



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 146 489**

(51) Int. Cl.:
B41M 5/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

(86) Número de solicitud europea: **98302304 .5**

(86) Fecha de presentación : **26.03.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0873880**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.1998**

(54) Título: **Material termosensible de grabación que emplea un sensibilizador de éter.**

(30) Prioridad: **25.04.1997 US 842965**

(73) Titular/es: **APPLETON PAPERS Inc.**
P.O. Box 359, 825 East Wisconsin Avenue
Appleton, Wisconsin 54912, US

(45) Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.08.2000**

(72) Inventor/es: **Fisher, Mark Robert;**
Debraal, John Charles y
Gusse, Joseph Peter

(45) Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **01.06.2007**

(45) Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **01.06.2007**

(74) Agente: **Elzaburu Marquez, Alberto**

ES 2 146 489 T5

DESCRIPCIÓN

Material termosensible de grabación que emplea un sensibilizador de éter.

5 Esta invención se refiere a un material termosensible de grabación, típicamente en forma de láminas recubiertas con sistemas formadores de color que comprenden un material cromógeno (precursores de colorantes donantes de electrones) y un material ácido de revelado del color. El material termosensible de grabación es capaz de formar una imagen sustancialmente no reversible resistente a decolorarse o a borrarse y es útil para producir códigos de barras funcionales. Cuando se forman imágenes de códigos de barras, el material termosensible de grabación exhibe propiedades superiores de imágenes acumulativamente en términos de señal de contraste de impresión.

10 Los sistemas de materiales termosensibles de grabación son bien conocidos en la técnica y se describen en muchas patentes, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos nos. 3.539.375, 3.674.535, 3.746.675, 4.151.748, 4.181.771, 4.246.318 y 4.470.057. En estos sistemas, un material cromógeno básico incoloro o de color suave y un material ácido de revelado del color están contenidos en un recubrimiento sobre un sustrato que, cuando se calienta a una temperatura adecuada, funde o se reblandece permitiendo que los citados materiales reaccionen con lo que se produce una marca coloreada.

15 Los materiales termosensibles de grabación tienen una respuesta térmica característica, produciendo deseablemente una imagen coloreada de intensidad suficiente tras una exposición térmica selectiva.

20 Un inconveniente de los materiales termosensibles de grabación, que limita su utilización y aplicación en ciertos entornos, ha sido la tendencia indeseable del material termosensible de grabación, tras formar una imagen, de no retener esa imagen con su integridad original a lo largo del tiempo cuando el material termosensible de grabación se manipula o se expone a líquidos comunes, aceites o plastificantes, como los que se encuentran en el aceite de la piel, envolturas de plástico de los alimentos, aceite de refrigeración y disolventes, como disolventes comunes de papel autocopiativo.

25 Los materiales termosensibles de grabación están siendo cada vez más utilizados para formar imágenes de códigos de barras puesto que dichos códigos barras pueden ser creados fácilmente por equipos de impresión en el campo más próximo al punto de uso y aplicación.

30 Los códigos de barras proporcionan un medio conveniente para manejar y controlar existencias o mercancías computarizadas. Para funcionar apropiadamente, es necesario que el código de barras tenga una buena señal de contraste de impresión y que el material termosensible sobre el que se forma la imagen del código de barras resista un aumento no deseado de la anchura de las barras después de formarse la imagen. Los caracteres o barras no sólo deben ser formados intensamente sino que también deben ser bien definidos y continuos o exentos de vacíos puntiformes. También es necesario que, cuando sean leídos por un escáner, un porcentaje elevado de lecturas origine una descodificación exitosa de la información contenida en el código de barras. El porcentaje de descodificaciones exitosas de la información del código de barras debe ser mantenido en un valor elevado para que el material termosensible de grabación adquiera una gran aceptación comercial de uso en aplicaciones de codificación con códigos de barras.

35 La señal de contraste de impresión se refiere a la intensidad de la imagen. El aumento de la anchura de las barras se refiere a la estabilidad dimensional de las barras dibujadas y a la nitidez de los caracteres. El porcentaje de descodificación se refiere a la integridad de la imagen. El contraste del fondo también debe ser mantenido a un nivel elevado. Se han encontrado dificultades al intentar reunir una confluencia de estas características simultáneamente en una formulación de recubrimiento.

40 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material termosensible mejorado de grabación en el que se puedan imprimir códigos de barras que tengan una buena señal de contraste de impresión, buena estabilidad dimensional en términos de poco aumento de la anchura de las barras, un porcentaje elevado de descodificación exitosa y un contraste elevado del código de barras con el fondo.

45 La patente EP-A-0306916 describe un material termosensible de grabación, en el que el recubrimiento termosensible comprende un precursor de un colorante que puede ser 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y un agente de revelado del color que es una mezcla de bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona y oxalato de dibencilo (el oxalato de dibencilo se considera también como sensibilizador). También está presente un aglutinante. El 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano se puede denominar alternativamente 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano.

50 La patente EP-A-0141170 describe un material termosensible de grabación que comprende un colorante básico incoloro o de color pálido y un aceptor del color que es reactivo con el colorante básico formando un color cuando contacta con éste. El colorante básico puede ser 3-dibutilamino-6-metil-7-fenilaminofluorano (denominado alternativamente 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano). También están presentes un aglutinante y un sensibilizador y el sensibilizador puede ser 1,2-difenoxietano.

65 La patente JP-A-4010977 describe un material térmico de grabación en el que la capa formadora del color térmico comprende un colorante leuco donante de electrones, un compuesto aceptor de electrones y un compuesto de 1-(4-metoxifenoxi)-2-fenoxietano de fórmula general especificada. El colorante leuco puede ser 2-anilino-3-metil-6-dibu-

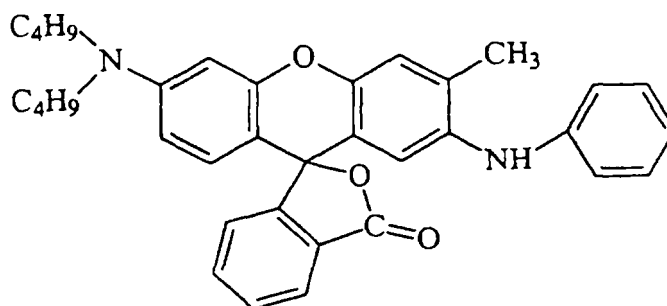
tilaminofluorano. Como posibles compuestos de 1-(4-metoxifenoxi)-2-fenoxietano se designan 1-(4-metoxifenoxi)-2-(3-metilfenoxi)etano o 1-(4-metoxifenoxi)-2-fenoxietano.

La patente DE-A-370479 describe un material termosensible de grabación en el que la capa termosensible formadora del color contiene un precursor de un colorante donante de electrones, un compuesto aceptor de electrones y un aglutinante, así como (1) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo formado por (a) polióteres aromáticos y (b) poliésteres aromáticos y (2) un éter aromático. El precursor del colorante puede ser 2-anilino-3-metil-6-dietilaminofluorano. Como ejemplos de polióteres aromáticos adecuados se mencionan 1,2-difenoxietano o 1,2-(4-metilfenoxi)etano. Como ejemplo de éter aromático adecuado se menciona también 1,2-difenoxietano.

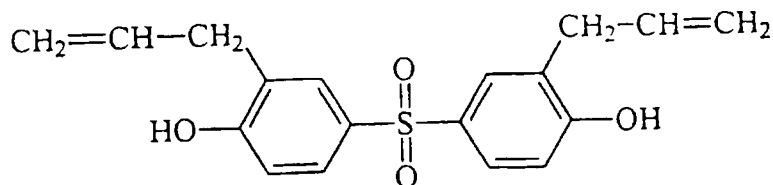
La patente EP-A-0741046 describe una lámina termosensible de grabación, en la que la capa termosensible de revelado del color comprende un colorante acromático básico incoloro o de color pálido, un revelador orgánico del color de fórmula especificada, un estabilizador de fórmula especificada y un aglutinante. El revelador del color puede ser bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona y el colorante acromático básico puede ser 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino-fluorano. La capa de revelado del color también puede incluir un sensibilizador.

