



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) BR 112019026856-1 A2**



**(22) Data do Depósito: 12/06/2018**

**(43) Data da Publicação Nacional: 30/06/2020**

**(54) Título:** MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA, MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA, E, USO DE UM MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA

**(51) Int. Cl.:** B41M 3/00; B41M 3/14; B41M 5/323.

**(30) Prioridade Unionista:** 22/06/2017 EP 17177495.3; 29/06/2017 US 62/526424.

**(71) Depositante(es):** OMYA INTERNATIONAL AG.

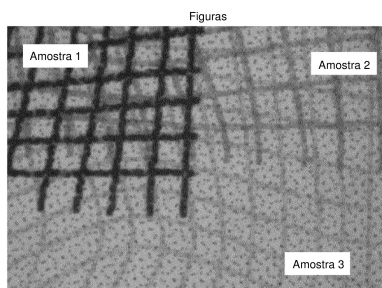
**(72) Inventor(es):** ROGER BOLLSTRÖM; GILBERT BOTTY; PHILIPP HUNZIKER.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2018065531 de 12/06/2018

**(87) Publicação PCT:** WO 2018/234106 de 27/12/2018

**(85) Data da Fase Nacional:** 16/12/2019

**(57) Resumo:** A presente invenção refere-se ao método para fabricação de um meio à prova de violação para impressão térmica, em que uma composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido 5 é depositada em um substrato que compreende uma camada de revestimento termocrômico que compreende pelo menos um corante leuco halocrômico.



## MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA, MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA, E, USO DE UM MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA

[001] A presente invenção refere-se a um método de fabricação de um meio à prova de violação para impressão térmica, um meio à prova de violação que pode ser obtido pelo referido método e seu uso.

[002] Com as melhorias na editoração eletrônica e nas fotocopiadoras em cores, as oportunidades de fraude de documentos aumentaram dramaticamente. Além disso, a qualidade das falsificações está melhorando constantemente e abrange uma ampla variedade de indústrias.

[003] No setor de viagens e entretenimento, por exemplo, um número crescente de fraudes é registrado em relação a tíquetes de estacionamento, tíquetes de transporte público, passagens aéreas ou tíquetes de eventos, tais como tíquetes de futebol, shows ou museus. Esses tíquetes são frequentemente produzidos por impressão térmica, isto é, um processo de impressão digital que produz uma imagem impressa aquecendo seletivamente o chamado papel termocrômico ou térmico, quando o papel passa sobre uma cabeça de impressão térmica. O papel térmico é um papel fino especial revestido com uma camada de revestimento termocrômico que compreende um corante leuco e um agente revelador de cor, por exemplo, um ácido. Quando o revestimento é aquecido, o corante reage com o ácido, muda para sua forma colorida, produzindo assim uma imagem. Como as impressoras térmicas têm apenas um ou dois componentes móveis, elas são muito confiáveis e econômicas para operar e fáceis de manter. Além disso, os cabeçotes de impressão térmicos geralmente são muito menores e mais leves que os elementos de impressão usados por outras tecnologias de impressão, o que os torna ideais para aplicações portáteis, tais como impressão de recibo ou impressão de tíquetes.

[004] No entanto, como os dispositivos de impressão térmica e os papéis térmicos estão amplamente disponíveis, é relativamente fácil produzir artigos termicamente impressos falsos, que são difíceis de distinguir dos artigos originais. Além disso, os tíquetes impressos termicamente são frequentemente simplesmente fotocopiados.

[005] Outro método comumente usado para produzir tíquetes forjados é manipular ou apagar a impressão térmica em um tíquete genuíno. Por exemplo, caso o corante leuco incluído na camada de revestimento termocrômico seja sensível ao pH, ele pode ser reconvertido em sua forma incolor adicionando um ácido ou base. O referido tíquete apagado pode ser impresso novamente com informações falsas.

[006] A Patente US nº. 6.060.426 refere-se a uma gravação termossensível compreendendo um composto fluorescente de infravermelho próximo como característica de segurança. Artigos com imagem térmica que permitem a verificação da autenticidade do artigo incluindo um pigmento platy transmissivo/refletivo de luz em ou em uma ou em ambas as superfícies do artigo são descritos em WO 99/19150 A1.

[007] O documento WO 2015/181056 A9 refere-se a um método de fabricação de um material modificado na superfície, em que um substrato compreendendo uma camada de revestimento contendo um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável, é tratado com uma composição líquida compreendendo um ácido para formar uma região modificada na superfície sobre a camada de revestimento.

[008] A EP 3 067 214 A1 divulga um método para criar um padrão oculto, em que uma composição de tratamento líquido compreendendo um ácido é aplicada sobre um substrato compreendendo uma superfície externa compreendendo um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável. O documento EP 3 173 522 A1 refere-se a um método de marcação de um substrato com um recurso de segurança encoberto, espectroscopicamente

detectável, em que uma composição de tratamento líquido compreendendo um ácido é depositada em um substrato compreendendo uma superfície externa compreendendo um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável. Um método de fabricação de um substrato com um padrão incorporado, visível por UV, em que uma composição de tratamento líquido compreendendo um ácido é depositada em um substrato, que compreende pelo menos um branqueador óptico e opcionalmente uma carga, é descrito na EP 3 173 247 A1.

[009] Por questões de integridade, o requerente gostaria de mencionar o pedido de patente europeia não publicado com o número de depósito 16 188 656,9 em seu nome, que se refere à padronização de produtos naturais, e o pedido de patente europeia não publicado com o número de depósito 16 188 665,0 em seu nome, que diz respeito a um método para melhorar a resistência ao deslizamento de um substrato.

[0010] Consequentemente, há uma demanda crescente por elementos de segurança que podem ser usados para verificar a autenticidade de um documento termicamente impresso, tais como recibos no ponto de venda, cartões de embarque de companhias aéreas, tíquetes de entretenimento, tíquetes de transporte ou rótulos.

[0011] Por conseguinte, é um objetivo da presente invenção prover um método para criar um elemento de segurança confiável em um meio de impressão térmica, que é difícil de falsificar, e permitir uma autenticação simples e imediata. Também é desejável que o método seja fácil de implementar nas instalações de impressão existentes. Também é desejável que o método seja adequado para pequenos e grandes volumes de produção. Além disso, é desejável que o método possa ser usado para uma grande variedade de substratos e não afete as propriedades dos substratos de maneira negativa.

[0012] Também é um objetivo da presente invenção prover um elemento de segurança que seja observável para o olho humano sob condições



ambientais e, portanto, não exija o uso de nenhuma ferramenta de verificação. Também é desejável que o elemento de segurança possa ser equipado com outras funcionalidades, tornando-o legível por máquina e combinável com os elementos de segurança da técnica anterior.

[0013] Os objetos anteriores e outros são resolvidos pela matéria conforme definido aqui nas reivindicações independentes.

[0014] De acordo com um aspecto da presente invenção, um método para fabricação de um meio à prova de violação para impressão térmica é provido, o método compreendendo as seguintes etapas:

a) prover um substrato, em que o substrato compreende em pelo menos um lado uma camada de revestimento termocrômico que compreende pelo menos um corante leuco halocrômico,

b) prover uma composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido, e

c) aplicar a composição de tratamento líquido em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico na forma de um padrão pré-selecionado.

[0015] De acordo com outro aspecto da presente invenção, um meio à prova de violação para impressão térmica obtenível por um método de acordo com a presente invenção é provido.

[0016] Ainda de acordo com outro aspecto da presente invenção, o uso de um meio à prova de violação para impressão térmica de acordo com a presente invenção é provido em aplicações de segurança, em elementos de segurança evidentes, em elementos de segurança encobertos, em proteção de marca, em prevenção de desvio, em micro caracteres, em microimagem, em aplicações decorativas, em aplicações artísticas, em aplicações visuais, em aplicações de embalagem, em aplicações de impressão, em aplicações de monitoramento ou em aplicações de seguir e rastrear.

