

material de camada intermediária. Desse modo, é especialmente vantajoso se o suporte tipo folha do material de registro apresentar nos dois lados uma camada termo-reativa com camadas intermediárias contendo pigmentos-compósitos. Também podem ser inseridos outros aditivos no material de registro, de acordo com a invenção, no âmbito de considerações puramente técnicas visando o favorecimento de propriedade, especialmente agentes de branqueamento ópticos.

Em casos específicos, mostrou-se conveniente o fato de pelo menos uma das camadas intermediárias conter outros pigmentos para o controle da porosidade e da capacidade de adsorção da camada intermediária. A otimização da porosidade e do comportamento de adsorção atua vantajosamente sobre a qualidade da imagem de impressão e sobre a executabilidade na impressora térmica. Assim, a imagem de impressão é fixada através de uma porosidade ideal de modo especialmente vantajoso. Os outros pigmentos, que podem estar presentes na camada intermediária, estão presentes na forma de carbonato de cálcio natural ou precipitado, argilas ou argilas calcinadas, diatomitos, óxido de alumínio, hidróxido de alumínio, ácidos silícicos, silicatos de magnésio e/ou carbonatos de magnésio. Também podem ser empregados outros pigmentos orgânicos, como por exemplo condensado de uréia-formaldeído e similares. Vantajosamente, os outros pigmentos são otimizados com relação ao diâmetro equivalente esférico e ajustados a um diâmetro equivalente esférico de cerca de 0,1 a 10 μm , especialmente de cerca de 1 a 5 μm .

A escolha do material do suporte tipo folha também não é crítica. Assim, pode se tratar de um suporte de papel em base de fibra de celulose, de um suporte de papel sintético, cujas fibras são compostas total ou parcialmente de fibras plásticas, e também pode se tratar de uma lâmina plástica.

Preferivelmente, o suporte tipo folha, as camadas

intermediárias e as camadas termo-reativas, são otimizadas com relação ao seu peso específico por área. É preferível que o suporte tipo folha apresente um peso específico por área de cerca de 20 a 600 g/m², especialmente de cerca de 40 a 300 g/m², que as camadas intermediárias apresentem um peso específico por área de cerca de 1 a 10 g/m², especialmente de 2 a 6 g/m², e/ou as camadas termo-reativas um peso específico por área de 1 a 8 g/m², especialmente cerca de 2 a 6 g/m². O peso específico por área do material de registro sensível ao calor, de acordo com a invenção, situa-se preferivelmente entre cerca de 30 a 650 g/m², especialmente entre cerca de 40 e 100 g/m², para atender as exigências práticas.

No âmbito da invenção é possível prever outras camadas. Assim, pode se tratar por exemplo de uma camada externa, que tem a função de uma camada protetora. Uma camada assim é vantajosamente composta de polímeros formadores de película, como alcoóis polivinílicos, alcoóis polivinílicos modificados, poliacrilatos e poliuretanos, nos quais são incorporados ainda pigmentos, sendo conveniente reticular o polímero formador de película. A função da camada protetora é favoravelmente mantida se o polímero formador de película é amplamente reticulado. A reticulação é feita geralmente por inserção de agentes promotores de reticulação durante a secagem da massa seca empregada na formação da camada protetora.

No caso da escolha do formador de cor e do revelador de cores para as camadas termo-reativas do material de registro, de acordo com a invenção, não existe restrição relevante. Neste caso, são preferidos formadores de cor presentes na forma de 2-anilino-3-metil-6-dietil-amino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilamino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-,N-p-toluidino-amino)-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-metil-, N-propil-amino)-fluorano, e/ou 3.3-bis-(4-dimetilaminofenil)-6-dimetil-amino-ftalida, e os reveladores de cores na forma de derivados de fenol tais como 2.2-bis-(4-hidroxifenil)-

propano, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, 4-hidroxi-4'-isso-propoxi-difenil-sulfona, bis-(3-alil-4-hidroxi-fenil)-sulfona, 2.2-bis(4-hidroxifenil)-4-metil-pentano, N-(benzolsul-fonil)-N'-(3-p-toluolsulfonil-oxi-fenil)-

5 uréia, sais de zinco de derivados do ácido salicílico, os ligantes na forma de amidos hidrossolúveis, derivados de amido, hidroxietilceluloses, alcoóis polivinílicos, copolímeros acrilamida-(met)acrilato, terpolímeros acrilamida-acri-lat-metacrilato, e/ou latices, tais como

10 poliacrilato, Ester de ácido poli(met)acrílico, copolímero estireno-butadieno, poliuretano, copolímeros acrilato-butadieno. Na camada termo-reativa podem estar presentes ainda outras diferentes substâncias que favorecem propriedades ou agentes auxiliares. Neste caso,

15 pode se tratar, por exemplo, de agentes auxiliares de fusão sensíveis, agentes antigripantes, agentes auxiliares reológicos, substâncias fluorescentes e similares.