En consecuencia, la presente invención proporciona un material termosensible de grabación según la reivindicación 1, útil para fabricar códigos de barras, que comprende un soporte que lleva, en relación sustancialmente contigua en una o más capas, un recubrimiento termosensible que comprende:

- un precursor de un colorante, sustancialmente incoloro, que comprende 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano



- un material ácido de revelado que comprende bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona

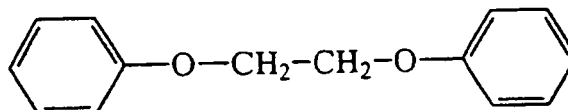


que, cuando se calienta, reacciona con el citado precursor del colorante para revelar el color,

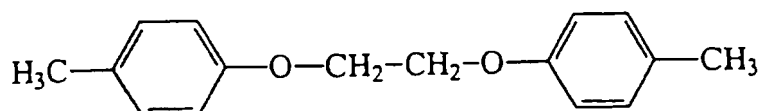
- un sensibilizador y

- un material aglutinante,

caracterizado porque el sensibilizador se selecciona del grupo formado por 1,2-difenoxietano



y 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano



Además, en el recubrimiento termosensible del material termosensible de grabación se pueden incluir opcionalmente otros materiales, incluidas cargas, antioxidantes, lubricantes, ceras y avivadores.

La presente invención reside también en el material de grabación definido anteriormente en el que se han formado imágenes en el recubrimiento termosensible existente sobre el soporte por aplicación selectiva de calor en un modelo de un código de barras. Los códigos de barras son bien conocidos y comprenden típicamente una pluralidad de líneas verticales paralelas espaciadas, frecuentemente de espesores diferentes, que forman un conjunto que se extiende desde un eje común horizontal. El eje horizontal no está mostrado generalmente pero es un punto de referencia conveniente para fines descriptivos. Las líneas neutras paralelas espaciadas están dispuestas formando un conjunto.

El material termosensible de grabación de la invención es capaz de formar una imagen no reversible de código de barras de gran densidad tras un contacto selectivo y de retener la imagen del código de barras a lo largo del tiempo cuando está sometido a problemas externos medioambientales comunes.

Las propiedades notables de la combinación de la invención da un material termosensible de grabación excepcional porque forma una imagen que presenta una buena señal de contraste de impresión, resistencia a degradación por aumento de la anchura de las barras, un porcentaje elevado de descodificación exitosa y poca decoloración del fondo.

El material de grabación de acuerdo con la invención tiene una imagen no reversible porque no es reversible por la acción del calor. El recubrimiento del material de grabación de la invención es básicamente, a temperatura ambiente, un sólido deshidratado.

El sistema formador del color del material de grabación de esta invención comprende los precursores de colorantes donantes de electrones, conocidos también como material cromógeno, en su estado sustancialmente incoloro, junto con un material ácido de revelado. El sistema formador del color se basa en fundir, reblandecer o sublimar uno o más o más de los componentes para conseguir un contacto reactivo productor del color con el cromógeno. Para los fines de la invención, se entiende que sustancialmente incoloro significa incoloro o de color suave o pálido.

La invención es funcional con 2-anilino-3-metil-6-dibutilamino fluorano, incluidas las diversas formas cristalinas o recrystalizadas, como α o β .

El material de grabación incluye un material sustrato o soporte que generalmente está en forma de lámina. Para los fines de la invención, láminas se refiere a miembros soportes y se entiende que significa también bandas, tiras, cintas, correas, películas, cartulinas y artículos similares. Láminas denota artículos que tienen dos dimensiones grandes de la superficie y un espesor comparativamente pequeño. El material sustrato o soporte puede ser opaco, transparente o translúcido y puede, por sí mismo, ser de color o no. El material puede ser fibroso, incluidos, por ejemplo, papel y materiales filamentosos sintéticos. Puede ser una película, incluidos, por ejemplo, celofán y láminas poliméricas sintéticas coladas, extruidas o formadas de cualquier otro modo. La invención reside en la composición formadora del color recubierta sobre el sustrato. La clase o tipo de material sustrato no es crítico. En sistemas de grabación para la formación térmica de imágenes se ha usado durante 25 años papel base encolado neutro y éste es un sustrato preferido.

Los componentes del recubrimiento termosensible están en relación sustancialmente contigua, distribuidos de modo sustancialmente homogéneo por toda la capa o capas recubiertas depositadas sobre el sustrato. Para los fines de esta invención, el término sustancialmente contiguo significa que los componentes formadores del color están situados lo suficientemente próximos de modo que tras fundir, reblandecerse o sublimar uno o más de los componentes, se consigue un contacto reactivo formador del color entre los componentes. En consecuencia, como es fácilmente evidente a los expertos en esta materia, estos componentes reactivos pueden estar en la misma capa o capas recubiertas o pueden ser componentes individuales situados en capas distintas cuando se usan varias capas. En otras palabras, un componente puede estar situado en la primera capa y los componentes correactivos o sensibilizadores pueden estar situados en una capa o capa siguientes. En la presente Memoria se entiende que todas estas disposiciones son sustancialmente contiguas.

La relación ponderal de revelador ácido a precursor del colorante se mantiene preferiblemente entre 1:1 y 2:1. La relación ponderal de sensibilizador a precursor del colorante se mantiene preferiblemente por encima de 1:1.

Para fabricar el material de grabación, se prepara una composición de recubrimiento que incluye una dispersión fina de los componentes del sistema formador del color, y el material aglutinante, preferiblemente un aglutinante polimérico, como poli(alcohol vinílico). Sorprendentemente, la composición de la invención preferiblemente está exenta de pigmentos, incluidas arcillas y cargas. Si se incluyen, los pigmentos se mantienen a un nivel inferior a 13% en peso de la composición termosensible de recubrimiento de la invención.

La composición termosensible de recubrimiento puede contener adicionalmente pigmentos, como arcilla, talco, dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, caolín calcinado, carbonato cálcico y pigmentos de resinas de urea-formaldehído, mantenidos a un nivel inferior a 13% en peso del recubrimiento termosensible. Otros materiales opcionales incluyen ceras naturales, cera de carnaúba, ceras sintéticas, lubricantes (como estearato de zinc), agentes humectantes, antiespumantes y otros sensibilizadores y antioxidantes. Típicamente, el sensibilizador no imparte imágenes por sí mismo pero, como sólido de punto de fusión relativamente bajo, actúa como disolvente facilitando la reacción entre

los componentes formadores de marcas del sistema formador del color. Opcionalmente, el material termosensible de grabación puede estar recubierto en su cara superior con un recubrimiento polimérico, como poli(alcohol vinílico).

Los componentes del sistema formador del color son sustancialmente insolubles en el vehículo de la dispersión (preferiblemente agua) y están triturados a un tamaño medio de partículas individuales inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$, preferiblemente inferior a $3\text{ }\mu\text{m}$. El material aglutinante polimérico es sustancialmente soluble en el vehículo aunque, en algunos casos, también se pueden elegir látices. Aglutinantes solubles en agua preferidos, que se pueden usar como recubrimientos de la cara superior, incluyen poli(alcohol vinílico), hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, almidón, almidones modificados, gelatina y compuestos similares. Materiales de látices elegibles incluyen poliacrilatos, látices de cauchos de estireno-butadieno, poli(acetatos de vinilo), poliestirenos y materiales similares. El aglutinante polimérico se usa para proteger los materiales recubiertos contra fuerzas de fricción y de manejo ocasionadas por el almacenamiento y uso de láminas térmicas. El aglutinante debe estar presente en una cantidad que proporcione dicha protección y en una cantidad inferior a la que pudiera interferir la consecución de un contacto reactivo entre los materiales reactivos formadores del color.

Los gramajes de recubrimiento pueden ser eficazmente de 3 a 9 g/m^2 y preferiblemente de 5 a 6 g/m^2 . La cantidad práctica de materiales formadores del color se controla por consideraciones económicas, parámetros funcionales y características de manejo deseadas de las láminas recubiertas.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar algunas de las características de la presente invención y no deben ser considerados como limitativos. En estos ejemplos, todas las partes o proporciones son en peso y todas las mediciones son en el sistema métrico, salvo que se indique lo contrario.

En todos los ejemplos que ilustran la presente invención, se puede preparar una dispersión de un componente particular del sistema triturando el componente en una solución acuosa del aglutinante hasta conseguir un tamaño de partículas inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$. La trituración se realiza con un molino u otro dispositivo adecuado de trituración. En cada dispersión, el tamaño medio deseado de partículas fue inferior a $3\text{ }\mu\text{m}$.

Las láminas termosensibles se prepararon haciendo dispersiones separadas de material cromógeno, material sensibilizador y material de revelado. Las dispersiones se mezclan en las proporciones deseadas, se aplican a un soporte con una varilla de alambre bobinado y se secan. Si se desea, se pueden añadir otros materiales, como cargas, antioxidantes, lubricantes y ceras. Las láminas se pueden calandrar para mejorar la lisura.