[0017] Modalidades vantajosas da presente invenção são definidas nas

reivindicações dependentes.

[0018] De acordo com uma modalidade, o substrato é selecionado do grupo que compreende papel, papelão, papelão para embalagem, plástico, celofane, têxtil, madeira, metal, vidro, placa de mica ou nitrocelulose, preferencialmente papel, papelão, papelão para embalagem ou plástico. De acordo com outra modalidade, pelo menos um corante leuco halocrômico é incolor. De acordo com ainda outra modalidade, pelo menos um corante leuco halocrômico é selecionado do grupo que consiste em corantes de ftalida de arilmetano, corantes de quinona, corantes de triarilmetano, corantes de trifenilmetano, corantes de fluorano, corantes de fenotiazina, corantes de rodamina lactama, corantes de espiropirano e misturas dos mesmos.

[0019] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende pelo menos um corante leuco halocrômico em uma quantidade de 1 a 60% em peso, de preferência de 5 a 55% em peso, mais preferencialmente de 10 a 50% em peso, mesmo mais preferencialmente de 15 a 45% em peso e mais preferencialmente de 20 a 40% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico. De acordo com outra modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende ainda um agente revelador de cor, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 80% em peso, preferencialmente de 10 a 75% em peso, mais preferencialmente de 20 a 70% em peso, mesmo mais preferencialmente de 30 a 65% em peso e mais preferencialmente de 40 a 60% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico.

[0020] De acordo com uma modalidade, pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfâmico, ácido tartárico, ácido fítico, ácido bórico, ácido succínico, ácido subérico, ácido benzoico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebaico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propano-

1,2,3-tricarboxílico, ácido trimésico, ácido glicólico, ácido láctico, mandélico ácido, compostos organossulfurados ácidos, compostos organofosforados ácidos,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ , sendo pelo menos parcialmente neutralizados por um cátion correspondente selecionado de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , e misturas dos mesmos, de preferência o pelo menos um ácido é selecionado a partir do grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido subérico, ácido succínico, ácido sulfâmico, ácido tartárico e misturas dos mesmos, mais preferencialmente o pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfâmico, ácido tartárico e misturas dos mesmos, e mais preferencialmente o pelo menos um ácido é ácido fosfórico.

[0021] De acordo com uma modalidade, a composição de tratamento líquido compreende ainda um corante, um pigmento, um corante fluorescente, um corante fosforescente, um corante absorvente de ultravioleta, um corante absorvente de infravermelho próximo, um corante termocrômico, um corante halocrômico, íons metálicos, íons de metais de transição, lantanídeos, actinídeos, partículas magnéticas, pontos quânticos ou uma mistura dos mesmos, e preferencialmente a composição de tratamento líquido compreende um corante e, mais preferencialmente, um corante solúvel em solvente. De acordo com outra modalidade, a composição de tratamento líquido compreende pelo menos um ácido em uma quantidade de 0,1 a 100% em peso, com base no peso total da composição de tratamento líquido, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 80% em peso, mais preferencialmente numa quantidade de 3 a 60% em peso e mais preferencialmente em uma quantidade de 10 a 50% em peso.

[0022] De acordo com uma modalidade, o padrão pré-selecionado é uma camada contínua, um padrão, um padrão de elementos repetitivos e/ou uma(s) combinação(ões) repetitiva(s) de elementos, de preferência o padrão

pré-selecionado é um guilhoché, um código de barras unidimensional, um código de barras bidimensional, um código de barras tridimensional, um código QR, um código de matriz de pontos, uma marca de segurança, um número, uma letra, um símbolo alfanumérico, um logotipo, uma imagem, uma forma, uma assinatura, um design, ou uma combinação dos mesmos. De acordo com outra modalidade, a composição de tratamento líquido é aplicada por revestimento por spray, impressão a jato de tinta, impressão offset, impressão flexográfica, serigrafia, plotagem, estampagem de contato, impressão por rotogravura, revestimento por rotação, revestimento por fenda, revestimento por cortina, revestimento por leito deslizante, prensa de película, prensa de película calibrada, revestimento de lâmina, revestimento de pincel, estampagem e/ou um lápis e, de preferência, por impressão a jato de tinta.

[0023] De acordo com uma modalidade, o meio à prova de violação é um produto de marca, um documento de segurança, um documento não seguro ou um produto decorativo, de preferência o produto é uma embalagem, um recipiente, um disco compacto (CD), um disco de vídeo digital (DVD), um disco blue ray, um adesivo, um rótulo, um selo, uma etiqueta, um cartaz, um passaporte, uma carta de condução, um cartão bancário, um cartão de crédito, uma fiança, um tíquete, selo de postagem, carimbo de imposto, uma nota de banco, um certificado, uma etiqueta de autenticação de marca, um cartão de negócio, um cartão de felicitações, um voucher, um banderol de imposto, um recibo no ponto de venda, uma plotagem, um fax, uma folha ou rolo de gravação contínua ou um papel de parede.

[0024] Deve ser entendido que, para os fins da presente invenção, os termos a seguir têm o seguinte significado.

[0025] Para os fins da presente invenção, um “ácido” é definido como ácido de Brønsted-Lowry, ou seja, é um provedor de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Um “sal ácido” é definido como um provedor de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , por exemplo, um sal contendo hidrogênio, que é parcialmente neutralizado por um elemento

eletropositivo. Um “sal” é definido como um composto iônico eletricamente neutro formado a partir de ânions e cátions. Um “sal parcialmente cristalino” é definido como um sal que, na análise de XRD, apresenta um padrão de difração essencialmente discreto. De acordo com a presente invenção,  $pK_a$ , é o símbolo que representa a constante de dissociação ácida associada a um dado hidrogênio ionizável em um dado ácido e é indicativo do grau natural de dissociação desse hidrogênio a partir deste ácido em equilíbrio na água em uma dada temperatura. Tais valores de  $pK_a$  podem ser encontrados em livros de referência como Harris, D. C. “Quantitative Chemical Analysis: 3<sup>a</sup> Edition”, 1991, W.H. Freeman & Co. (EUA), ISBN 0-7167-2170-8.

[0026] O termo “peso base”, conforme usado na presente invenção, é determinado de acordo com a norma DIN EN ISO 536: 1996 e é definido como o peso em  $g/m^2$ .

[0027] Para os fins da presente invenção, o termo “camada de revestimento” refere-se a uma camada, cobertura, película, pele etc., formada, criada, preparada etc., a partir de uma formulação de revestimento que permanece predominantemente em um lado do substrato. A camada de revestimento pode estar em contato direto com a superfície do substrato ou, no caso do substrato compreender uma ou mais camadas de revestimento prévio e/ou camadas de barreira, pode estar em contato direto com a camada superior de pré-revestimento ou camada de barreira, respectivamente.

[0028] No significado da presente invenção, o termo “halocrômico” refere-se à propriedade de uma substância ou material para mudar de cor devido a uma alteração no pH.

[0029] Para os fins da presente invenção, um “laminado” refere-se a uma folha de material, que pode ser aplicada sobre um substrato e ligada ao substrato, formando assim um substrato laminado.

[0030] Um “corante leuco” no significado da presente invenção refere-se a um corante que pode alternar entre duas formas químicas, uma das

quais pode ser incolor. As transformações reversíveis podem ser causadas por calor, luz e/ou pH, isto é, o corante leuco pode ser termocrômico, fotocrômico ou halocrômico, respectivamente.

[0031] O termo “composição de tratamento líquido”, como aqui usado, refere-se a uma composição em líquido a partir de, que compreende pelo menos um ácido, e pode ser aplicada a camada de revestimento termocrômico do substrato da presente invenção.

