



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 698**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

B41M 5/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04768692 .8**

96 Fecha de presentación : **29.09.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1678262**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Mejoras en tinta térmica.**

30 Prioridad: **30.09.2003 GB 0322907**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **ARJO WIGGINS LIMITED**
Fine Papers House, P.O. Box 88
Lime Tree Way Chineham
Basingstoke, Hants RG24 8BA, GB

72 Inventor/es: **Ward-Askey, Andrew;**
Cooper, John, Brian y
Hobson, Michael, Eric

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 315 698 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

Mejoras en tinta térmica.

La presente invención se refiere a una tinta térmica en la que el color se revela por aplicación directa de calor.

En la fabricación de papel térmico convencional, se recubre un sustrato, como papel, por toda su superficie con una dispersión acuosa que comprende formadores del color, reveladores del color y sensibilizadores que inicialmente son incoloros pero que adquieren color al exponerlos al calor. Frecuentemente estas dispersiones pueden contener una cera, por ejemplo, una cera de estereamida. Cuando se pasa este papel bajo la cabeza de impresión de una impresora térmica, las zonas activadas por los elementos calientes de impresión forman sobre la superficie del papel imágenes coloreadas. Estos papeles se comportan bien y producen imágenes claras pero se les ha asociado con una serie de problemas. Se ha asociado la carga alta de productos químicos con problemas medioambientales. La aplicación de un recubrimiento térmico al papel es una operación costosa, que se debe realizar usando equipos de recubrimiento complejos y costosos. Y crucialmente, la impresión convencional sobre un recubrimiento térmico es difícil y sólo se puede efectuar realizando un tratamiento costoso de la superficie para conseguir compatibilidad entre la tinta y el recubrimiento o mediante procesos de impresión específicos, por ejemplo, con tintas curadas con rayos ultravioletas.

Se han hecho intentos de desarrollar una tinta térmica que reduzca los problemas asociados con papeles térmicos obviando la necesidad de proporcionar un recubrimiento térmico sobre toda la superficie del papel. La patente US-A-5.888.283 describe una tinta térmica que se puede imprimir sobre papel usando procesos de impresión convencionales, eliminado así la necesidad de usar equipos de recubrimiento. La tinta está exenta de pigmentos y comprende una dispersión acuosa de un formador del color, inicialmente incoloro, y un revelador del color, inicialmente incoloro, que se combinan formando un color tras la aplicación de calor, teniendo la tinta un contenido de sólidos de por lo menos 40% en peso. La tinta incluye preferiblemente un sensibilizador que rodea, al menos parcialmente, a las partículas del formador del color. Los sensibilizadores adecuados incluyen difenoxietano, bifenilos sustituidos con arilo o alquilo, como p-bencilbifenilo, o toluidodifenilhidroxinaftoatos y diésteres aromáticos, como tereftalato de dimetilo o dibencilo y oxalato de dibencilo. Estos materiales se pueden usar solos o combinados con ceras o con ácidos grasos. La tinta se aplica mediante un proceso flexográfico o de huecograbado y revela el color cuando pasa a través de un impresora térmica directa.

Sin embargo, el desarrollo antes descrito tiene una serie de inconvenientes. Específicamente, usando sustratos de "materiales" estándar con equipos estándar de impresión térmica de imágenes se produce mala formación de imágenes. Para producir una intensidad aceptable de imágenes se necesitan rayos láser de gran energía. El documento EP 600 441A describe un método que comprende irradiar con un láser una superficie impresa, habiendo sido impresa la superficie con una tinta que comprende un colorante leuco como formador del color, una sustancia ácida como revelador del color y por lo menos un inhibidor de la formación del color de fondo que es un aminoácido soluble en agua, y la sal amónica de un ácido inorgánico, un tampón del pH, o agua. Sin embargo, los tipos de impresora láser no son estándar en la industria del papel térmico y, si se han de usar, requieren una inversión para sustituir los equipos de impresión térmica tradicional.

Por lo tanto, hay necesidad de un sistema en el que se pueda usar una tinta térmica que proporcione buena calidad de impresión usando equipos estándar de impresión térmica de imágenes, con decoloración mínima durante el almacenamiento y con el que el producto pueda ser impreso fácil y económicamente usando procesos convencionales no térmicos de impresión antes de que sea impresa térmicamente.