El comportamiento térmico de la lámina se puede medir haciendo una imagen sobre la lámina con un medidor térmico dinámico, como un medidor de respuesta térmica Atlantek*, modelo 200. La unidad de ensayo térmico forma la imagen sobre la lámina con un tiempo de ciclo constante y una duración de la cadencia de puntos secuencialmente creciente, originándose una serie de imágenes térmicas de intensidad creciente. Las imágenes térmicas se pueden medir usando un densitómetro MacBeth* RD-922. El densitómetro se calibra de modo que 0,05 indica blanco puro y 1,79 una imagen negra completamente saturada.

Se ha encontrado que el uso de sólo un densitómetro MacBeth* para medir las propiedades del material de grabación térmica no capta completamente toda la información necesaria para comprobar la verdadera conveniencia de material de grabación térmica para producir un código de barras funcional. Es útil para determinar el fondo pero la información necesaria para evaluar un material de grabación térmica para producir un código de barras realmente funcional necesita derivarse de los siguientes ensayos adicionales: PCS (señal de contraste de impresión), BWG (aumento de la anchura de las barras), porcentaje de descodificación (porcentaje de lecturas que originan una descodificación exitosa de la información contenida en el código de barras) y el fondo (oscuridad relativa de la zona sin imágenes). La invención exhibe excelentes propiedades como material de grabación térmica para producir códigos de barras funcionales. Ninguna química de material de grabación térmica directa conocido ha demostrado, hasta la fecha, cumplir los criterios de propiedades superiores en términos de todos los ensayos caracterizantes de códigos de barras de intensidad de la señal de contraste de impresión (PCS), aumento de la anchura de las barras (BWG), porcentaje de descodificación y blancura del fondo.

El escáner y verificador LaserChek*, de Symbol Technologies, puede medir convenientemente la señal de contraste de impresión, el cambio del aumento de la anchura de las barras, el porcentaje de descodificación y el fondo.

El uso de una medición con sólo el densitómetro MacBeth* puede ser insuficiente para comprobar la conveniencia de un material de grabación térmica para aplicaciones de códigos de barras. El densitómetro mide la densidad de la imagen pero, no obstante, en una aplicación de código de barras una imagen densa puede ser deficiente. Los bordes del carácter o de los caracteres pueden ser borrosos o no claros. Pueden existir vacíos puntiformes en zonas sólidas densas y todos los defectos similares pueden hacer que una imagen densa sea inadecuada para aplicaciones de códigos de barras, a pesar de una lectura MacBeth alta.

La adición de ensayos, como los ensayos de PCS, BWG y porcentaje de descodificación, proporciona una selección más precisa para la conveniencia para aplicaciones de códigos de barras.

Se realizaron con un escáner y verificador LaserChek* (escáner y verificador LaserChek* ajustado a una relación PCS de 0,90) los siguientes ensayos relacionados con códigos de barras:

El *porcentaje de descodificación* es una medida de la probabilidad media de que una única lectura de un código de barras pueda originar una descodificación o conversión exitosa. En un sistema de código de barras bien diseñado, se desea que esta probabilidad se aproxime al 100%.

PCS o señal de contraste de impresión es una medición del contraste o diferencia de blancura entre las barras y los espacios de un código de barras. Se necesita un umbral del valor de la *PCS* para que un código de barras sea escaneable. $PCS = (RL - RD)/RL$, siendo *RL* la reflectancia del fondo y *RD* la reflectancia de las barras oscuras.

BWG es la desviación media de barras con respecto a anchos nominales a lo largo de todo el símbolo. El espesor de la barra se mide desde el borde más próximo al carácter inicial hasta el borde posterior de la misma barra.

En los ejemplos y tablas, se aplicaron los cuatro ensayos antes mencionados a muestras expuestas a una serie de problemas medioambientales, incluidos aceite, agua, alcohol, PVC a 40°C, PVC húmedo, 40°C/90% de humedad relativa y humedad en un recipiente a 70°C.

Métodos de ensayo

Procedimiento de ensayo: se formaron imágenes sobre muestras con una impresora Hobart* 18 VP. Las muestras se cortan en muestras individuales conteniendo cada muestra un código de barras completo.

Ensayo frente a agua

Las muestras con imágenes formadas se colocan en vasos de 100 ml que contienen agua destilada. Cada vaso puede contener dos muestras. Los códigos de barras no deben estar en contacto entre sí. El código de barras debe estar totalmente sumergido. Se mantienen las muestras en agua durante 24 horas a temperatura ambiente. Después, se retiran del agua y se dejan secar al aire durante no menos de cuatro horas y no más de 24 horas. Se hacen lecturas con el escáner y verificador LaserChek* y se anotan las lecturas. Se miden la *PCS*, el *BWG* y el porcentaje de descodificación.

Ensayo frente a humedad en un recipiente a 70°C

Este método se puede usar para determinar la resistencia física de muestras a exposiciones a la humedad medioambiental a 70°C. Se usan los siguientes materiales para realizar este ensayo: impresora Hobart* 18 VP o equivalente; escáner y verificador LaserChek* II; muestras de 6,5 cm (dirección transversal) x 28 cm (dirección longitudinal); vaso de 1.000 ml; tapa del vaso de 1.000 ml; estufa mantenida a 70°C.

Se dibujan códigos de barras sobre las muestras usando la impresora Hobart*. Se ajusta el voltaje a 1,2 vatios/punto. Se corta la tira en etiquetas individuales. Cada etiqueta debe tener un código de barras completo.

Las muestras con imágenes formadas se fijan dentro de un vaso de 1.000 ml que contiene 250 ml de agua. Las etiquetas no deben estar en contacto directo con el agua. Se coloca la tapa sobre el vaso y se coloca el vaso durante 24 horas en la estufa a 70°C. Las etiquetas se separan del vaso y se dejan secar al aire durante no menos de 1 hora y no más de 24 horas. Se lee la imagen con el escáner y verificador LaserChek*.

Se miden la *PCS*, el *BWG*, el porcentaje de descodificación y el fondo.

40°C/90% de humedad relativa

Se cortan dos muestras del papel a ensayar de 11,4 (dirección transversal) x 17,8 cm (dirección longitudinal). En el centro de la muestra se corta un círculo de aproximadamente 2,5 cm de diámetro. Se colocan las muestras suspendidas en una cámara mantenida a 40°C y 90% de humedad relativa. Se mantiene la temperatura y humedad a una temperatura del bulbo seco de 40°C y del bulbo húmedo de 37,8°C (90% de humedad relativa). Después de exactamente 48 horas, se retiran las muestras y se enfrían. Se lee el fondo original y el fondo después de la exposición. Se calcula y se anota el cambio porcentual de disminución del fondo usando la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Fondo original} - \text{Fondo expuesto}}{\text{Fondo original}} \times 100$$

La *PCS*, el *BWG*, el porcentaje de descodificación y el fondo se miden convenientemente con un escáner y verificador LaserChek*, de Symbol Technologies. Para la medición del fondo se puede usar también un densitómetro MacBeth*.

PVC húmedo - temperatura ambiente

Se sumergen en agua destilada durante cinco segundos cuatro etiquetas con imágenes formadas. Se envuelven inmediatamente las etiquetas húmedas con una película de plástico como se describe en el ensayo de PVC a 40°C. Las etiquetas envueltas se colocan entre dos superficies planas duras y bajo un peso de 3,2 kg. Se conservan a temperatura ambiente durante 24 horas. Después, se desenvuelven las etiquetas y se dejan secar al aire. Se hacen lecturas con un

ES 2 146 489 T5

escáner y verificador LaserChek* y se anotan las lecturas. La señal de contraste de impresión (PCS), el aumento de la anchura de las barras (BWG) y el porcentaje de decodificación se miden con el escáner y verificador LaserChek*, de Symbol Technologies.

5 Resistencia a PVC a 40°C

Las muestras con imágenes formadas se cubren, por las dos caras, con al menos tres capas de película de PVC Borden. Hay que asegurarse de que la película está exenta de arrugas y dobleces. Las muestras envueltas se colocan entre dos superficies planas duras, con un peso de 3,5 kg colocado encima, para asegurar un buen contacto entre la película de plástico y la etiqueta impresa. Las etiquetas se mantienen durante 24 horas en una estufa a 40°C y se desenvuelven y se hacen las lecturas con el escáner y verificador LaserChek*. La señal de contraste de impresión (PCS), el aumento de la anchura de las barras (BWG) y el porcentaje de decodificación se miden con el escáner y verificador LaserChek*.

15 Resistencia a alcohol

Las muestras con imágenes formadas se colocan en vasos de 100 ml que contienen alcohol isopropílico del 20% en peso. Cada vaso puede contener dos muestras. Las muestras de códigos de barras no deben estar en contacto entre sí. Los códigos de barras deben estar totalmente sumergidos. Se mantienen las muestras en alcohol a temperatura ambiente durante dos horas. Después, las muestras se retiran del alcohol y se dejan secar al aire durante 24 horas. Se hacen las lecturas con el escáner y verificador LaserChek* y se anotan. La PCS, el BWG y el porcentaje de decodificación se miden con el escáner y verificador LaserChek*, de Symbol Technologies.