[0032] “Carbonato de cálcio moído” (GCC), no significado da presente invenção, é um carbonato de cálcio obtido de fontes naturais, tais como calcário, mármore ou giz, e processado através de um tratamento úmido e/ou seco, tal como moagem, triagem e/ou fracionamento, por exemplo, por um ciclone ou classificador.

[0033] “Carbonato de cálcio modificado” (MCC), no significado da presente invenção, pode apresentar um carbonato de cálcio natural moído ou precipitado com uma modificação da estrutura interna ou um produto de reação à superfície, isto é, “carbonato de cálcio com reação à superfície”. Um “carbonato de cálcio reagido à superfície” é um material que compreende carbonato de cálcio e sais de cálcio insolúveis em água, de preferência pelo menos parcialmente cristalino, de ânions de ácidos na superfície. De preferência, o sal de cálcio insolúvel se estende da superfície de pelo menos uma parte do carbonato de cálcio. Os íons de cálcio que formam o referido sal de cálcio pelo menos parcialmente cristalino do referido ânion originam-se largamente do material de partida de carbonato de cálcio. Os MCCs são descritos, por exemplo, nas US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, WO 00/39222 A1 ou EP 2 264 108 A1.

[0034] “Carbonato de cálcio precipitado” (PCC), no significado da presente invenção, é um material sintetizado, obtido por precipitação após a reação de dióxido de carbono e cal em um ambiente aquoso, semiseco ou úmido ou por precipitação de uma fonte de íons de cálcio e carbonato na

água. O PCC pode estar na forma de cristal vaterítico, calcítico ou aragonítico. Os PCCs são descritos, por exemplo, nas EP 2 447 213 A1, EP 2 524 898 A1, EP 2 371 766 A1, EP 1 712 597 A1, EP 1 712 523 A1 ou WO 2013/142473 A1.

[0035] Em todo o presente documento, o “tamanho de partícula” de um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável é descrito por sua distribuição de tamanhos de partícula. O valor  $d_x$  representa o diâmetro em relação ao qual  $x\%$  em peso das partículas têm diâmetros menores que  $d_x$ . Isso significa que o valor de  $d_{20}$  é o tamanho de partícula no qual 20% em peso de todas as partículas são menores e o valor de  $d_{75}$  é o tamanho de partícula em que 75% em peso de todas as partículas são menores. O valor de  $d_{50}$  é, portanto, o tamanho médio de partícula em peso, isto é, 50% em peso de todos os grãos são maiores e os 50% em peso restantes são menores que esse tamanho de partícula. Para os fins da presente invenção, o tamanho de partícula é especificado como tamanho médio de partícula em peso  $d_{50}$ , a menos que indicado de outra forma. Para determinar o valor o tamanho da partícula em peso  $d_{50}$ , um Sedigraph pode ser usado. O método e o instrumento são conhecidos do especialista e geralmente são usados para determinar o tamanho de grão de cargas e pigmentos. As amostras são dispersas usando um agitador de alta velocidade e ultrassom.

[0036] Uma “área superficial específica (SSA)” de um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável, no significado da presente invenção, é definida como a área superficial do composto dividida por sua massa. Conforme usado aqui, a área de superfície específica é medida por adsorção de gás nitrogênio usando a isoterma BET (ISO 9277: 2010) e é especificada em  $\text{m}^2/\text{g}$ .

[0037] Para os fins da presente invenção, um “modificador de reologia” é um aditivo que altera o comportamento reológico de uma pasta ou de uma composição de revestimento líquido para corresponder à

especificação exigida para o método de revestimento empregado.

[0038] Um composto “salificável” no significado da presente invenção é definido como um composto que é capaz de reagir com um ácido para formar um sal. Exemplos de compostos salificáveis são óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos de metila, hidroxicarbonatos, bicarbonatos ou carbonatos.

[0039] Para os fins da presente invenção, o termo “região modificada na superfície” refere-se a uma área espacial distinta, na qual o composto alcalino ou alcalino-terroso salificável da superfície externa foi pelo menos parcialmente convertido em sal ácido como um resultado da aplicação da composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido. Por conseguinte, uma “região modificada na superfície” no significado da presente invenção compreende pelo menos um sal ácido do composto alcalino ou alcalino-terroso salificável da superfície externa e o pelo menos um ácido compreendido na composição de tratamento líquido. A região modificada na superfície terá uma composição química e estrutura cristalina diferentes em comparação ao material original.

[0040] No significado da presente invenção, um “carbonato de cálcio tratado na superfície” é um carbonato de cálcio moído, precipitado ou modificado que compreende uma camada de tratamento ou revestimento, por exemplo uma camada de ácidos graxos, tensoativos, siloxanos ou polímeros.

[0041] No presente contexto, o termo “substrato” deve ser entendido como qualquer material com uma superfície adequada para impressão, revestimento ou pintura, tal como papel, papelão, papelão para embalagem, plástico, celofane, têxtil, madeira, metal, vidro, placa de mica ou nitrocelulose. Os exemplos mencionados não são, contudo, de caráter limitativo.

[0042] No significado da presente invenção, o termo “termocrômico” refere-se à propriedade de uma substância ou material de mudar de cor devido



a uma mudança de temperatura.

[0043] Para os fins da presente invenção, a “espessura” e o “peso da camada” de uma camada se referem à espessura e peso da camada, respectivamente, da camada após a secagem da composição de revestimento aplicada.

[0044] Para os fins da presente invenção, o termo “viscosidade” ou “viscosidade Brookfield” refere-se à viscosidade Brookfield. A viscosidade Brookfield é para esse fim medida por um viscosímetro Brookfield DV-II + Pro a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  a 100 rpm usando um fuso apropriado do conjunto de fusos RV Brookfield e é especificado em mPa.s. Com base em seu conhecimento técnico, o técnico selecionará um fuso do conjunto de fusos RV Brookfield adequado para a faixa de viscosidade a ser medida. Por exemplo, para uma faixa de viscosidade entre 200 e 800 mPa.s, o fuso de número 3 pode ser usado, para uma faixa de viscosidade entre 400 e 1 600 mPa.s, o fuso de número 4 pode ser usado, para uma faixa de viscosidade entre 800 e 3 200 mPa.s, o fuso de número 5 pode ser usado, para uma faixa de viscosidade entre 1 000 e 2 000 000 mPa.s, o fuso de número 6 pode ser usado, e para uma faixa de viscosidade entre 4 000 e 8 000 000 mPa.s o fuso de número 7 pode ser usado.

[0045] Uma “suspensão” ou “pasta” no significado da presente invenção compreende sólidos e água insolúveis e, opcionalmente, aditivos adicionais e geralmente contém grandes quantidades de sólidos e, portanto, é mais viscoso e pode ser de maior densidade que o líquido da qual é formado.

[0046] Quando o termo “compreendendo” é usado na presente descrição e reivindicações, ele não exclui outros elementos. Para os fins da presente invenção, o termo “consistindo de” é considerado uma modalidade preferida do termo “compreendendo de”. Se daqui em diante um grupo for definido para compreender pelo menos um certo número de forma de realizações, isso também deve ser entendido como revelando um grupo, que

preferencialmente consiste apenas dessas modalidades.

[0047] Sempre que os termos “incluindo” ou “tendo” são usados, esses termos devem ser equivalentes a “compreendendo”, conforme definido acima.

[0048] Quando um artigo indefinido ou definido é usado quando se refere a um substantivo singular, por exemplo, “um”, “uma” ou “o, a”, isso inclui um plural desse substantivo, a menos que algo mais seja especificamente indicado.