Se ha desarrollado una tinta de impresión térmica que, cuando se imprime sobre un sustrato muy específico, es resistente a decoloración prematura durante el almacenamiento de los papeles recubiertos y puede producir imágenes de alta calidad usando equipos estándar de impresión térmica a niveles estándar de energía. La tinta puede ser aplicada imprimiendo en zonas específicas de una hoja. Esto reduce los costes químicos y permite también imprimir por medios convencionales (impresión offset en húmedo, etc.) las zonas no recubiertas añadiendo valor a la hoja, lo cual no es posible generalmente usando papeles térmicos convencionales. La impresión de la tinta térmica se puede realizar al mismo tiempo que la impresión de información usando tintas convencionales, lo cual significa que, por primera vez, es posible producir productos visualmente atractivos, como etiquetas, tíques, etc., que llevan información impresa convencionalmente de gran calidad y que producen una imagen térmica de gran calidad cuando pasan posteriormente a través de una impresora térmica. El sustrato usado para llevar el material impreso se puede fabricar en una máquina convencional de fabricación de papel y, al contrario que los papeles recubiertos térmicos convencionales, no requiere un procesamiento posterior usando una máquina distinta de recubrimiento.

En consecuencia, la presente invención proporciona una tinta térmica que comprende un formador del color, un revelador del color y un sensibilizador, caracterizada porque el formador del color comprende 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, el revelador del color comprende bisfenol A y el sensibilizador comprende tereftalato de dimetilo y porque la tinta comprende también por lo menos un pigmento.

El formador del color usado en la presente invención es 3-dibutil-6-metil-7-anilino fluorano {nomenclatura alternativa: espiro[isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)xanten]-3-ona-6'-(dibutilamino)-3'-metil-2'-(fenilamino)-, conocido con el nombre común ODB2, número CAS 89331-94-2 y disponible bajo las marcas comerciales Negro I-2R (Ciba), Negro T-2R (Ciba) y PSD 184 (Nisso) entre otros}.

ES 2 315 698 T3

Preferiblemente, la tinta de acuerdo con la presente invención contiene sólo 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano como formador del color. Sin embargo, si se desea, se pueden añadir uno o más formadores adicionales del color siempre que dichos formadores del color no originen una decoloración excesiva. Para evitar una decoloración excesiva, dichos formadores adicionales del color están presentes preferiblemente en una cantidad menor que 10%, más preferiblemente menor que 5% y especialmente menor que 1% en peso, basado en el peso total de formador del color. El 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano puede contener las impurezas introducidas normalmente bajo las condiciones de fabricación; preferiblemente estas impurezas no deben exceder del 1% en peso.

Preferiblemente la tinta de acuerdo con la presente invención contiene sólo bisfenol A como revelador del color. Sin embargo, si se desea, se pueden añadir uno o más reveladores adicionales del color siempre que dichos reveladores del color no originen una decoloración excesiva. Para evitar una decoloración excesiva, dichos reveladores adicionales del color están presentes preferiblemente en una cantidad menor que 10%, más preferiblemente menor que 5% y especialmente menor que 1% en peso, basado en el peso total de revelador del color. El bisfenol A puede contener las impurezas introducidas normalmente bajo las condiciones de fabricación; preferiblemente estas impurezas no deben exceder del 1% en peso.

Preferiblemente el tereftalato de dimetilo (DMT) es el único sensibilizador presente aunque, si se desea, pueden estar presentes uno o más sensibilizadores adicionales. Para evitar una decoloración excesiva, dicho sensibilizador adicional está presente preferiblemente en una cantidad menor que 10%, más preferiblemente menor que 5% en peso, basado en el peso total de sensibilizador. El tereftalato de dimetilo puede contener las impurezas introducidas normalmente bajo las condiciones de fabricación; preferiblemente estas impurezas no deben exceder del 1% en peso.

El pigmento comprendido en la tinta térmica usada en la presente invención es preferiblemente un pigmento absorbente de gran superficie específica, por ejemplo, carbonato cálcico precipitado, sílice o arcilla calcinada. Sorprendentemente, la presencia de un pigmento no hace a la tinta inadecuada para uso en la aplicación pretendida; más bien, el pigmento ayuda a evitar la migración de la tinta sobre la cabeza de impresión térmica durante la formación de la imagen, dando una imagen de gran calidad.