Os agentes auxiliares de fusão sensíveis estão presentes

20 na forma de 2-benziloxinaftalina (BOM), p-benzilbifenila (PBBP), dibenziléster de ácido oxálico, di-(p-metilbenzil)-éster de ácido oxálico, 1.2-bis-(fenoximetil)-benzol, 4-(4-toliloxi)-bifenila, etilenoglicol-difenil éter, etileno-glicol-m-tolil éter e 1.2-bis-(3.4-

25 dime-til-fenil)-etano e os agentes antigripantes na forma de amidas de ácido graxo, tais como por exemplo amida de ácido esteárico, alcanolamidas de ácido graxo, como por exemplo metilolamida de ácido esteárico, etileno-bis-alcanolamidas, como por exemplo etileno-bis-

30 estearolamida, ceras sintéticas, como por exemplo cera de parafina de pontos de fusão diferentes, ceras ester de diferentes pesos moleculares, ceras de etileno, ceras de propileno de diferentes durezas ou também ceras naturais, como por exemplo cera de carnaúba e/ou sabões metálicos

35 de ácido graxo, como por exemplo estearato de zinco, estearato de cálcio ou também sais de behenato, agentes auxiliares reológicos na forma de hidrocolóides, como por

exemplo amidos, derivados de amido, alginatos de sódio, alcoóis polivinílicos, metilceluloses, hidroetil- ou hidroxipropilmetilceluloses, carboximetilceluloses, poli(met)-acrilatos, branqueadores ópticos na forma de toners brancos, como por exemplo dos grupos de substâncias ácido diaminoestilbeno, distiril-bifenila, derivados de benzoxazol, as substâncias fluorescentes na forma de pigmentos luminescentes a luz do dia de diferentes tons de cor ou fibras fluorescentes, agentes anti-envelhecimento na forma de fenóis estericamente bloqueados, como por exemplo 1.1.3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexil-fenil)-butano, 1.1.3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-ter-butilfenil)-butano, 1.1'-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-ter-butil-fenil)-butano e 1.1'-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano.

A princípio, com a formação do material de registro sensível ao calor, de acordo com a invenção, que foi acima representado, existe um material funcional. Em casos específicos, é conveniente formar outras camadas On-line ou Off-line sobre a camada termo-reativa como camada protetora e/ou como uma camada que favorece a printabilidade.

O habilitado na técnica tem à sua disposição métodos diversificados para fabricar o material de registro sensível ao calor, de acordo com a invenção. Os dois lados do substrato do suporte podem ser providos simultaneamente da massa de aplicação para a formação das camadas intermediárias, por exemplo On-line na máquina de papel. Também é possível, primeiramente prover um lado e depois o outro do substrato do suporte de camadas intermediárias. O respectivo método de revestimento não está sujeito a quaisquer restrições e pode ser realizado da maneira habitual. O mesmo se aplica para a formação da camada termo-reativa, na qual uma dispersão aquosa, que contém os componentes necessários e favoráveis, é aplicada e secada da forma usual. O habilitado na técnica, portanto, não precisa de quaisquer outras

instruções técnicas.

As vantagens associadas à presente invenção, podem ser resumidas basicamente como segue: as duas camadas termoreativas ficam isoladas notadamente durante o processo de impressão térmica, produzindo impressões de altíssima qualidade. Isso é obtido com um peso específico por área pequeno das camadas intermediárias. As camadas intermediárias favorecem amplamente a opacidade do material de registro, de forma que a transparência das respectivas inscrições dos dois lados do material de registro é reduzida ou quase que totalmente eliminada. O material de registro é fácil de ser fabricado tanto do ponto de vista econômico como técnico. Isso pode ser feito com elevadas velocidades de revestimento, o que se aplica a todas as camadas. Além disso, a modificação química da superfície dos pigmentos em esfera-oça orgânicos com partículas em nanoescala produz uma estrutura porosa da camada intermediária e favorece assim a adsorção das massas fundidas que se formam, neste caso de aplicação, na camada térmica, sendo obtida assim uma executabilidade ideal na impressora térmica, especialmente sem depósitos ou cola no cabeçote de impressão térmica assim como um aspecto homogêneo da impressão térmica. A definição das bordas da impressão e a legibilidade mecânica de um código de barra são melhorados. Além disso, graças à elevada ação isolante térmica dos pigmentos-compósitos utilizados de acordo com a invenção, provenientes da camada intermediária, a dissipação da energia de calor é cortada da camada térmica, sendo que o material de registro é mantido com elevada sensibilidade dinâmica.