[0049] Termos como “obtenível” ou “definível” e “obtido” ou “definido” são usados de forma intercambiável. Isto, por exemplo, significa que, a menos que o contexto indique claramente o contrário, o termo “obtido” não significa indicar que, por exemplo, uma modalidade deve ser obtida, por exemplo, a sequência de etapas após o termo “obtido”, embora esse entendimento limitado seja sempre incluído pelos termos “obtido” ou “definido” como uma modalidade preferida.

[0050] De acordo com a presente invenção, um método para fabricação de um meio à prova de violação para impressão térmica é provido. O método compreende as etapas de (a) prover um substrato, em que o substrato compreende em pelo menos um lado uma camada de revestimento termocrômico compreendendo pelo menos um corante leuco halocrômico, (b) prover uma composição de tratamento líquido que compreende pelo menos um ácido, e (c) aplicar a composição de tratamento líquido em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico na forma de um padrão pré-selecionado.

[0051] A seguir, os detalhes e modalidades preferidas do método inventivo serão descritos em mais detalhes. Deve ser entendido que esses detalhes técnicos e modalidades também se aplicam ao meio à prova de violação da invenção para impressão térmica e uso inventivo do mesmo.

Método da etapa a): Substrato

[0052] De acordo com a etapa a) do método da presente invenção, um substrato é provido.

[0053] O substrato serve como suporte para a camada de revestimento termocrômico e pode ser opaco, translúcido ou transparente.

[0054] De acordo com uma modalidade, o substrato é selecionado do grupo que compreende papel, papelão, papelão para embalagem, plástico, celofane, têxtil, madeira, metal, vidro, placa de mica ou nitrocelulose. De acordo com uma modalidade preferida, o substrato é selecionado do grupo que compreende papel, papelão, papelão para embalagem ou plástico. De acordo com uma modalidade exemplar, o substrato é papel, papelão ou papelão para embalagem.

[0055] De acordo com outra modalidade, o substrato é um laminado de papel, plástico e/ou metal, em que preferencialmente o plástico e/ou metal estão na forma de folhas finas, tais como por exemplo usado na Tetra Pak. No entanto, qualquer outro material com uma superfície adequada para impressão, revestimento ou pintura também pode ser usado como substrato.

[0056] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o substrato é papel, papelão ou papelão para embalagem. O papelão pode compreender cartão ou caixa de papelão, papelão ondulado ou papelão que não seja de embalagem, tal como chromoboard ou papelão para desenho. O papelão para embalagem pode abranger cartão de linha e/ou um meio de papelão ondulado. Tanto o forro como um meio de papelão ondulado são usados para produzir papelão ondulado. O substrato de papel, papelão ou papelão para embalagem pode ter um peso base de 10 a 1 000 g/m<sup>2</sup>, de 20 a 800 g/m<sup>2</sup>, de 30 a 700 g/m<sup>2</sup> ou de 50 a 600 g/m<sup>2</sup>. De acordo com uma modalidade, o substrato é papel, de preferência tendo um peso base de 10 a 400 g/m<sup>2</sup>, 20 a 300 g/m<sup>2</sup>, 30 a 200 g/m<sup>2</sup>, 40 a 100 g/m<sup>2</sup>, 50 a 90 g/m<sup>2</sup>, 60 a 80 g/m<sup>2</sup>, ou cerca de 70 g/m<sup>2</sup>.

[0057] De acordo com outra modalidade, o substrato é um substrato

plástico. Materiais plásticos adequados são, por exemplo, polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila, poliésteres, resinas de policarbonato ou resinas contendo flúor, de preferência polipropileno. Exemplos de poliésteres adequados são poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) ou poli(diacetato de éster). Um exemplo para resinas contendo flúor é o poli(tetrafluoroetileno). O substrato plástico pode ser preenchido por uma carga mineral, um pigmento orgânico, um pigmento inorgânico ou misturas dos mesmos.

[0058] O substrato pode consistir em apenas uma camada dos materiais mencionados acima ou pode compreender uma estrutura de camada com várias subcamadas do mesmo material ou materiais diferentes. De acordo com uma modalidade, o substrato é estruturado por uma camada. De acordo com outra modalidade, o substrato é estruturado por pelo menos duas subcamadas, preferencialmente três, cinco ou sete subcamadas, em que as subcamadas podem ter uma estrutura plana ou não plana, por exemplo, uma estrutura ondulada. Preferencialmente, as subcamadas do substrato são feitas de papel, papelão, papelão para embalagem e/ou plástico.

[0059] O substrato pode ser permeável ou impermeável a solventes, água ou misturas dos mesmos. De acordo com uma modalidade, o substrato é impermeável à água, solventes ou misturas dos mesmos. Exemplos de solventes álcoois alifáticos, éteres e diéteres com 4 a 14 átomos de carbono, glicóis, glicóis alcoxilados, éteres de glicol, álcoois aromáticos alcoxilados, álcoois aromáticos, misturas dos mesmos ou misturas dos mesmos com água.

#### Método da etapa a): Camada de revestimento termocrômico

[0060] De acordo com a presente invenção, o substrato compreende em pelo menos um lado, uma camada de revestimento termocrômico compreendendo pelo menos um corante leuco halocrômico.

[0061] Uma “camada de revestimento termocrômico”, no significado da presente invenção, refere-se a uma camada de revestimento sensível ao

calor ou reativa ao calor, que pode revelar cores através de uma reação instantânea quando aquecida usando, por exemplo, uma cabeça térmica, uma estampagem a quente, uma caneta a quente ou luz de laser. As camadas de revestimento termocrômico são bem conhecidas na técnica e podem compreender um colorante, um agente revelador de cor e, em alguns sistemas, um sensibilizador. O colorante normalmente usado nas camadas de revestimento termocrômico é um corante leuco, que é incolor ou de cor pálida à temperatura ambiente e sofre uma mudança estrutural quando protonado na presença de calor e um doador de prótons, isto é, um agente revelador de cor. A aplicação de calor faz com que os componentes fundam, desencadeando a transferência do próton do agente revelador para o corante leuco, fazendo com que a molécula do corante leuco altere a estrutura para formar uma cor visível. As camadas de revestimento termocrômico são, por exemplo, descritas nas EP 0 968 837 A1 ou EP 1 448 397 A1.

[0062] A camada de revestimento termocrômico da presente invenção compreende pelo menos um corante leuco halocrômico. Isto significa que o referido pelo menos um corante leuco é sensível a variações de pH e pode mudar de cor devido a uma alteração no pH.

[0063] O pelo menos um corante leuco halocrômico pode ser incolor. De acordo com uma modalidade, o pelo menos um corante leuco halocrômico é incolor a um pH de 3 a 14, preferencialmente de 4 a 14, mais preferencialmente de 5 a 14 e mais preferencialmente de 6 a 14.

[0064] A camada de revestimento termocrômico pode compreender apenas um tipo de corante leuco halocrômico, ou dois ou mais tipos de corantes leuco halocrômicos. De acordo com uma modalidade da presente invenção, a camada de revestimento termocrômico pode compreender um primeiro corante leuco halocrômico e um segundo corante leuco halocrômico. Isso pode prover, por exemplo, a possibilidade de adaptar o primeiro corante leuco halocrômico à composição da composição de tratamento líquido

provida na etapa b) do método da presente invenção e adaptar o segundo corante leuco halocrômico a um agente revelador de cor, que pode ser incluído na camada de revestimento termocrômico.

[0065] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende pelo menos um corante leuco halocrômico e um agente revelador de cor. De acordo com outra modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende um primeiro corante leuco halocrômico, um segundo corante leuco halocrômico e um agente revelador de cor.