Preferiblemente la tinta térmica de la presente invención está exenta de cera. En formulaciones térmicas convencionales, se usa cera de parafina para reducir decoloración no deseada del papel térmico durante su almacenamiento. Una característica sorprendente de la presente invención es que se puede reducir la decoloración sin la presencia de cera en la formulación.

La tinta consta convenientemente de tres componentes individuales mezclados para formar el precursor de la tinta:

- (1) un sistema de colorantes que incluye el formador del color y tereftalato de dimetilo y que también puede incluir componentes tales como, por ejemplo, uno o más tensioactivos, preferiblemente poli(alcohol vinílico) y opcionalmente tensioactivos adicionales, y agentes antiespumantes,
- (2) un sistema de correactivos que incluye el revelador del color y tereftalato de dimetilo y que también puede incluir componentes tales como, por ejemplo, uno o más tensioactivos, preferiblemente poli(alcohol vinílico) y opcionalmente tensioactivos adicionales, y agentes antiespumantes, y
- (3) un pigmento en forma de dispersión.

La tinta térmica usada en la presente invención se prepara convenientemente triturando por separado los tres componentes antes mencionados. Estas operaciones separadas de trituración reducen la tendencia a reacción de color no deseado y producen un vehículo no coloreado de la tinta. Preferiblemente las partículas de cada componente se trituran hasta un tamaño menor de 1,5 μm , especialmente menor que 1,0 μm , por ejemplo de 0,25 a 1,0 μm . Después se mezclan los componentes, incluyendo opcionalmente componentes adicionales, como agentes deslizantes y anti-espumantes, para formar la tinta resultante, que puede ser impresa usando medios convencionales compatibles con procesos estándar de impresión flexográfica en cuanto a viscosidad y transferencia de celdas. Una tinta en la que las partículas sólidas tengan un tamaño menor que 1,5 μm produce resultados especialmente ventajosos.

Otros aditivos que pueden estar presentes si se desean incluyen estearato de cinc, que se puede añadir como agente deslizante para evitar acumulación en la cabeza de impresión térmica, dependiendo del diseño de la impresora térmica.

La tinta térmica de acuerdo con la presente invención tiene propiedades particularmente útiles cuando se usa junto con un sustrato particular. En este sustrato, se recubre una hoja, que puede ser por ejemplo papel sintético o una película polimérica, aunque preferiblemente es papel, sobre por lo menos una superficie con un recubrimiento que comprende una capa que contiene un pigmento en forma de partículas sólidas porosas. El pigmento presente en el recubrimiento tiene una gran superficie específica y una gran capacidad de absorción, preferiblemente una superficie específica mayor que 100 m^2/g medida usando el método BET y una capacidad de absorción de tinta mayor que 50 g de aceite/100 g de pigmento (como se describe en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, tercera edición, volumen 17, páginas 796-808). El pigmento comprende preferiblemente arcilla calcinada, carbonato cálcico (en forma precipitada, que es poroso y de gran capacidad de absorción) y/o sílice. El recubrimiento también comprende preferiblemente por lo menos un pigmento adicional, preferiblemente un pigmento plástico en forma de esferas huecas.

ES 2 315 698 T3

La hoja imprimible térmicamente antes descrita puede ser revelada usando impresoras térmicas convencionales. En dichas impresoras, se genera calor por aplicación de impulsos cortos de energía eléctrica de baja potencia. No hay requisitos en cuanto a usar equipos especiales, como láseres.

La hoja imprimible térmicamente se puede preparar imprimiendo una tinta térmica de acuerdo con la presente invención sobre la superficie recubierta del sustrato, usando una impresora. Una ventaja principal proporcionada por la presente invención es que el recubrimiento aplicado al sustrato puede ser aplicado a toda la superficie de una hoja de papel durante un proceso convencional de fabricación de papel sin usar máquinas de recubrimiento costosas mientras que la tinta térmica puede ser impresa sólo sobre partes de la superficie recubierta en las que se requiera actividad térmica, usando una impresora térmica, si se desea al mismo tiempo que una tinta convencional se imprime sobre la superficie para proporcionar información visible de gran calidad.

El recubrimiento específico presente sobre el sustrato proporciona una serie de ventajas cuando se usa junto con la tinta térmica de acuerdo con la presente invención. La tinta térmica se mantiene cerca de la superficie de la hoja permitiendo buen contacto con la cabeza de impresión térmica y maximizando la formación de la impresión y hay absorción adecuada de la tinta térmica evitando contaminación no deseada de la cabeza de impresión térmica que podría perjudicar la calidad de la impresión. Además, se proporciona aislamiento térmico de modo que la energía aplicada a la superficie se maximiza en una zona localizada en lugar de dispersarse por la hoja. Esto maximiza la formación de la impresión térmica.