Resistencia a aceite

Las muestras con imágenes formadas se colocan sobre una superficie plana y se aprietan sobre la superficie. Se vierte aceite vegetal Crisco* sobre toallas de papel. Se recubre la muestra con una fina película de aceite con la toalla. El aceite se distribuye uniformemente para que no haya “charcos”. Las muestras se conservan a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de 24 horas, se elimina el exceso de aceite. Se hacen las lecturas con el escáner y verificador LaserChek* y se anotan las lecturas. La PCS, el BWG y el porcentaje de decodificación se miden con el escáner y verificador LaserChek*, de Symbol Technologies.

Los siguientes ejemplos específicos se dan para ilustrar algunas de las características de la presente invención y no se deben considerar como limitativos. En estos ejemplos, todas las partes o proporciones son en peso y todas las mediciones son en el sistema métrico, salvo que se indique lo contrario. Estos ejemplos se deben considerar conjuntamente con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es una representación de un gráfico de barras de valores de la señal de contraste de impresión representados acumulativamente para ensayos frente a problemas medioambientales que comprenden aceite, agua, alcohol, PVC a 40°C, PVC húmedo, 40°C/90% de humedad y humedad en un recipiente a 70°C,

la figura 2 es una representación de un gráfico de barras del aumento de la anchura de las barras de muestras sometidas a los ensayos frente a los problemas medioambientales citados anteriormente,

la figura 3 es una representación de un gráfico de barras de la pérdida acumulada de decodificación de muestras sometidas a los problemas medioambientales citados anteriormente,

la figura 4 es una representación de un gráfico de barras de valores de la disminución del fondo de muestras sometidas a problemas de humedad relativa y humedad en un recipiente a 70°C,

la figura 5 es una representación de un gráfico de barras de valores de la señal de contraste de impresión representados acumulativamente para ensayos frente a problemas medioambientales que comprenden aceite, agua, alcohol, PVC a 40°C, PVC húmedo, 40°C/90% de humedad y humedad en un recipiente a 70°C,

la figura 6 es una representación de un gráfico de barras del aumento de la anchura de las barras de muestras sometidas a los problemas medioambientales citados en la figura 5,

la figura 7 es una representación de un gráfico de barras de la pérdida acumulada de decodificación de muestras sometidas a los problemas medioambientales citados en la figura 5 y

la figura 8 es una representación de un gráfico de barras de valores de la disminución del fondo de muestras sometidas a problemas de humedad relativa y humedad en un recipiente a 70°C.

Ejemplo 1A

Se dispersaron durante 2 horas 10 gramos de 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano por medio de un molino junto con 14 gramos de una solución acuosa al 13% de poli(alcohol vinílico).

ES 2 146 489 T5

Se dispersaron durante 2 horas 20 gramos de bis(3-alil-4-hidroxifenol)sulfona por medio de un molino junto con 24 gramos de una solución acuosa al 9,5% de poli(alcohol vinílico). Después, se dispersaron durante 2 horas 10 gramos de 1,2-difenoxietano por medio de un molino junto con 13 gramos de una solución acuosa al 11% de poli(alcohol vinílico).

5

Se mezclaron las tres dispersiones antes mencionadas a las que se añadieron sucesivamente un aglutinante consistente en una mezcla de látex de estireno-butadieno y poli(alcohol vinílico). Se mezcló a fondo la mezcla resultante para preparar el fluido de recubrimiento.

10 Se aplicó el fluido de recubrimiento a un papel base que tenía un gramaje de 64 g/m² de modo que la cantidad de recubrimiento (sólido) fue 3 g/m², después de lo cual se secó y se aplicó un recubrimiento superior de 3 g/m². Se secó el segundo recubrimiento y se calandró para preparar el material de grabación térmica directa para la formación de imágenes.

15 Ejemplo comparativo 1B

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se sustituyó el compuesto 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano por 2-anilino-3-metil-6-(ciclohexilmetil)aminofluorano.

20

Ejemplo comparativo 1C

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se sustituyó el compuesto 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano por 2-anilino-3-metil-6-dietilaminofluorano.

25

Ejemplo 2A

Se dispersaron durante 2 horas 10 gramos de 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano por medio de un molino junto con 14 gramos de una solución acuosa al 13% de poli(alcohol vinílico).

30

Se dispersaron durante 2 horas 20 gramos de bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona por medio de un molino junto con 24 gramos de una solución acuosa al 9,5% de poli(alcohol vinílico). Después, se dispersaron durante 2 horas 10 gramos de 1,2-(4-metilfenoxi)etano por medio de un molino junto con 13 gramos de una solución acuosa al 11% de poli(alcohol vinílico).

35

Se mezclaron las tres dispersiones antes mencionadas a las que se añadieron sucesivamente un aglutinante consistente en una mezcla de látex de estireno-butadieno y poli(alcohol vinílico). Se mezcló a fondo la mezcla resultante para preparar el fluido de recubrimiento.

40 Se aplicó el fluido de recubrimiento a un papel base que tenía un gramaje de 64 g/m² de modo que la cantidad de recubrimiento (sólido) fue 3 g/m², después de lo cual se secó y se calandró para preparar el material de grabación térmica directa para la formación de imágenes.

Ejemplo comparativo 2B

45

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se sustituyó el compuesto 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano por 2-anilino-3-metil-6-(ciclohexilmetil)aminofluorano.

50 Ejemplo comparativo 2C

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se sustituyó el compuesto 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano por 2-anilino-3-metil-6-dietilaminofluorano.

55 Ejemplo comparativo 3A

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se sustituyó el compuesto 1,2-difenoxietano por parabencilbifenilo.

60 Ejemplo comparativo 4A

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se sustituyó el compuesto 1,2-difenoxietano por oxalato de dibencilo.

65 Ejemplo comparativo 5A

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se sustituyó el compuesto 1,2-difenoxietano por oxalato de dimetilbencilo.

ES 2 146 489 T5

Ejemplo comparativo 6A

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se substituyó el compuesto 1,2-difenoxietano por 1,2-(3,4-dimetilfenil)etano.

Ejemplo comparativo 7A

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se substituyó el compuesto 1,2-difenoxietano por tereftalato de dimetilo.

Ejemplo comparativo 8

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se substituyó el compuesto bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona por 4-hidroxi-4'-isopropoxidifenilsulfona.

Ejemplo comparativo 9

Se preparó un material de grabación térmica directa repitiendo el procedimiento del ejemplo 1A, excepto que se substituyó el compuesto bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona por 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, conocido también como "BPA".

Los materiales de grabación térmica directa obtenidos anteriormente se grabaron por medio de una cabeza impresora electrónica (fabricada por Hobart, modelo 18VP) y se midió la PCS, el BWG y el porcentaje de descodificación por un escáner y verificador LaserChek* II. Se midió la blancura del fondo del material de grabación térmica antes y después de exponerlo durante 24 horas a 40°C/90% de humedad relativa y separadamente antes y después de exponerlo durante 24 horas a 70°C/90% de humedad relativa, usando un opacímetro BNL-2 (fabricado por Technidyne Corporation).