[0066] Todos os corantes leuco bem conhecidos na técnica e sendo halocrômicos, podem ser usados na camada de revestimento termocrômico da presente invenção. De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende pelo menos um corante leuco selecionado do grupo que consiste em corantes de ftalida de arilmetano, corantes de quinona, corantes de triarilmetano, corantes de trifenilmetano, corantes de fluorano, corantes de fenotiazina, corantes de rodamina lactama, corantes espiropiranos ou misturas dos mesmos. De acordo com uma modalidade preferida, a camada de revestimento termocrômico compreende pelo menos um corante leuco selecionado do grupo que consiste em corantes de ftalida de arilmetano, corantes de triarilmetano, corantes de trifenilmetano, corantes de fluorano, corantes de espiropirano ou misturas dos mesmos.

[0067] Exemplos de corantes de ftalida de arilmetano adequados são ftalida de 3,3-bis(p-dimetil aminofenil)-6-dimetilamino (também conhecida como lactona violeta cristalina), ftalida de 3,3-bis(p-dimetil aminofenil) (também conhecida como lactona verde malaquita), 3,3-bis-[2-(p-dimetil aminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil]-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[1,1-bis(4-pirolidinofenil)etileno-2-il]-4,5,6,7-tetrabromoftalida ou derivados dos mesmos.

[0068] Exemplos de corantes fluoranos adequados são 3-dietilamino-

6-metilfluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(m-trifluorometilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(o-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(o-fluoroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(m-metilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-n-octilanilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-n-octilamino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-benzilamino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-dibenzilamino fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-metil fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-p-metilanilino fluorano, 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-7-metil fluorano, 3-dietilamino-7-cloro fluorano, 3-dietilamino-7-(m-trifluorometilanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(o-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(p-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(o-fluoroanilino) fluorano, 3-dietilamino-benz[a]fluorano, 3-dietilamino-benz[c]fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino) fluorano, 3-dibutilamino-7-(o-cloroanilino) fluorano, 3-butilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(o-fluoroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(m-fluoroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-cloro fluorano, 3-dibutilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-p-metilanilino fluorano, 3-dibutilamino-7-(o-cloroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-7-(o-fluoroanilino) fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-metil-7-(p-cloroanilino) fluorano, 3-di-n-pentilamino-7-(m-trifluorometilanilino) fluorano, 3-di-n-pentilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-di-n-pentilamino-7-(p-cloroanilino) fluorano, 3-pirolidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclo-hexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-ciclo-hexilamino)-6-metil

-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-xililamino)-6-metil-7-(p-cloroanilino) fluorano, 3-(N-etil-p-toluidino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tetra-hidro-furfurilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isobutilamino) -6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-ciclo-hexilamino-6-cloro fluorano, 2-(4-oxa-hexil)-3-dimetilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 2-(4-oxa-hexil)-3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 2-(4-oxa-hexil)-3-dipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 2-metil-6-o-(p-dimetil-aminofenil) aminoanilino fluorano, 2-metoxi-6-p-(p-dimetilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-cloro-3-metil-6-p-(p-fenilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-cloro-6-p-(p-dimetilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-nitro-6-p-(p-dietilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-amino-6-p-(p-dietilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-dietilamino-6-p-(p-dietilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-fenil-6-metil-6-p-(p-fenilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-benzil-6-p-(p-fenilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2-hidroxi-6-p-(p-fenilaminofenil) aminoanilino fluorano, 3-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil) aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-p-(p-dietilaminofenil) aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-p-(p-dibutilaminofenil) aminoanilino fluorano, 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino) anilino] fluorano ou misturas dos mesmos.

[0069] Exemplos de corantes de triarilmetano adequados, e de preferência corantes de trifenilmetano, são corantes de violeta de metila, por exemplo, violeta de metila 2B, violeta de metila 6B ou violeta de metila 10B; corantes de fucsina, por exemplo, pararosanilina ou fucsina; corantes de fenol, por exemplo, vermelho de fenol, vermelho de clorofenol, vermelho de cresol, roxo de bromocresol ou verde de bromocresol; corantes verdes de malaquita, por exemplo, verde de malaquita, verde brilhante ou azul brilhante FCF; ou corantes victoria blue, por exemplo, victoria blue B, victoria blue FBR, victoria blue BO, victoria blue FGA, victoria blue 4R ou victoria blue R.



[0070] Exemplos de corantes espiropiranos adequados são 3,6,6-tris(dimetilamino)espiro[fluorano-9,3'-ftalida], 3,6,6'-tris(dietilamino)espiro[fluorano-9,3'-ftalida], ou derivados dos mesmos.

[0071] Exemplos de corantes leuco adicionais adequados são 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(4-ciclo-hexil-1-etilamino-2-metoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3,6-bis(dietilamino)fluorano- $\gamma$ -(3'-nitroanilinolactama, 3,6-bis(dietilamino)fluorano- $\gamma$ -(4'-nitro)anilinolactama, 1,1-bis-[2',2', 2'', 2''-tetraquis-(p-dimetilaminofenil)-etenil]-2,2-dinitriletano, 1,1-bis-[2',2', 2'', 2''-tetraquis-(p-dimetilaminofenil)-etenil]-2-6-naftoiletano, 1,1-bis-[2', 2', 2'', 2''-tetrakis-(p-dimetilaminofenil)-etenil]-2,2-diacetiletano ou éster dimetílico do ácido bis-[2,2,2',2'-tetrakis-(p-dimetilaminofenil)-etenil] -metilmalônico.

[0072] Todos os agentes de revelação de cores bem conhecidos na técnica podem ser usados na camada de revestimento termocrômico da presente invenção. O especialista selecionará o agente revelador da cor dependendo do pelo menos um corante leuco. Exemplos de agentes de revelação de cores adequados são argila ativada, atapulgita, sílica coloidal, substâncias ácidas inorgânicas tais como silicato de alumínio, 4,4'-isopropilideno difenol (bisfenol A), 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclo-hexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-4-metilpentano, sulfeto de 4,4'-di-hidroxidifenila, éter monobenzílico de hidroquinona, 4-hidroxi-benzoato de benzila, 4,4'-di-hidroxi-difenil sulfona, 2,4'-di-hidroxi-difenil sulfona, 4-hidroxi-4'-isopropxi-difenil sulfona, 4-hidroxi-4'-n-propoxi-difenil sulfona, bis(3-alil-4-hidroxifenil) sulfona, 4-hidroxi-4'-metil-difenil sulfona, 4-hidroxifenil-4'-benziloxifenil sulfona, 3,4-di-hidroxi-fenil-4'-metilfenil sulfona, 1-[4-(4-hidroxifenil-sulfonil) fenoxi]-4-[4-(4-isopropoxifenil sulfonil)fenoxi]butano, bis(4-hidroxifenil tioetoxi) metano, 1,5-di(4-hidroxifenil tio)-3-oxapentano,

bis(p-hidroxifenil)acetato de butila, bis(p-hidroxifenil) acetato de metila, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil etano, 1,4-bis[ $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(4'-hidroxifenil)etil] benzeno, 1,3-bis[ $\alpha$ -metil- $\alpha$ -(4'-hidroxifenil)-etil] benzeno, di(4-hidroxi-3-metilfenil) sulfeto, 2,2'-tio-bis(3-terc-octilfenol), 2,2'-tiobis(4-terc-octilfenol), compostos de tioureia tais como N,N'-di-m-clorofenila, ácido p-clorobenzoico, galato de estearila, bis[zinco 4-octiloxi carbonilamino] salicilato di-hidratado, ácido 4-[2-(p-metoxifenoxi) etiloxi] salicílico, ácido 4-[3-(p-trissulfonil)propiloxi] salicílico, ácidos carboxílicos aromáticos, tais como ácido 5-[p-(2-p-metoxifenoxietoxi)cumil] salicílico e sais desses ácidos carboxílicos aromáticos e metais polivalentes tais como zinco, magnésio, alumínio, cálcio, titânio, manganês, estanho, níquel. Esses agentes de revelação de cores podem ser usados individualmente e em misturas de pelo menos dois. Reveladores de cores preferidos são compostos de fenol e ácidos orgânicos, que fundem a uma temperatura de 50 a 250°C.