Lo más sorprendentemente, el uso de la tinta térmica de acuerdo con la presente invención junto con un sustrato que lleva un recubrimiento que comprende una capa que contiene un pigmento en forma de partículas sólidas porosas origina una reducción significativa de la decoloración durante el almacenamiento en comparación con papeles térmicos convencionales.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Ejemplo 1

Material colorante

Agitando a una velocidad menor que 100 rpm usando una mezcladora Greaves o Silverson, se añadieron 2,25 partes secas de una solución al 20% de poli(alcohol vinílico) (Moviol 4/88 - Clariant o Poval 203 - Kurraray) a una cantidad preseleccionada de agua para conseguir 40% de sólidos totales en la mezcla de material colorante. Se añadieron rápidamente 0,08 partes secas de Surfínol 420 (Air Products) para reducir la formación de espuma. Se incrementó la velocidad de agitación a 200 rpm y se añadieron 4,56 partes secas de un formador del color, como Pergascript T2R (Ciba Specialty Chemicals) y se continuó mezclando hasta que se dispersó totalmente el formador del color. Se añadieron después a la mezcla, agitando a una velocidad menor que 100 rpm, 2,58 partes secas de tereftalato de dimetilo (sensibilizador) (Molekula Ltd., Reino Unido). Finalmente, se añadió una cantidad muy pequeña de antiespumante Drewplus S4386 (Drew).

La mezcla totalmente dispersa resultante se añadió a un molino de perlas y se trituro hasta conseguir un tamaño medio de partículas menor que 1 μm , preferiblemente de 0,5 μm , medido usando un Malvern Multisizer. Se prestó atención particular para asegurar que la temperatura durante el proceso de trituración no fuera superior a 30°C. Esto evitó gelificación no deseada de la mezcla.

Material correctivo

Agitando a una velocidad menor que 100 rpm usando una mezcladora Greaves o Silverson, se añadieron 2,25 partes secas de una solución al 20% de poli(alcohol vinílico) (Moviol 4/88 - Clariant o Poval 203 - Kurraray) a una cantidad preseleccionada de agua para conseguir 40% de sólidos totales en la mezcla de material correctivo. Se añadieron rápidamente 0,08 partes secas de Surfínol 420 (Air Products) para reducir la formación de espuma. Se incrementó la velocidad de agitación a 200 rpm y se añadieron 10 partes secas de bisfenol A (correctivo) (Molekula Ltd., Reino Unido). Se continuó mezclando hasta que se dispersó totalmente el formador del color. Se añadieron después a la mezcla, agitando a una velocidad menor que 100 rpm, 2,58 partes secas de tereftalato de dimetilo (sensibilizador) (Molekula Ltd., Reino Unido). Finalmente, se añadió una cantidad muy pequeña de antiespumante Drewplus S4386 (Drew).

La mezcla totalmente dispersa resultante se añadió a un molino de perlas y se trituro hasta conseguir un tamaño medio de partículas menor que 1 μm , preferiblemente de 0,6 μm , medido usando un Malvern Multisizer. Se prestó atención particular para asegurar que la temperatura durante el proceso de trituración no fuera superior a 30°C. Esto evitó gelificación no deseada de la mezcla.

Pigmento

Se añadió un pigmento comercial de gran superficie específica, como carbonato cálcico precipitado (Calopake-F, SMI) a una cantidad preseleccionada de agua para conseguir un contenido final de sólidos de 55%. La mezcla se agitó usando una mezcladora Greaves o Silverson para que conseguir un tamaño medio de partículas de 1,5 μm .

ES 2 315 698 T3

Tinta

En un vaso grande o recipiente similar agitado, se añadió una cantidad preseleccionada de agua para conseguir una tinta con un contenido final de sólidos de 46%, y a continuación la mezcla del material correctivo. A la mezcla agitada del correctivo se añadieron 5,7% de partes secas de una solución al 30% de Hidorin Z-7-30 (Chukyo Europe).

A continuación se añadió el pigmento al recipiente agitado y finalmente se añadió el material colorante.