TABLA 1

Nombre comercial	Nombre químico
N-102T	2-Anilino-3-metil-6-dietilaminofluoran
ODB-2	2-Anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano
PSD-150	2-Anilino-3-metil-6-(ciclohexilmetil)aminofluorano
DPE	Difenoxietano
EGTE	Di(4-metilfenoxi)etano
pBBP	p-Bencilbifenilo
DBO	Oxalato de dibencilo
HS-3520	Oxalato de di(4-metilbencilo)
Y7	1,2-bis(3,4-dimetilfenil)etano
DMT	Tereftalato de dimetilo
D8	4-Hidroxi-4'-isopropoxisulfona
BPA	2,2-Bis(4-hidroxifenil)propano
TGSA	Bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfonas

TABLA 2

(Sin problemas medioambientales)					
Muestra	Recubrimiento activo	PCS inicial	BWG inicial	Fondo inicial	Descodificación inicial
1A	DPE/ODB-2	0,90	0,10	83,5	100,0
1B	DPE/PSD-150	0,89	-0,50	81,3	100,0
1C	DPE/N-102T	0,88	0,00	74,2	100,0
2A	EGTE/ODB-2	0,92	0,20	81,4	100,0
2B	EGTE/PSD-150	0,90	-0,50	77,3	100,0
2C	EGTE/N-102T	0,89	-0,40	68,5	100,0
3A	pBBP/ODB-2	0,88	-0,55	83,1	100,0
4A	DBO/ODB-2	0,91	1,21	80,7	100,0
5A	HS3520/ODB-2	0,84	-0,80	83,6	100,0
6A	Y7/ODB-2	0,84	-0,90	84,0	100,0
7A	DMT/ODB-2	0,81	-1,5	83,4	100,0
8	D8/DPE/ODB-2	0,81	0,48	89,3	100,0
9	BPA/DPE/ODB-2	0,83	0,66	88,3	100,0

TABLA 3

(Problema medioambiental: ensayo frente a humedad en un recipiente a 70°C)					
Muestra	Recubrimiento activo	PCS	BWG	Fondo	Descodificación
1A	DPE/ODB-2	0,88	-0,97	59,2	100,0
1B	DPE/PSD-150	0,89	-0,50	50,4	100,0
1C	DPE/N-102T	0,88	-0,56	31,0	50,0
2A	EGTE/ODB-2	0,91	-0,54	58,5	100,0
2B	EGTE/PSD-150	0,90	-0,52	35,7	81,0
2C	EGTE/N-102T	0,87	-0,59	24,6	80,0
3A	pBBP/ODB-2	0,86	-1,97	58,7	100,0
4A	DBO/ODB-2	0,90	-0,66	28,9	50,0
5A	HS3520/ODB-2	0,84	-2,38	53,3	100,0
6A	Y7/ODB-2	0,82	-2,38	66,7	100,0
7A	DMT/ODB-2	0,79	-3,07	62,0	35,0
8	D8/DPE/ODB-2	0,84	-2,5	56,1	0
9	BPA/DPE/ODB-2	0,82	-3,5	43,8	0

ES 2 146 489 T5

TABLA 4

(Problema medioambiental: 40°C/90% de humedad relativa)					
Muestra	Recubrimiento activo	PCS	BWG	Fondo	Descodificación
1A	DPE/ODB-2	0,85	-1,03	80,7	100,0
1B	DPE/PSD-150	0,87	-1,30	73,4	100,0
1C	DPE/N-102T	0,88	-0,83	60,9	100,0
2A	EGTE/ODB-2	0,89	-1,38	78,1	100,0
2B	EGTE/PSD-150	0,90	-0,94	71,3	100,0
2C	EGTE/N-102T	0,87	-0,93	58,2	100,0
3A	pBBP/ODB-2	0,85	-1,48	79,8	100,0
4A	DBO/ODB-2	0,91	-0,83	78,1	100,0
5A	HS3520/ODB-2	0,81	-2,45	80,9	50,0
6A	Y7/ODB-2	0,81	-2,28	79,9	100,0
7A	DMT/ODB-2	0,78	-2,45	81,1	100,0
8	D8/DPE/ODB-2	0,76	-3,1	86,5	50
9	BPA/DPE/ODB-2	0,78	-3,5	81,1	0

TABLA 5

(Problema medioambiental: PVC húmedo a temperatura ambiente)				
Muestra	Recubrimiento activo	PCS	BWG	Descodificación
1A	DPE/ODB-2	0,87	-0,82	100,0
1B	DPE/PSD-150	0,84	-1,00	100,0
1C	DPE/N-102T	0,83	-0,50	100,0
2A	EGTE/ODB-2	0,85	-0,85	100,0
2B	EGTE/PSD-150	0,83	-0,84	100,0
2C	EGTE/N-102T	0,82	-0,92	100,0
3A	pBBP/ODB-2	0,81	-1,00	100,0
4A	DBO/ODB-2	0,82	-0,14	100,0
5A	HS3520/ODB-2	0,75	-1,90	65,0
6A	Y7/ODB-2	0,76	-1,68	100,0
7A	DMT/ODB-2	0,73	-3,18	50,0
8	D8/DPE/ODB-2	0,43	-3,5	0
9	BPA/DPE/ODB-2	0,13	-3,5	0

TABLA 6

(Problema medioambiental: resistencia a PVC a 40°C)			
Muestra	PCS	BWG	Descodificación
1A	0,92	-0,69	100,0
1B	0,93	-0,55	100,0
1C	0,87	-0,88	100,0
2A	0,90	-1,16	100,0
2B	0,90	-2,62	100,0
2C	0,87	-1,23	100,0
3A	0,86	-3,17	50,0
4A	0,91	-1,79	100,0
5A	0,82	-2,93	50
6A	0,83	-3,3	96
7A	0,79	-3,5	0
8	0,7	-2,01	100
9	0,25	-3,5	0

TABLA 7

(Problema medioambiental: resistencia a alcohol)			
Muestra	PCS	BWG	Descodificación
1A	0,87	-0,69	100,0
1B	0,84	-1,00	100,0
1C	0,84	-1,05	100,0
2A	0,89	-1,00	100,0
2B	0,84	-0,41	100,0
2C	0,84	-0,80	100,0
3A	0,83	-2,05	100,0
4A	0,84	-1,83	100
5A	0,76	-2,56	100
6A	0,72	-2,79	50
7A	0,73	-3,5	0
8	0,27	-3,05	50
9	0,35	-3,5	0

TABLA 8

(Problema medioambiental: agua)			
Muestra	PCS	BWG	Descodificación
1A	0,85	-0,52	100,0
1B	0,83	-1,00	100,0
1C	0,82	-0,48	100,0
2A	0,84	-1,00	100,0
2B	0,83	-1,01	100,0
2C	0,77	-1,02	100,0
3A	0,70	-3,30	50,0
4A	0,81	-0,35	100
5A	0,7	-1,37	31
6A	0,78	-1,66	100
7A	0,72	-2,76	100
8	0,29	-2,45	100
9	0,85	-0,31	100

TABLA 9

(Problema medioambiental: resistencia a aceite)			
Muestra	PCS	BWG	Descodificación
1A	0,90	-0,3	100,0
1B	0,92	-0,43	100,0
1C	0,90	-0,07	100,0
2A	0,94	-0,56	100,0
2B	0,93	-1,01	100,0
2C	0,88	0,24	50,0
3A	0,90	-0,52	100,0
4A	0,91	0,18	100
5A	0,83	-1,44	100
6A	0,86	-3,5	0
7A	0,85	-1,66	100
8	0,81	-2,0	50
9	0,25	-3,5	0

ES 2 146 489 T5

Los ejemplos 1A y 2A ilustran la invención. Estas composiciones presentan una confluencia de características deseables en un sustrato termosensible de códigos de barras, a saber, poca disminución del fondo, poca pérdida de PCS, poca pérdida de BWG y porcentaje bajo de decodificación.

5 En lugar de aplicar los componentes del sistema de formación del color en un recubrimiento, se pueden aplicar varias capas. Por ejemplo, una capa con revelador puede ser recubierta por su cara superior con una capa que contiene precursor de colorante o cromógeno. Otra variación aplicable, igualmente dentro del alcance de la invención, puede ser aplicar a un sustrato un recubrimiento de precursor de colorante o cromógeno sobre la que se recubre una dispersión de revelador.

10 En la Memoria anterior, el símbolo * representa marcas comerciales.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Material termosensible de grabación, útil para códigos de barras, que comprende un soporte que lleva, en relación sustancialmente contigua en una o más capas, un recubrimiento termosensible que comprende:

un precursor de un colorante, sustancialmente incoloro, que comprende 2-anilino-3-metil-6-dibutilaminofluorano;

un sensibilizador seleccionado del grupo que consiste en 1,2-difenoxietano y 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano;

un material ácido de revelado que comprende bis(3-alil-4-hidroxifenil)sulfona que, cuando se calienta, reacciona con el citado precursor del colorante para revelar color; y

un material aglutinante,

en el que el recubrimiento termosensible contiene menos de 13% en peso de pigmentos.

2. Material de grabación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación en peso de revelador ácido a precursor del colorante es de 1:1 a 2:1.

3. Material de grabación de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la relación en peso de sensibilizador a precursor del colorante es mayor que 1:1.

4. Material de grabación de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el sensibilizador es 1,2-difenoxietano.

5. Material de grabación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el sensibilizador es 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano.

6. Material de grabación de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que en la capa termosensible sobre el soporte se ha formado una imagen por aplicación selectiva de calor en un modelo de código de barras, por ejemplo, un código de barras que comprende una pluralidad de líneas paralelas distanciadas dispuestas en una hilera.