[0073] De acordo com uma modalidade, o agente revelador de cor é selecionado do grupo que consiste em bisfenol A, éster do ácido 4-hidroxifáltico, diéster do ácido 4-hidroxi-ftáltico, monoéster do ácido ftáltico, sulfeto de bis(hidroxifenila), 4-hidroxi-fenililarilsulfona, sulfonato de 4-hidroxifenilarila, 1,3-di[2-(hidroxifenil)-2-propil]benzeno, éster do ácido 4-hidroxibenzoiloxibenzoico, bis-fenolsulona e derivados e misturas dos mesmos. De preferência, o agente revelador de cor pode ser selecionado do grupo que consiste em 4,4'-isopropilidenodifenol (bisfenol A), 4,4'-ciclohexilidenodifenol, p,p'-(1-metil-n-hexilideno)difenol, 1,7-di-(hidroxifeniltio)-3,5-dioxa-heptano, benzoato de 4-hidroxibenzila, benzoato de 4-hidroxi-etila, benzoato de 4-hidroxipropila, benzoato de 4-hidroxi-isopropila, benzoato de 4-hidroxi-butila, benzoato de 4-hidroxiisobutila, benzoato de 4-hidroximetilbenzila, ftalato de 4-hidroxidimetila, ftalato de 4-hidroxidisopropila, ftalato de 4-hidroxidibenzila, ftalato de 4-hidroxi-hexila, ftalato de monobenzila, ftalato de monociclo-hexila, ftalato de monofenila,

ftalato de monometilfenila, ftalato de monoetilfenila, ftalato de monopropilbenzila, ftalato de monohalogenobenzila, ftalato de monoetoxibenzila, sulfeto de bis-(4-hidroxi-3-terc-butil-6-metilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2,5-dimetilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2-metil-5-etilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2-metil-5-isopropilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2,3-dimetil-fenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2,5-dimetilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2,5-diiso-propilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2,3,6-trimetilfenila), sulfeto de bis-(2,4,5-tri-hidroxifenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2-ciclo-hexil-5-metilfenila), sulfeto de bis-(2,3,4-tri-hidroxifenila), sulfeto de bis-(4,5-di-hidroxi-2-terc-butilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2,5-difenilfenila), sulfeto de bis-(4-hidroxi-2-terc-octil-5-metil-fenila), 4-hidroxi-4'-isopropoxi-difenilsulfona, 4-hidroxi-4'-n-butiloxi-difenilsulfona, 4-hidroxi-4'-n-propoxidifenilsulfona, sulfonato de 4-hidroxifenil-benzeno, sulfonato de 4-hidroxifenil-p-tolila, sulfonato de 4-hidroxifenilmetileno, sulfonato de 4-hidroxifenil-p-clorobenze, sulfonato de 4-hidroxifenil-p-terc-butilbenzeno, sulfonato de 4-hidroxifenil-p-isopropoxibenzeno, sulfonato de 4-hidroxi-fenil-1'-naftaleno, sulfonato de 4-hidroxifenil-2'-naftaleno, 1,3-di[2-(4-hidroxifenil) -2-propil]benzeno, 1,3-di[2-(4-hidroxi-3-alquilfenil)-2-propil] benzeno, 1,3-di [2-(2,4-di-hidroxifenil)-2-propil]benzeno, 1,3-di[2-(2-hidroxi-5-metilfenil)-2-propil]benzeno, 1,3-di-hidroxi-6 ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimetil-benzil) benzeno, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxibenzila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloximetila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxietila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxipropila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxibutila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxiisopropila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxiterc-butila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxi-hexila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxialoctila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxinonila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxiciclo-hexila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxi de  $\beta$ -fenetila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxifenila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxi- $\alpha$ -naftila, benzoato de 4-hidroxibenzoiloxi- $\beta$ -naftila,

benzoato de 4-hidroxibenzoiloxisec-butila, bis-(3-1-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)sulfona, bis-(3-etil-4-hidroxifenil) sulfona, bis-(3-propil-4-hidroxifenil)sulfona, bis-(3-metil-4-hidroxifenil) sulfona, bis-(2-isopropil-4-hidroxifenil)sulfona, bis-(2-etil-4-hidroxifenil) sulfona, bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)sulfona, bis-(2,3-dimetil-4-hidroxifenil) sulfona, bis-(2,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, bis-(3-metoxi-4-hidroxifenil) sulfona, 4-hidroxifenil-2'-etil-4'-hidroxifenil-sulfona, 4-hidroxifenil-2'-isopropil-4'-hidroxifenilsulfona, 4-hidroxifenil-3'-isopropil-4'-hidroxifenilsulfona, 4-hidroxifenil-3'-sec-butil-4'-hidroxifenilsulfona, 3-cloro-4-hidroxifenil -3'-isopropil-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-butilfenil-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-aminofenil-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-isopropilfenil-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-octilfenil-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-butilfenil-3'-cloro-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-butilfenil-3'-metil-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-butilfenil-3'-isopropil-4'-hidroxifenilsulfona, 2-hidroxi-5-t-butilfenil-2'-metil-4'-hidroxifenilsulfona, 4,4'-sulfonil-difenol, 2,4'-sulfonildifenol, 3,3'-dicloro-4,4'-sulfonildifenol, 3,3'-dibromo-4,4'-sulfonildifenol, 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'-sulfonildifenol, 3,3'-diamino-4,4'-sulfonildifenol, p-terc-butilfenol, 2,4-di-hidroxibenzofenona, resina fenólica do tipo novolac, 4-hidroxiacetofenona, p-fenilfenol, acetato de benzil-4-hidroxifenila, p-benzilfenol e misturas dos mesmos.

[0074] O especialista selecionará os tipos e quantidades do corante leuco e do agente revelador da cor de acordo com o desempenho e a capacidade de impressão necessários.

[0075] De acordo com uma modalidade da presente invenção, a camada de revestimento termocrômico compreende pelo menos um corante leuco halocrômico em uma quantidade de 1 a 60% em peso, de preferência de 5 a 55% em peso, mais preferencialmente de 10 a 50% em peso, ainda mais preferencialmente de 15 a 45% em peso e mais preferencialmente de 20 a

40% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico e/ou no agente revelador de cor em uma quantidade de 1 a 80% em peso, preferencialmente de 10 a 75% em peso, mais preferencialmente de 20 a 70% em peso, ainda mais preferencialmente de 30 a 65% em peso e mais preferencialmente de 40 a 60% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico.

Etapa a) do método: Modalidades adicionais

[0076] A camada de revestimento termocrômico pode compreender outros componentes adicionais, tais como cargas, aglutinantes ou sensibilizadores.

[0077] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende um material de carga. A camada de revestimento termocrômico pode compreender o material de carga em uma quantidade de 1 a 50% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 40% em peso, mais preferencialmente de 5 a 30% em peso, ainda mais preferencialmente de 10 a 25% em peso e mais preferencialmente de 15 a 20% em peso.

[0078] Exemplos de materiais de carga adequados são caulim, caulim calcinado, sílica, talco, óxido de alumínio, hidróxido de alumínio, óxido de titânio, óxido de zinco, silicato de alumínio, silicato de magnésio, silicato de cálcio, terra diatomácea, compostos alcalinos ou alcalino-terrosos salificáveis, resina de poliestireno, resina de ureia-formaldeído, pigmentos plásticos opacos ou misturas dos mesmos.

[0079] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável. O composto alcalino ou alcalino-terroso salificável pode estar presente em uma quantidade de 1 a 50% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 40% em peso, mais preferencialmente de 5 a 30% em peso, ainda mais

preferencialmente de 10 a 25% em peso e mais preferencialmente de 15 a 20% em peso.