En la siguiente tabla 1 se indica la composición de la tinta resultante.

TABLA 1

Material	% en peso
Poli(alcohol vinílico) – Moviol 4/88	4,5
Bisfenol A	10
Negro T2R	4,56
Tereftalato de dimetilo	5,7
Calopake-F	20
Estearato de cinc – Hidorin Z-7-30 (30% E.E)	5,7
Surfinol 420	0,3
Drew N40 (antiespumante)	0,1
Total	100

Calidad de la impresión

Se aplicó la tinta mediante una unidad de impresión flexográfica de laboratorio a un intervalo de gramajes de recubrimiento de hasta 4 g/m². Usando una impresora térmica convencional se produjeron imágenes a un intervalo de señales de impulsos de 1,0-1,4 milisegundos. Los resultados se dan en la tabla 2. Para comparar, se repitió el experimento usando un papel base no recubierto. Valores mayores obtenidos usando un lector Gretag indican una imagen impresa de mayor visibilidad.

TABLA 2

	Medición Gretag	
	1,2 milisegundos	1,4 milisegundos
Papel base no recubierto	0,06	0,04
Papel base recubierto	0,31	0,72

Se puede ver que la calidad de impresión es significativamente mejor usando el papel recubierto que usando el papel no recubierto. En los dos casos, se observó transferencia mínima de tinta a la cabeza de impresión térmica.

Ejemplo 2

Estabilidad durante el almacenamiento

Se guardaron las muestras de tinta preparadas en el ejemplo 1 en condiciones estándar de almacenamiento (esto es, sin una luz directa excesiva ni a temperaturas extremas) durante un período de 12 meses. El color de la tinta no se deterioró durante este período de almacenamiento.

La tinta se imprimió y ensayó usando la metodología del ejemplo 1. Se obtuvieron resultados de un orden muy similar, lo cual indica un potencial de almacenamiento de la tinta muy bueno.

ES 2 315 698 T3

Se guardaron en la oscuridad muestras de papel impreso con la tinta producidas en el ejemplo 1, en un armario de laboratorio durante un período de 12 meses. Las muestras de papel impreso con la tinta conservaron su apariencia blanca. Las muestras impresas con imágenes usando el método descrito en el ejemplo 1 y medidas usando el densitómetro Gretag dieron exactamente los mismos resultados que cuando el papel fue recién impreso con tinta. Esto indica
5 muy buena estabilidad de las muestras de papel impreso.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una tinta térmica que comprende un formador del color, un revelador del color y un sensibilizador, **caracterizada** porque el formador del color comprende 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, el revelador del color comprende bisfenol A y el sensibilizador comprende tereftalato de dimetilo y porque la tinta comprende también por lo menos un pigmento.

2. Una tinta térmica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el único formador del color presente es 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y el único revelador del color presente es bisfenol A.

3. Una tinta térmica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que está exenta de cera.

4. Una tinta térmica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el pigmento es arcilla calcinada, carbonato cálcico precipitado y/o sílice.

5. Una tinta térmica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el tamaño de partículas de los sólidos presentes en la tinta es menor que $1,5\ \mu\text{m}$.

6. Una tinta térmica de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el tamaño de partículas de los sólidos presentes en la tinta es menor que $10\ \mu\text{m}$.

7. Una tinta térmica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende también poli (alcohol vinílico).

8. Un método de preparar una tinta térmica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende triturar juntos el formador del color y tereftalato de dimetilo, triturar juntos en una operación separada el revelador del color y tereftalato de dimetilo y posteriormente mezclar con un pigmento los citados productos triturados.

9. El uso de una combinación de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y bisfenol A en una tinta térmica que comprende también tereftalato de dimetilo como sensibilizador y que comprende también un pigmento, para reducir decoloración no deseada durante el almacenamiento de una hoja imprimible térmicamente que comprende una hoja base que tiene por lo menos una superficie recubierta con una capa que contiene un pigmento en forma de partículas sólidas porosas, imprimiéndose la citada tinta térmica sobre la citada superficie recubierta.

10. El uso de una combinación de una tinta térmica que comprende 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano como formador del color, bisfenol A como revelador del color, tereftalato de dimetilo como sensibilizador y un pigmento, y un recubrimiento superficial que comprende un pigmento en forma de partículas sólidas porosas, para reducir decoloración no deseada durante el almacenamiento de una hoja imprimible térmicamente.