FIGURA 1

Pérdida acumulada de PCS

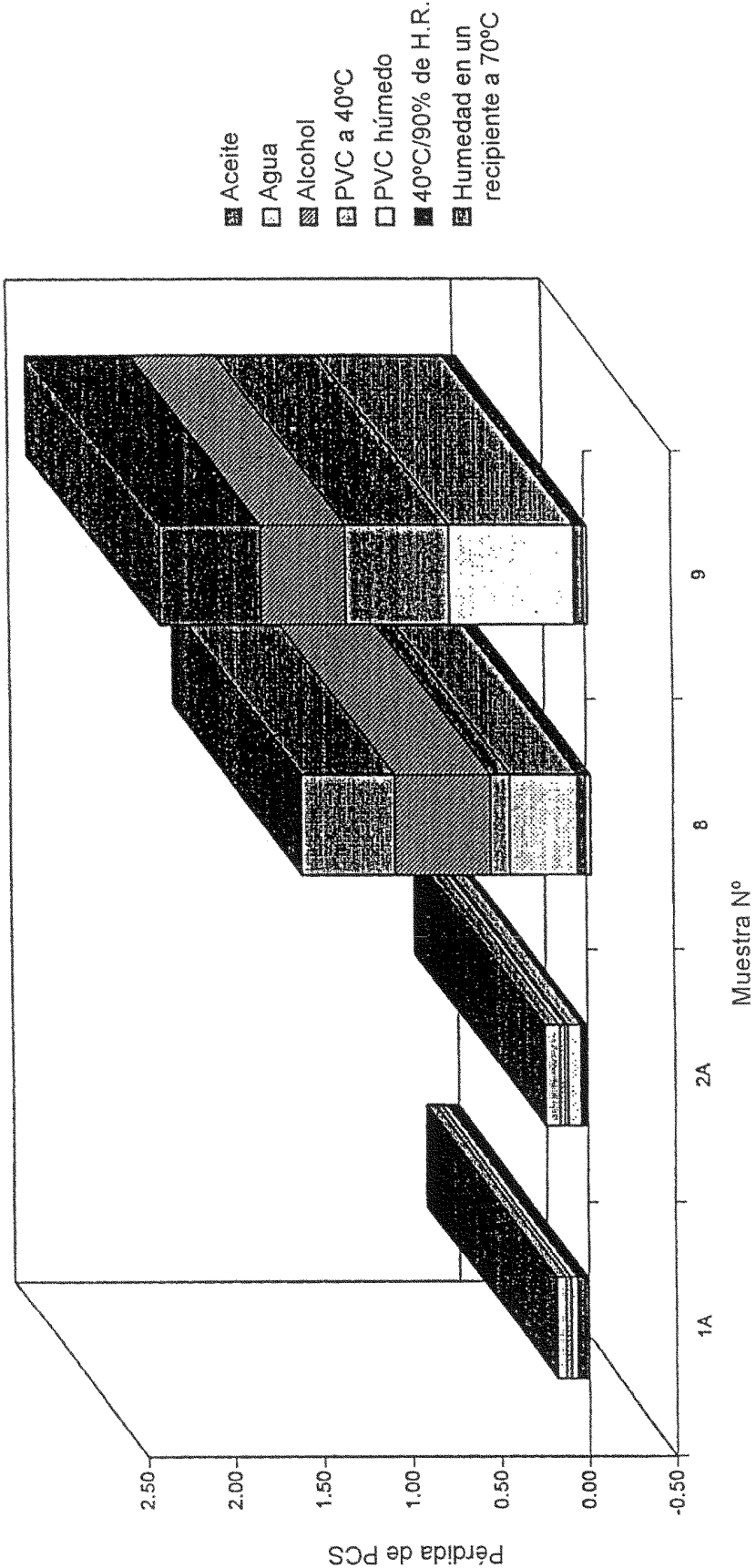


FIGURA 2

Pérdida acumulada de BWG

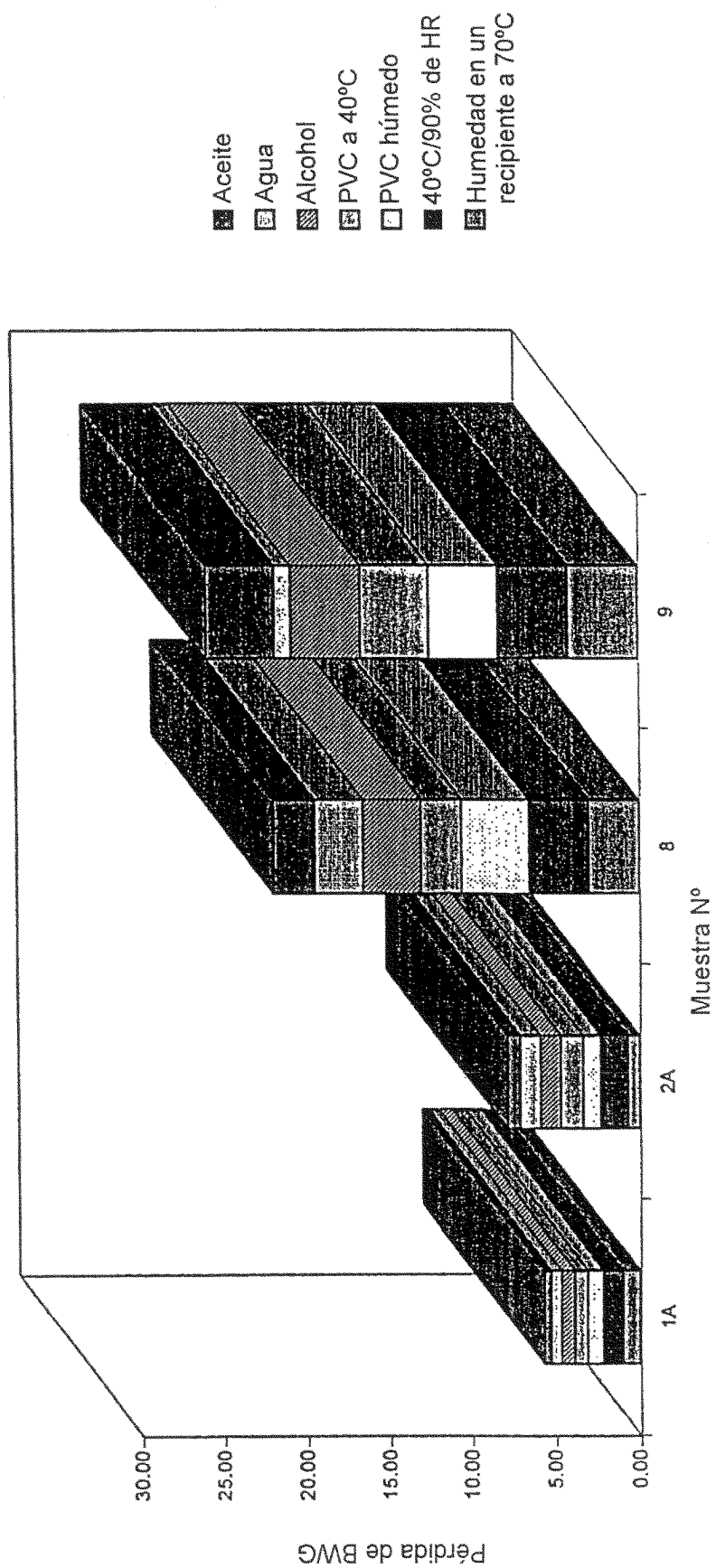


FIGURA 3