Finalmente, destacamos uma vantagem fundamental que resulta em relação a uma mistura pura de pigmentos em esfera-oça orgânicos e partículas em nanoescala. As partículas em nanoescala tendem a formar aglomerados. Isso reduz a superfície reativa. Por outro lado, uma mistura desse tipo, no caso do revestimento em forma de

dispersão aquosa em proporções consideráveis, faz com que na aplicação da dispersão sobre um suporte plano se realize uma desagregação. As partículas mais pesadas inorgânicas caem para baixo, enquanto os pigmentos em esfera-oça orgânicos flutuam mais ou menos na superfície. Verificou-se por meio de ensaios comparativos, que serão a seguir mais detalhados, que os pigmentos-compósitos, de acordo com a invenção, mostram uma clara superioridade perante misturas puras desse tipo, com relação aos efeitos físicos desejados.

A invenção é a seguir mais detalhadamente esclarecida com base em exemplos não limitativos. Todos os dados de peso referem-se a porcentagens de peso outro (forno-secadas).

Exemplos

1. Fabricação das massas de revestimento para a formação das camadas intermediárias

Tabela I

Receita 1	Massa úmida 100% kg	OTRO kg
Água	0,21	---
Dow Latex (48,5%)* ¹	15,12	7,34
Ropaque HP-1055 (26,5%)* ²	75,22	19,93
PVA baixa viscosidade, altamente saponificado (20%)	8,95	1,79
Leukophor UO (31,3%)* ³	0,27	0,08
Agente auxiliar reológico (25%)* ⁴	0,23	0,06
Massa de aplicação	100	29,2

Observações:

*¹ Ligante do tipo estireno-butadieno-látex

- *² pigmento em esfera-oça Fa.Rohm & Haas (polímero estireno-acrilato)

Diâmetro médio: aproximadamente 1 μ m, diâmetro de parede: aproximadamente 0,1 μ m

- *³ branqueador óptico (derivado estilbeno aniônico) (Fa. Clariant)

*⁴ tipo Sterocoll (Fa. BASF) (copolimerizado de ésteres de ácido acrílico e ácidos carboxílicos)

Valor do pH: 7,7, viscosidade Brookfield (100 U/min, fuso 3, 20° C): 550 mPas; revestimento: aproximadamente 3

g/m².

Tabela II

Receita 2	Massa úmida 100% kg	OTRO kg
Água	1,88	---
Dow Latex (48,5%) * ¹	5,03	2,44
VP Compósito* ²	83,99	29,4
PVA baixa viscosidade, altamente saponificado (20%)	8,62	1,72
Leukophor UO (31,3%) * ³	0,17	0,1
Agente auxiliar reológico (25%) * ⁴	0,23	0,06
Massa de aplicação	100	33,7

Observações:*¹ Ligante do tipo estireno-butadieno-látex5 *² pigmento-compósito de Ropaque HP-1055 e carbonato de cálcio em nanoescala (75%: 25% outro) Fa. Omya AG*³ branqueador óptico (derivado estilbeno aniônico) (Fa. Clariant)10 *⁴ tipo Sterocoll (Fa. BASF) (copolimerizado de ésteres de ácido acrílico e ácidos carboxílicos)

Valor do pH: 8,2, viscosidade Brookfield (100 U/min, fuso 3, 20° C): 400 mPas; revestimento: aproximadamente 3 g/m².

Tabela III

Receita 3	Massa úmida 100% kg	OTRO kg
Água	1,88	---
Dow Latex (48,5%) * ¹	5,03	2,44
Mistura Ropaque HP-1055 e carbonato de cálcio * ²	83,99	29,4
PVA baixa viscosidade, altamente saponificado (20%)	8,62	1,72
Leukophor UO (31,3%) * ³	0,31	0,1
Agente auxiliar reológico (25%) * ⁴	0,17	0,04
Massa de aplicação	100	33,7

15 Observações:*¹ Ligante do tipo estireno-butadieno-látex*² mistura física de Ropaque HP-1055 e carbonato de cálcio em nanoescala (75%: 25% outro) Fa. Omya AG20 *³ branqueador óptico (derivado estilbeno aniônico) (Fa. Clariant)

*⁴ tipo Sterocoll (Fa. BASF) (copolimerizado de ésteres de ácido acrílico e ácidos carboxílicos)

Valor do pH: 8,4, viscosidade Brookfield (100 U/min, fuso 3, 20° C): 400 mPas; revestimento: aproximadamente 6 g/m².

Receita 4:

Análoga à receita 2, porém com aproximadamente 5 g/m² de revestimento.

Receita 5:

Análoga à receita 2, porém com aproximadamente 7 g/m² de revestimento

2. Formação da camada intermediária

A aplicação de uma suspensão de revestimento para a formação da camada intermediária de um papel térmico foi feita em um lado on-line na máquina de papel por meio de uma prensa de colagem de película com uma velocidade operacional de 1000 m/min sobre uma folha de papel de um peso específico por área de 65 g/m². Após a aplicação da suspensão aquosa de aplicação foi realizado de maneira usual o processo de secagem do papel-base revestido.

3. Fabricação da massa de revestimento para a formação da camada sensível ao calor.

Uma dispersão de revestimento A é preparada mediante moagem de 25 partes em peso de 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-, N-isopentil-amino)-fluorano com 45 partes em peso de uma solução de álcool polivinílico aquosa a 15% em um moinho de esferas, para um tamanho de partícula médio de 1,5µm.