[0080] De acordo com uma modalidade, o composto alcalino ou alcalino-terroso salificável é um óxido alcalino ou alcalino-terroso, um hidróxido alcalino ou alcalino-terroso, um alcóxido alcalino ou alcalino-terroso, um metilcarbonato alcalino ou alcalino-terroso, um hidroxicarbonato alcalino ou alcalino-terroso, um bicarbonato alcalino-terroso, um carbonato alcalino ou alcalino-terroso ou misturas dos mesmos. De preferência, o composto alcalino ou alcalino-terroso salificável é um carbonato alcalino ou alcalino-terroso.

[0081] O carbonato alcalino ou alcalino-terroso pode ser selecionado a partir de carbonato de lítio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio e magnésio, carbonato de cálcio ou misturas dos mesmos. De acordo com uma modalidade, o carbonato alcalino ou alcalino-terroso é carbonato de cálcio, mais preferencialmente o carbonato alcalino ou alcalino-terroso é um carbonato de cálcio moído, um carbonato de cálcio precipitado, um carbonato de cálcio modificado e/ou um carbonato de cálcio tratado na superfície e a mais de preferência um carbonato de cálcio moído, um carbonato de cálcio precipitado e/ou um carbonato de cálcio tratado na superfície. De acordo com uma modalidade preferida, o carbonato de cálcio é carbonato de cálcio moído.

[0082] Carbonato de cálcio moído (ou natural) (GCC) é entendido ser fabricado a partir de uma forma que naturalmente ocorre de carbonato de cálcio, extraída de rochas sedimentares tais como calcário ou giz, ou de rochas metamórficas de mármore, cascas de ovos ou conchas do mar. O carbonato de cálcio é conhecido por existir como três tipos de polimorfos de cristal: calcita, aragonita e vaterita. A calcita, o polimorfo de cristal mais comum, é considerada ser a forma cristalina mais estável de carbonato de cálcio. Menos comum é a aragonita, que tem uma estrutura cristalina

ortorrômbica com agulha discreta ou aglomerada. A vaterita é o polimorfo de carbonato de cálcio mais raro e geralmente é instável. O carbonato de cálcio moído é quase exclusivamente do polimorfo calcítico, que se diz ser trigonal-romboédrico e representa o mais estável dos polimorfos de carbonato de cálcio. O termo “fonte” do carbonato de cálcio no significado do presente pedido refere-se ao material mineral de ocorrência natural a partir do qual o carbonato de cálcio é obtido. A fonte do carbonato de cálcio pode compreender outros componentes de ocorrência natural, tais como carbonato de magnésio, alumino silicato etc.

[0083] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o GCC é obtido por moagem a seco. De acordo com outra modalidade da presente invenção, o GCC é obtido por moagem úmida e opcionalmente subsequente secagem.

[0084] Em geral, a etapa de moagem pode ser realizada com qualquer dispositivo de moagem convencional, por exemplo, sob condições tais que a trituração predominantemente resulte de impactos com um corpo secundário, isto é, em um ou mais dos seguintes: moinho de bolas, moinho de hastes, moinho de vibração, triturador de rolo, moinho de impacto centrífugo, moinho de esferas vertical, moinho de atrito, moinho de pinos, moinho de martelo, pulverizador, triturador, desmembrador, cortador de facas ou outro tal equipamento conhecido pelo especialista. No caso do carbonato de cálcio que compreende material mineral compreender um carbonato de cálcio moído a úmido que compreende material mineral, a etapa de moagem pode ser realizada sob condições tais que a moagem autógena ocorra e/ou por moagem horizontal de bolas e/ou outros processos conhecidos dos especialistas. O carbonato de cálcio moído processado a úmido compreendendo material mineral assim obtido pode ser lavado e desidratado por processos bem conhecidos, por exemplo, por floculação, centrifugação, filtração ou evaporação forçada antes da secagem. A etapa subsequente de secagem pode

ser realizada em uma única etapa, tal como secagem por pulverização, ou em pelo menos duas etapas. Também é comum que esse material mineral sofra uma etapa de beneficiamento (tal como uma etapa de flotação, branqueamento ou separação magnética) para remover impurezas.

[0085] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o carbonato de cálcio moído é selecionado a partir do grupo que consiste em mármore, giz, dolomita, calcário e misturas dos mesmos.

[0086] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o carbonato de cálcio compreende um tipo de carbonato de cálcio moído. De acordo com outra modalidade da presente invenção, o carbonato de cálcio compreende uma mistura de dois ou mais tipos de carbonatos de cálcio moídos selecionados a partir de diferentes fontes.

[0087] “Carbonato de cálcio precipitado” (PCC), no significado da presente invenção, é um material sintetizado, geralmente obtido por precipitação após reação de dióxido de carbono e cal em um ambiente aquoso ou por precipitação de uma fonte de íons cálcio e carbonato na água ou por precipitação de íons cálcio e carbonato, por exemplo  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fora da solução. Outras formas possíveis de produzir PCC são o processo de soda com cal ou o processo Solvay, no qual o PCC é um subproduto da produção de amônia. O carbonato de cálcio precipitado existe em três formas cristalinas primárias: calcita, aragonita e vaterita, e existem muitos polimorfos (hábitos de cristal) diferentes para cada uma dessas formas cristalinas. A calcita tem uma estrutura trigonal com hábitos típicos de cristal, tal como escalenoédrico (S-PCC), romboédrico (R-PCC), prismático hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbico e prismático (P-PCC). Aragonita é uma estrutura ortorrômbica com hábitos típicos de cristal de cristais prismáticos hexagonais gêmeos, bem como uma variedade diversificada de cristais prismáticos alongados finos, prismáticos alongados finos com lâminas curvas, piramidais íngremes, cinzelados, árvores ramificadas e formas de coral ou vermes.



Vaterita pertence ao sistema de cristal hexagonal. A pasta de PCC obtida pode ser desidratada e seca mecanicamente.

[0088] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o carbonato de cálcio compreende um carbonato de cálcio precipitado. De acordo com outra modalidade da presente invenção, o carbonato de cálcio compreende uma mistura de dois ou mais carbonatos de cálcio precipitados selecionados de diferentes formas cristalinas e polimorfos diferentes de carbonato de cálcio precipitado. Por exemplo, o pelo menos um carbonato de cálcio precipitado pode compreender um PCC selecionado a partir de S-PCC e um PCC selecionado a partir de R-PCC.

[0089] De acordo com outra modalidade, o composto alcalino ou alcalino-terroso salificável pode ser um material tratado na superfície, por exemplo, um carbonato de cálcio tratado na superfície.

[0090] Um carbonato de cálcio tratado na superfície pode apresentar um carbonato de cálcio moído, um carbonato de cálcio modificado ou um carbonato de cálcio precipitado compreendendo uma camada de tratamento ou revestimento em sua superfície. Por exemplo, o carbonato de cálcio pode ser tratado ou revestido com um agente hidrofobizante, tal como, por exemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, sais ou ésteres dos mesmos, ou um siloxano. Ácidos alifáticos adequados são, por exemplo, ácidos graxos C<sub>5</sub> a C<sub>28</sub>, tais como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido láurico ou uma mistura dos mesmos. O carbonato de cálcio também pode ser tratado ou revestido para se tornar catiônico ou aniônico com, por exemplo, um poliacrilato ou cloreto de polidialildimetil-amônio (polyDADMAC). Os carbonatos de cálcio tratados na superfície são, por exemplo, descritos na EP 2 159 258 A1 ou WO 2005/121257 A1. Adicionalmente ou alternativamente, o agente hidrofobizante pode ser pelo menos um ácido succínico mono-substituído e/ou produto (s) de reação salgado e/ou pelo menos uma mistura de éster de ácido fosfórico de um ou mais monoéster de ácido fosfórico e/ou

produtos de reação dos mesmos e um ou mais diéster de ácido fosfórico e/ou produtos de reação dos mesmos. Os métodos para tratar um material que compreende carbonato de cálcio com esses agentes hidrofobizantes são descritos, por exemplo, na EP 2 722 368 A1 e EP 2 770 017 A1.