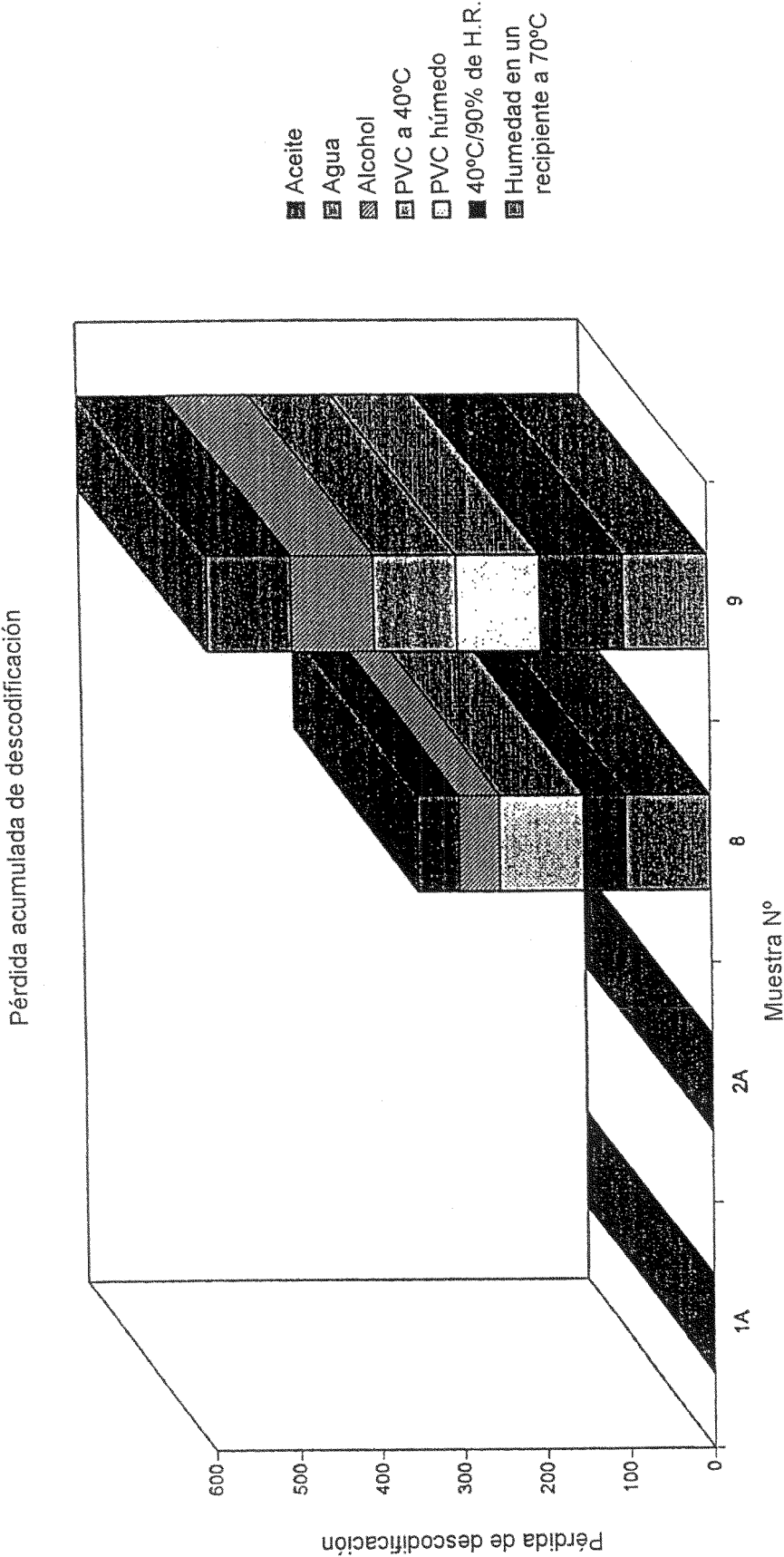


FIGURA 4

Disminución acumulada del fondo

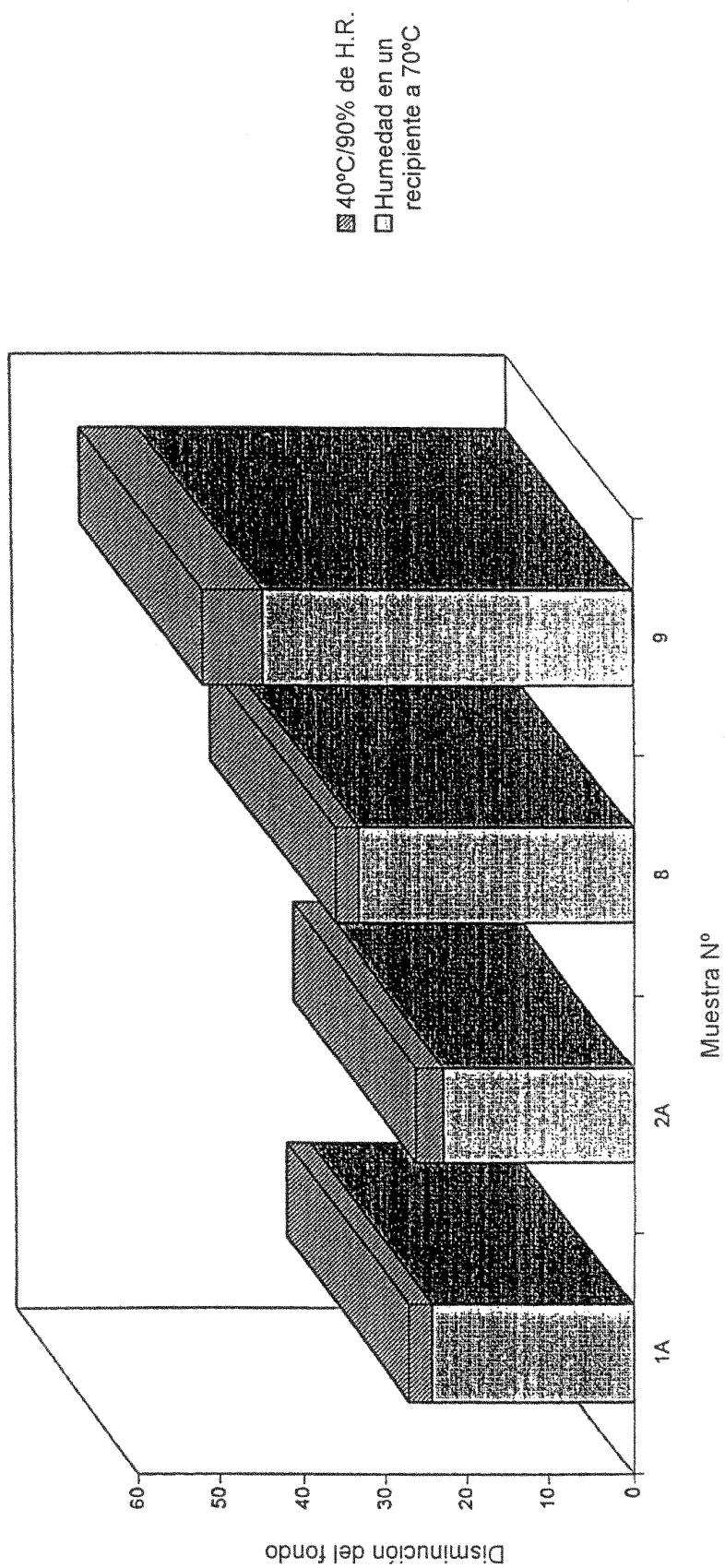


FIGURA 5

Pérdida acumulada de PCS

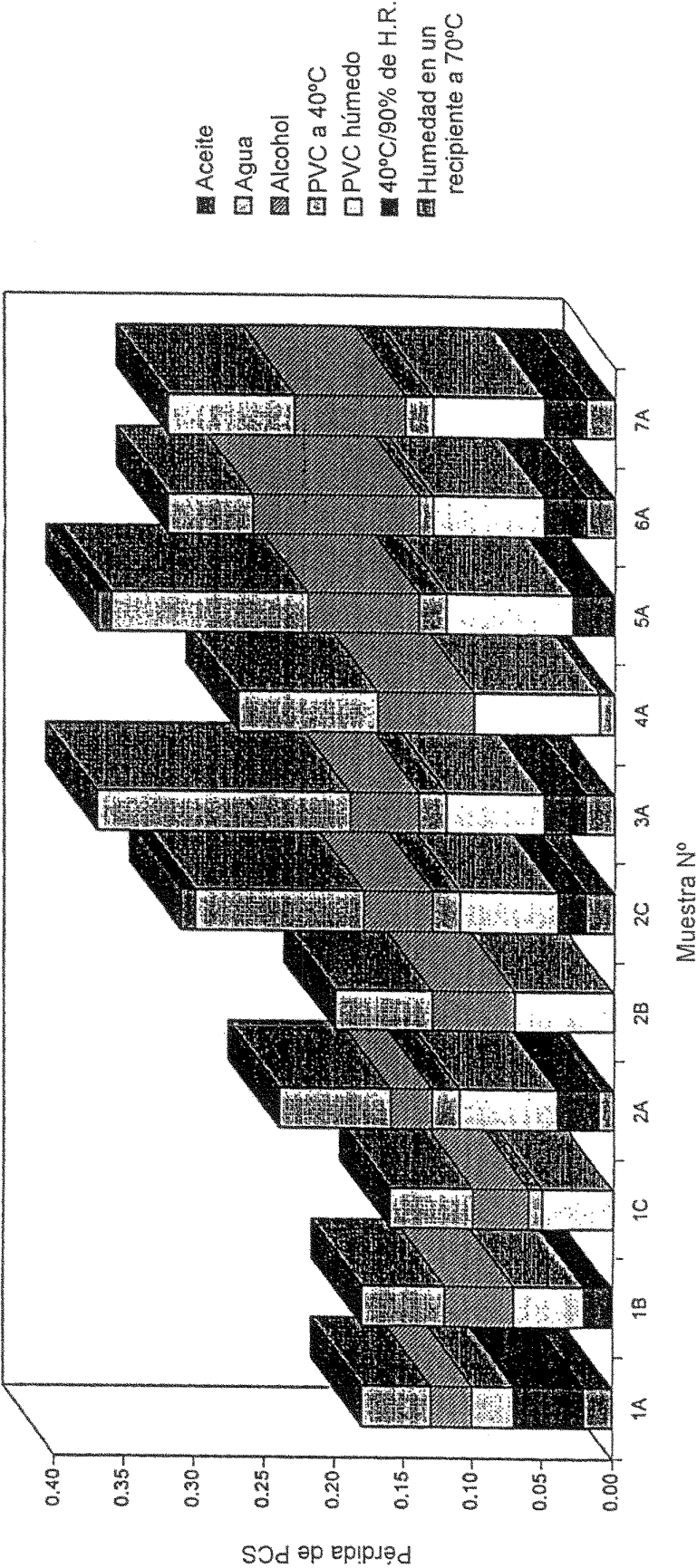