Uma dispersão de revestimento B é preparada através de moagem de 50 partes em peso de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano juntamente com 35 partes em peso de benzil-naftil-eter 90 partes em peso de uma solução de álcool polivinílico aquosa a 15% e 24 partes em peso de água em um moinho para um tamanho de partícula médio de 1,5µm.

Uma dispersão de revestimento sensível ao calor foi preparada sob uso das dispersões A e B de acordo com a seguinte receita:

Tabela IV

	Massa úmida 100% kg	OTRO kg
PVA baixa viscosidade, altamente saponificado (10%)	32,3	3,23
Leukophor UO (31,3%) * ¹	0,77	0,24
Agente auxiliar reológico (25%) * ⁴	0,23	0,06
Massa PCC (55%) * ²	18,25	0,24
Dispersão B	21,64	10,71
Dispersão * ³ de amida de ácido esteárico	12,92	3,23
Dispersão * ³ de estearato de zinco	5,65	1,13
Dispersão A	7,66	3,45
Agente auxiliar reológico (25%) * ⁴	0,65	0,16
Água	0,16	---

Observações:

*¹ branqueador óptico (derivado de estilbeno aniônico)
9Fa. Clariant)

5 *² d₅₀: 1,0 μ , tipo calcita,

*³ Fa. Chukyo

*⁴ tipo Sterocoll (Fa. BASF) (copolimerizado de ésteres
de ácido acrílico e ácidos carboxílicos)

Teor de seco de aproximadamente 32,2 % em peso, valor pH:
10 8,6; viscosidade Brookfield (100 U/min, fuso 3, 20° C):
420 mPas; tensão de superfície (método do anel estático
de Du Noüy) 47 mN/m.

4. Formação de uma camada sensível ao calor

A suspensão de revestimento sensível ao calor obtida
15 assim, foi empregada para fabricar um material de
registro sensível ao calor na forma de um papel térmico.
A aplicação foi feita com aproximadamente 5,0 g/m² (otro)
com auxílio de uma unidade de revestimento por cortina. A
velocidade de aplicação foi de 1200 m/min. Após a
20 aplicação da dispersão de aplicação aquosa foi realizado
o processo de secagem do papel-base revestido, da forma
usual.

Através do revestimento de papel bruto com as dispersões
de aplicação de camada intermediária, conforme receita 1-
25 5, e a subsequente aplicação da camada sensível ao
calor, foram obtidos os papéis térmicos exemplo 1-5 da

tabela 1. Antes da impressão, todos os papéis foram igualmente alisados ($350 \pm$ Bekks).

Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do papel antes do revestimento com a camada sensível ao calor, demonstram a constituição de superfície diferenciada das camadas intermediárias da receita 1 (figura 1), receita 2 (figura 2) e receita 3 (figura 3).

5. A análise da eficiência do primer foi realizada com base em testes técnicos de aplicação no material de registro sensível ao calor (tabela V):

1. Sensitividade dinâmica
2. Legibilidade do código de barra
3. Deposição sobre a tira térmica

Os trabalhos impressos térmicos foram produzidos com uma impressora térmica Atlantek modelo 200 (Fa. Atlantek EUA). Neste caso, foi empregado um cabeçote térmico Kyocera de 200 dpi.

Sensitividade dinâmica: A densidade de imagem dinâmica (densidade óptica) foi medida com um densitômetro modelo D19C Gretag Macbeth, em uma amostra tabuleiro de xadrez produzida com uma impressora de teste Atlantek com 0,25 mJ/dot e 0,50 mJ/dot.

Legibilidade do código de barra: Um trabalho impresso de amostra com código de barra (código UPC-A e código 39) foi produzida com uma energia de 0,60 mJ/dot em uma impressora de teste Atlantek.

A avaliação foi feita com o aparelho de teste de código de barra REA PC-Scan (REA E-Elektronik Alemanha) conforme ISO15416. O escâner a laser trabalha com um comprimento de onda de 670 nm. A avaliação foi feita com base na classe do perfil de refletância no escaneamento (qualidade crescente do código de barra): A (4), B (3), C(2), D(1), E (0).

Depósito sobre a tira térmica: 5m de papel térmico foram impressos sob uso dos ajustes de fabricante com duas impressora térmicas disponíveis no mercado: Epson TM-T88 II (impressora A) e a Mettler LP (impressora B),

continuamente com uma amostra-tabuleiro de xadrez. A tira térmica foi avaliada visualmente quanto a depósitos e impurezas e em seguida avaliada com as seguintes notas: 0 = zero, 1= detectável/leve, 2= médio, 3 = forte/ inaceitável.

Tabela V

Amostra	Densidade Óptica		Depósito em tira térmica		Classe de perfil de refletância no escaneamento *
	0,25 mJ/dot	0,50 mJ/dot	A	B	
Exemplo 1	1,23	1,36	1-2	2	D(1), E(0), D(1)
Exemplo 2	1,26	1,40	0	0-1	C(2), D(1), C(2)
Exemplo 3	1,25	1,36	1-2	2	D(1), E(0), D(1)
Exemplo 4	1,30	1,41	0	0-1	C(2), D(1), B(3)
Exemplo 5	1,29	1,43	0	0-1	C(2), D(1), B(3)

Observação:

- Avaliação de três códigos de barra diferentes: longitudinal - transversal - longitudinal

REIVINDICAÇÕES

1. Material de registro sensível ao calor, com um suporte plano, uma camada termo-reativa em pelo menos um lado do suporte plano e uma camada intermediária formada entre o
5 suporte plano e a respectiva camada termo-reativa, que contém pigmentos em esfera-oca incorporados em um ligante, assim como, opcionalmente, com outras camadas e/ou camadas superiores, caracterizado pelo fato de os pigmentos em esfera-oca estarem presentes como pigmentos-
10 compósitos, sendo que na superfície de um pigmento em esfera-oca orgânico, aderem partículas de pigmento em nanoescala.
2. Material de registro, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as partículas de pigmento em
15 nanoescala representarem carbonatos alcalinos terrosos, especialmente carbonato de cálcio e/ou de magnésio, dolomita, hidróxido de alumínio cristalino e/ou amorfo, silicato de campo sintético e/ou natural, sulfato de cálcio e/ou de magnésio, dióxido de titânio, argila
20 calcinada, argilas, talco, mica, óxido de zinco, pigmentos sintéticos em base de poliestireno e/ou a base de resinas de uréia-formaldeído ou misturas das partículas de pigmento mencionadas.
3. Material de registro, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o carbonato de cálcio estar
25 presente na forma de carbonato de cálcio precipitado e/ou natural, especialmente com estrutura cristal de calcita, vaterita e aragonita, e/ou na forma de carbonato de cálcio natural moído.
- 30 4. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de o material de parede dos pigmentos em esfera-oca orgânicos baseia-se em polímeros orgânicos, especialmente a polímeros estireno/acril e/ou poliestireno.
- 35 5. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de os pigmentos em esfera-oca orgânicos do pigmento-compósito

apresentam um diâmetro equivalente esférico de aproximadamente 0,6 a $5\mu\text{m}$, especialmente de aproximadamente 0,8 a $1,5\mu\text{m}$, e as partículas de pigmento em nanoescala um diâmetro equivalente esférico de 20 a 500nm, especialmente de aproximadamente 150 a 300 nm.

6. Material de registro, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o pigmento-compósito apresentar um diâmetro equivalente esférico de aproximadamente 1 a $10\mu\text{m}$, especialmente de aproximadamente de aproximadamente 1,5 a $2,5\mu\text{m}$.

7. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de os pigmentos em esfera-oça orgânicos apresentarem um volume de espaço oco de aproximadamente 20 a 70%, especialmente de aproximadamente 20 a 55%.

8. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de pelo menos uma das camadas intermediárias conter o pigmento-compósito em uma quantidade de 5 a 90% em peso, especialmente de 50 a 80% em peso, com relação à massa seca.

9. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de a aderência das partículas de pigmento em nanoescala ser produzida na superfície dos pigmentos em esfera-oça orgânicos através de um agente adesivo.

10. Material de registro, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o agente adesivo representar um copolímero, que é atribuído à conversão de um ou vários ácidos dicarboxílicos como monômero e de um ou vários monômeros na forma de diaminas, triaminas, dialcanolaminas e/ou trialcanolaminas.

11. Material de registro, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o copolímero ser uma poliamida, que é atribuída a ácidos dicarboxílicos $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ saturados ou insaturados, ramificados ou não ramificados, especialmente na forma de ácido adipínico, das aminas

assinaladas.

12. Material de registro, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de o monômero diamina ser dietanolamina e/ou trietanolamina.

5 13. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de o suporte plano do material de registro apresentar nos dois lados uma camada termo-reativa com camadas intermediárias contendo pigmentos-compósitos.

10 14. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de pelo menos uma das camadas intermediárias conter outros pigmentos, para controlar sua porosidade e capacidade de absorção.

15 15. Material de registro, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de os outros pigmentos estarem presentes na forma de carbonato de cálcio natural e/ou precipitado, argilas ou argilas calcinadas, diatomitos, óxido de alumínio, hidróxido de alumínio,
20 ácidos silícicos, silicatos de magnésio e/ou carbonatos de magnésio.

16. Material de registro, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato os outros pigmentos apresentarem um diâmetro equivalente esférico de cerca de
25 0,1 a 10 μm , especialmente de cerca de 1 a 5 μm .

17. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 16, caracterizado pelo fato de serem incorporados outros aditivos para o favorecimento de propriedade, especialmente branqueadores ópticos.