FIGURA 6

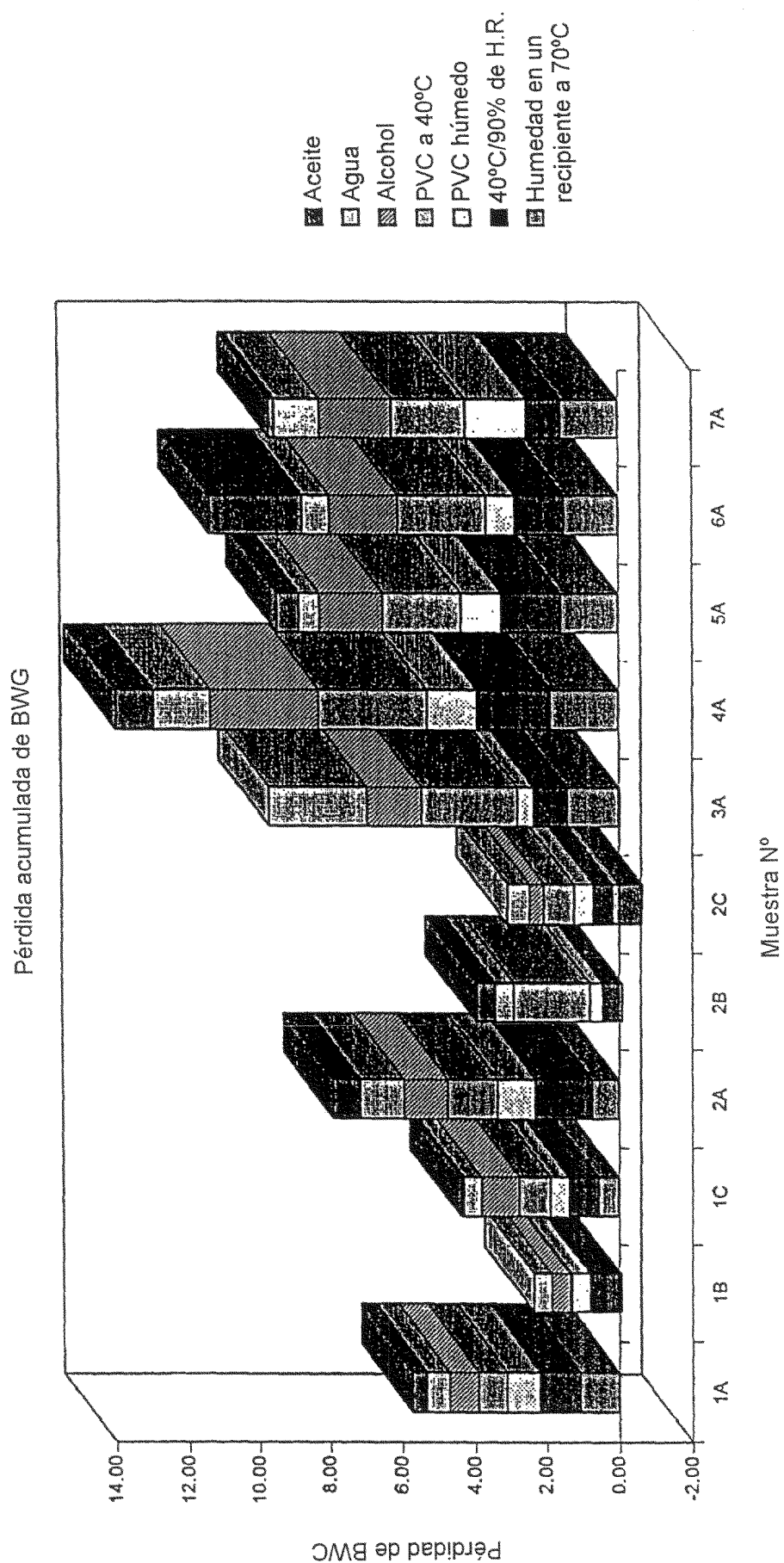


FIGURA 7

Pérdida acumulada de descodificación

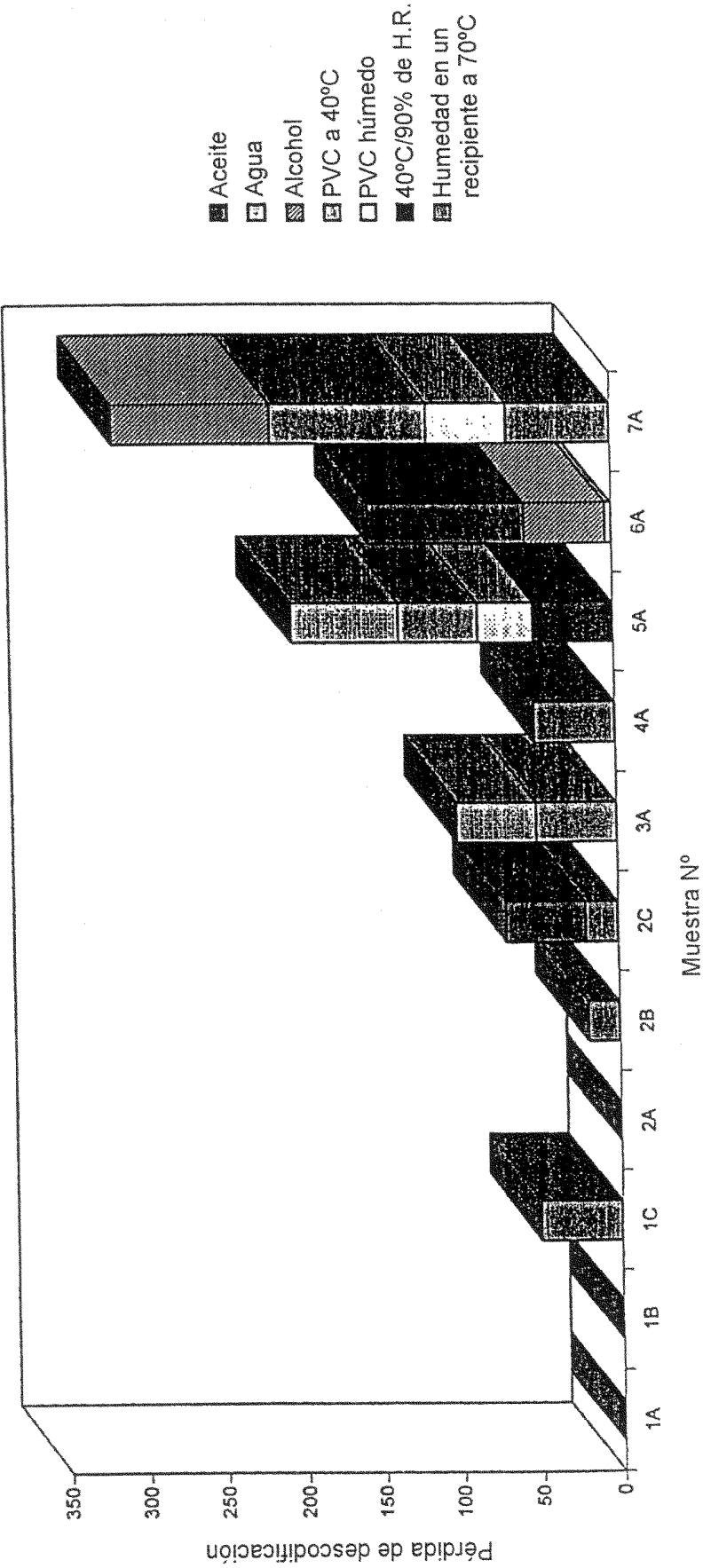


FIGURA 8

Disminución acumulada del fondo