30 18. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, caracterizado pelo fato de o suporte plano ser um papel-base a base de fibra celulósica, um papel-base sintético, cujas fibras são compostas total ou parcialmente de fibras plásticas, ou
35 uma lâmina plástica.

19. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizado pelo fato de o

suporte plano apresentar um peso específico por área de aproximadamente 20 a 600 g/m², especialmente de cerca de 40 a 300 g/m², de a(s) respectiva(s) camada(s) apresentar(em) um peso específico por área de cerca de 1 a 12 g/m², especialmente de cerca de 2 a 7 g/m², e/ou a9s) camada(s) termo-reativa(s) apresentar(em) um peso específico por área de 1 a 8 g/m², especialmente de cerca de 2 a 6 g/m².

20. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 19, caracterizado pelo fato de apresentar como camada superior uma camada protetora feita de polímeros formadores de película, que contém especialmente pigmentos.

21. Material de registro, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de o polímero formador de película ser reticulado.

22. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 21, caracterizado pelo fato de o peso específico por área do material de registro situar-se entre cerca de 30 a 650 g/m², especialmente entre cerca de 40 a 100 g/m².

23. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 22, caracterizado pelo fato de caberem a 1 parte em peso do peso específico por área do pigmento-compósito 0,25 a 9% em peso, especialmente cerca 0,5 a 6,5% em peso de agente adesivo.

24. Material de registro, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 23, caracterizado pelo fato de o ligante da respectiva camada intermediária representar um polímero sintético e/ou natural.

25. Material de registro, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de o ligante estar presente na forma de amidos hidrossolúveis, derivados de amido, hidroxietilceluloses, alcoóis polivinílicos, alcoóis polivinílicos modificados, copolímeros acrilamida-(met)acrilato e/ou látices, como principalmente copolímeros estireno-butadieno, poliuretanos, copolímeros

acrilato-butadieno, polivinilacetatos e/ou copolímeros
acrilnitrila-butadieno.

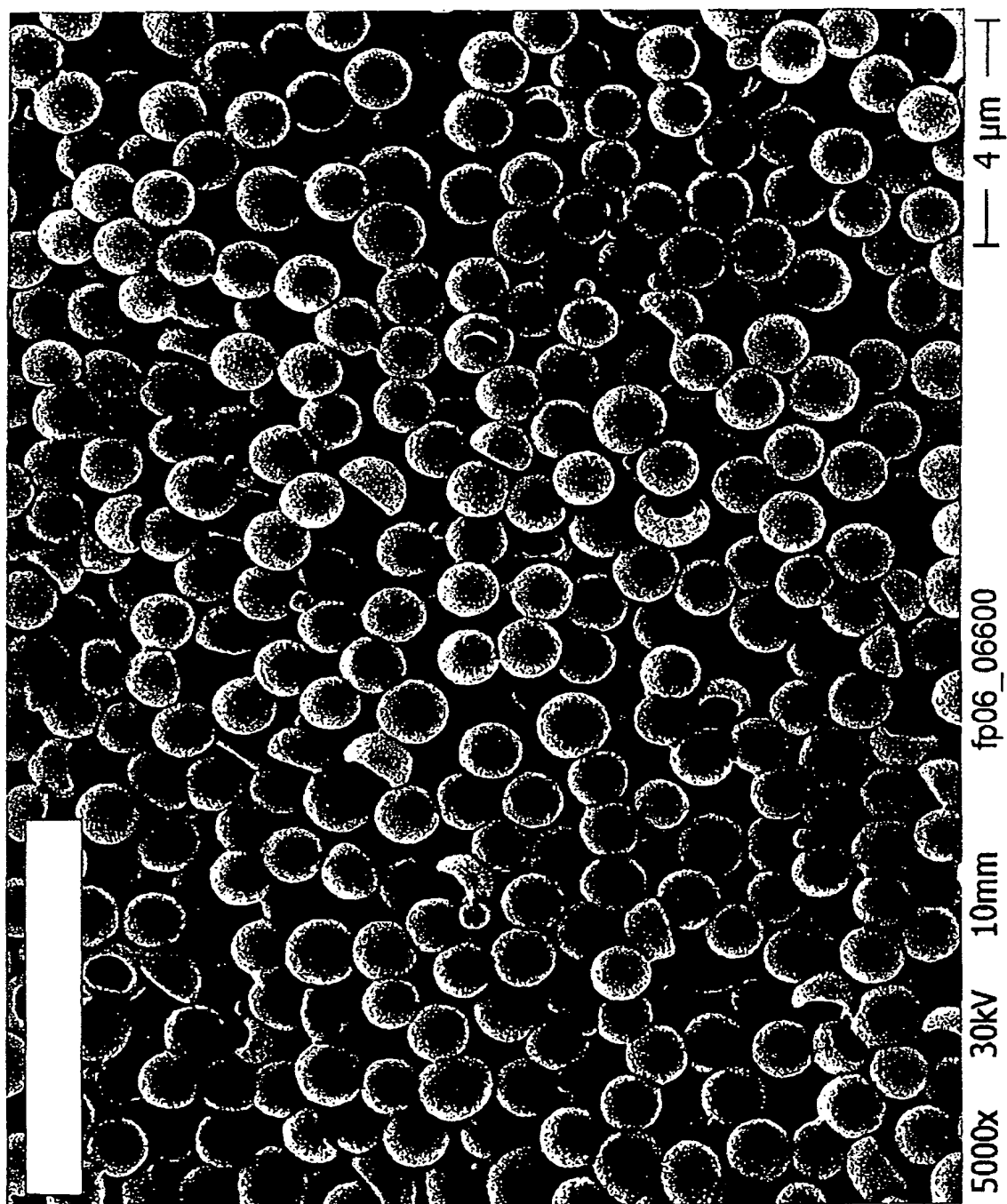


FIG.1

2/3

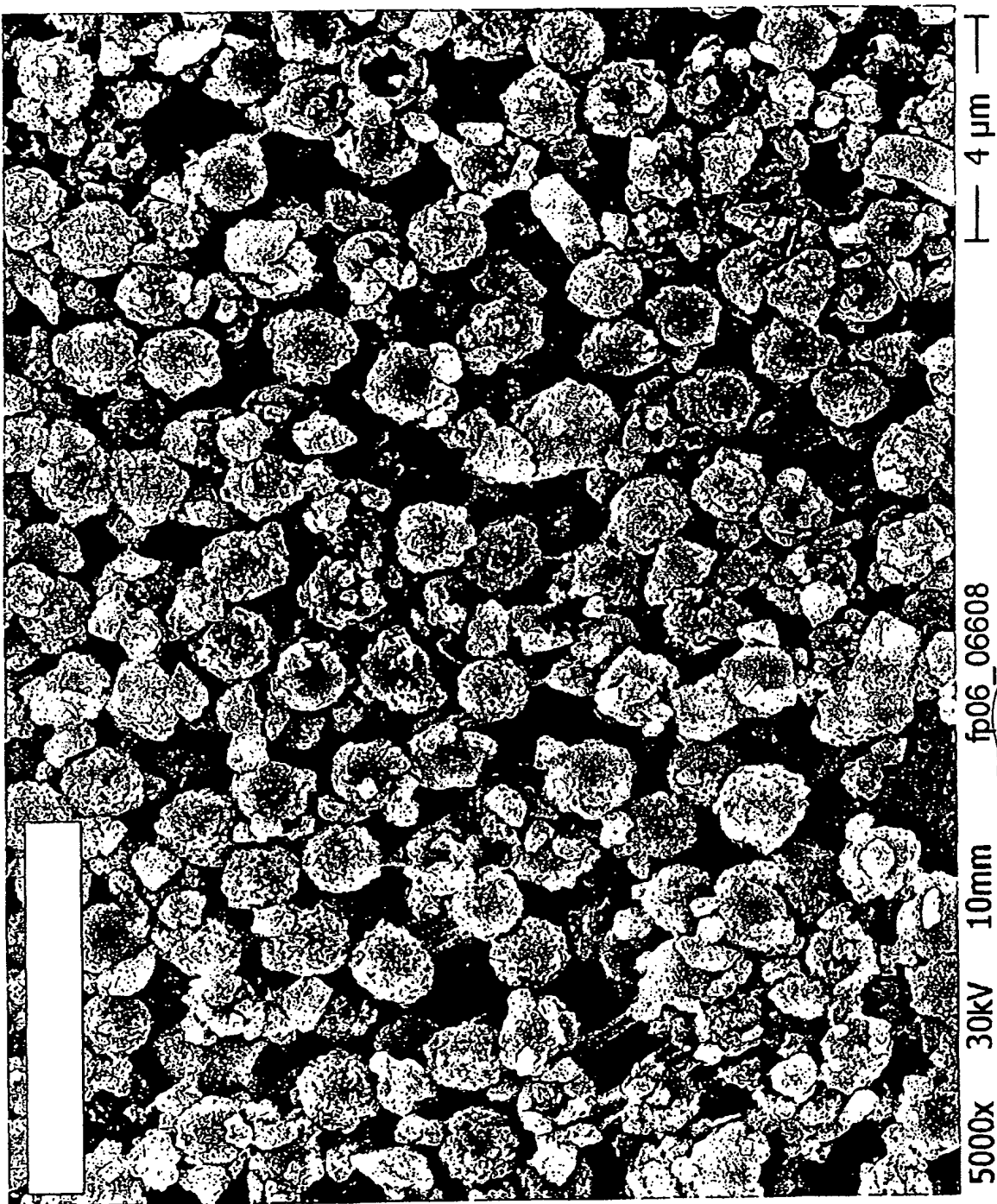


FIG.2

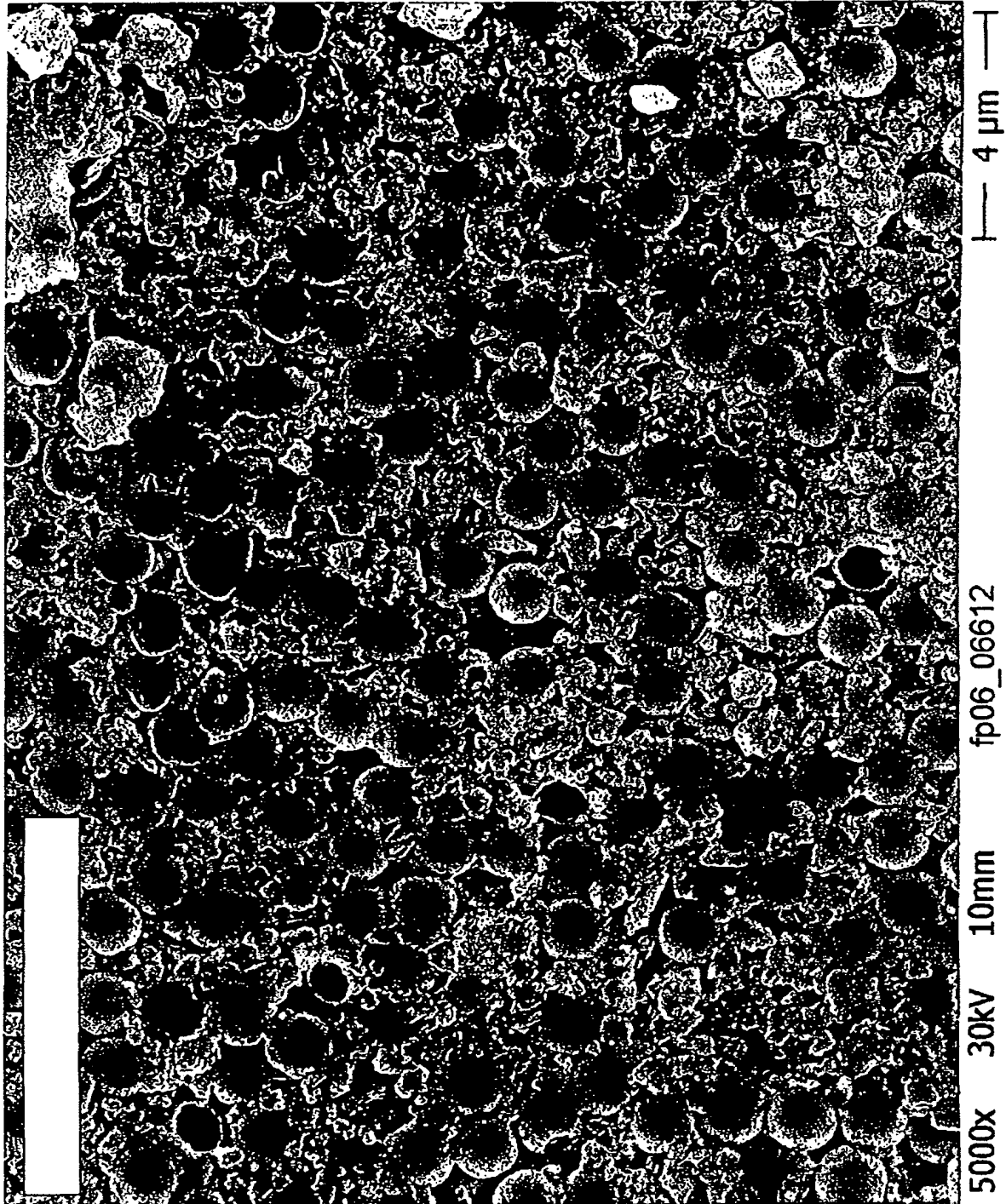


FIG.3

RESUMO

"MATERIAL DE REGISTRO SENSÍVEL AO CALOR".

É descrito um material de registro sensível ao calor com um suporte plano, uma camada termo-reativa em pelo menos
5 um lado do suporte plano e uma camada intermediária formada entre o suporte plano e a respectiva camada termo-reativa, que contém pigmentos em esfera-oca incorporados em um ligante, assim como opcionalmente com outras camadas e/ou camadas superiores. Esse material é
10 caracterizado pelo fato de os pigmentos em esfera-oca estarem presentes como pigmento-compósito, sendo que sobre a superfície de um pigmento em esfera-oca orgânico aderem partículas de pigmento em nanoescala. Esse material pode ser fabricado a baixo custo com elevada
15 velocidade operacional. As camadas intermediárias propostas de acordo com a invenção mostram uma capacidade ideal isolante. Elas produzem também uma redução ou eliminação de uma transparência indesejada das inscrições, especialmente no caso da formação nos dois
20 lados das camadas termo-reativas sobre o suporte plano. O material de registro mostra elevada densidade óptica, excelente executabilidade na impressora térmica, especialmente sem depósitos ou cola no cabeçote térmico em caso de aplicação, assim como um aspecto homogêneo da
25 impressão térmica.