[0091] De acordo com uma modalidade, o composto alcalino ou alcalino-terroso salificável está na forma de partículas com um tamanho partícula ponderal médio  $d_{50}$  de 15 nm a 200  $\mu\text{m}$ , preferencialmente de 20 nm a 100  $\mu\text{m}$ , mais preferencialmente de 50 nm a 50  $\mu\text{m}$ , e a maioria de preferência de 100 nm a 2  $\mu\text{m}$ .

[0092] De acordo com uma modalidade, o composto alcalino ou alcalino-terroso salificável tem uma área superficial específica (BET) de 4 a 120  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferencialmente de 8 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , conforme medido usando adsorção de nitrogênio no método BET, de acordo com a ISO 9277.

[0093] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende ainda um aglutinante, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 50% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico, preferencialmente em uma quantidade de 3 a 30% em peso e mais preferencialmente de 5 a 15% em peso.

[0094] Qualquer aglutinante adequado para camadas de revestimento termocrômico pode ser usado. Por exemplo, o aglutinante pode ser um polímero hidrofílico, tal como, por exemplo, álcool polivinílico, polivinil pirrolidona, gelatina, éteres de celulose, poloxazolinas, polivinilacetamidas, acetato de polivinila/álcool vinílico parcialmente hidrolisado, ácido poliacrílico, poliacrilamida, óxido de polialquilenos, poliésteres sulfonados ou fosfatados e poliestirenos, caseína, zeína, albumina, quitina, quitosana, dextrano, pectina, derivados de colágeno, colodiano, ágar-ágar, araruta, guar, carragenana, amido, tragacanto, xantano ou ramsana e misturas dos mesmos. Também é possível usar outros aglutinantes, tais como materiais hidrofóbicos, por exemplo, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de

poliéster, poli(acrilato de n-butila), poli (metacrilato de n-butila), poli(acrilato de 2-etil-hexila), copolímeros de acrilato de n-butila e acrilato de etila, copolímeros de acetato de vinila e acrilato de n-butila e semelhantes e misturas dos mesmos. Outros exemplos de aglutinantes adequados são homopolímeros ou copolímeros de ácidos acrílico e/ou metacrílico, ácido itacônico e ésteres ácidos, tais como por exemplo acrilato de etila, acrilato de butila, estireno, cloreto de vinila não substituído ou substituído, acetato de vinila, etileno, butadieno, acrilamidas e acrilonitrilas, resinas de silicone, resinas alquídicas diluídas em água, combinações de resinas acrílicas/alquídicas, óleos naturais tais como óleo de linhaça e misturas dos mesmos.

[0095] A camada de revestimento termocrômico também pode compreender um sensibilizador, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 30% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico, mais preferencialmente em uma quantidade de 3 a 20% em peso, e a mais de preferência de 5 a 15% em peso. Os sensibilizadores costumam ter um ponto de fusão inferior ao do corante leuco e ao do agente revelador da cor. Normalmente, o ponto de fusão dos sensibilizadores está entre 45 e 65°C. Assim, o sensibilizador pode atuar como solvente, promovendo a interação do agente revelador da cor com o corante leuco.

[0096] Todos os sensibilizadores bem conhecidos na técnica podem ser usados na camada de revestimento termocrômico da presente invenção. Exemplos de sensibilizadores adequados são: amidas do ácido alifático, tais como etileno bis-amida, cera de ácido montan, cera de polietileno, 1,4-dietoxi-naftaleno, éster fenílico do ácido 1-hidroxi-2-naftoico, o-xileno-bis-(fenil éter), 4-(m-metilfenoximetil)bifenil, éster dibenzílico do ácido 4,4'-etileno dioxi-bis-benzoico, dibenzoiloxi metano, 1,2-di(3-metilfenoxi)etileno, bis[2-(4-metoxi-fenoxi)etil]éter, p-nitrobenzoato de metila, p-tolueno sulfonato de fenila, amida do ácido esteárico, amida do ácido palmítico,

estearato de metoxicarbonil-N-benzamida, amida do ácido N-benzoíléstárico, amida do ácido N-eicosenoico, amida do ácido etileno-bis-esteárico, amida do ácido behênico, amida do ácido metileno-bis-esteárico, metilolamida, amida do ácido N-metilol-esteárico, tereftalato de dibenzila, tereftalato de dimetila, tereftalato de dioctila, benzoato de p-benziloxibenzila, naftoato de 1-hidroxi-2-fenila, oxalato de dibenzila, oxalato de di-p-metilbenzila, oxalato de di-p-clorobenzila, éter benzílico de 2-fenilnaftoato, m-terfenila, p-benzilbifenila, éter de 4-bifenil-p-tolila, éter de di(p-metoxi-fenoxietila), 1,2-di(3-metilfenoxi)-etano, 1,2-di(4-metilfenoxi)-etano, 1,2-di(4-metoxifenoxi)etano, 1,2-di(4-clorofenoxi)etano, 1,2-di-fenoxietano, 1-(4-metoxifenoxi)-2-(2-metil-fenoxi )etano, éter p-metil-tiofenilbenzila, 1,4-di(feniltio)butano, p-aceto-toluidida, p-aceto-fenetidida, N-acetoacetil-p-toluidina, di-( $\beta$ -bifeniletoxi)-benzeno, p-di-(viniloxietoxi)benzeno, 1-isopropilfenil-2-feniletano, 1,2-bis-(fenoxi-metil)benzeno, p-toluenossulfonamida, o-toluenossulfonamida, carbonato de di-p-tolila, carbonato de fenil- $\alpha$ -naftila, 4-(4-toliloxi)bifenila, bis-benzeno de 1,1'-sulfonila e misturas dos mesmos.

[0097] Outros aditivos opcionais que podem estar presentes na camada de revestimento termocrômico são, por exemplo, dispersantes, auxiliares de moagem, tensoativos, modificadores de reologia, lubrificantes, antiespumantes, branqueadores ópticos, corantes, conservantes ou agentes de controle de pH.

[0098] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico compreende ainda um modificador de reologia. De preferência, o modificador de reologia está presente em uma quantidade inferior a 1% em peso, com base no peso total da carga.

[0099] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico tem um peso de revestimento de 0,5 a 100 g/m<sup>2</sup>, preferencialmente de 1 a 75 g/m<sup>2</sup>, mais preferencialmente de 2 a 50 g/m<sup>2</sup> e mais preferencialmente de 4 a 25 g/m<sup>2</sup>.

[00100] A camada de revestimento termocrômico pode ter uma espessura de pelo menos 1  $\mu\text{m}$ , por exemplo, pelo menos 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  ou 20  $\mu\text{m}$ . De preferência, a camada de revestimento termocrômico pode ter uma espessura na faixa de 1  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ .

[00101] A camada de revestimento termocrômico pode estar em contato direto com a superfície do substrato. No caso do substrato já compreender uma ou mais camadas de revestimento prévio e/ou camadas de barreira, a camada de revestimento pode estar em contato direto com a camada superior de revestimento ou camada de barreira, respectivamente.

[00102] De acordo com uma modalidade, a camada de revestimento termocrômico está em contato direto com a superfície do substrato.

[00103] De acordo com outra modalidade, o substrato compreende uma ou mais camadas de pré-revestimento adicionais entre o substrato e a camada de revestimento termocrômico que compreende pelo menos um corante leuco halocrômico. Tais camadas de pré-revestimento adicionais podem compreender caulim, sílica, talco, plástico, carbonato de cálcio precipitado, carbonato de cálcio modificado, carbonato de cálcio moído ou misturas dos mesmos. Neste caso, a camada de revestimento termocrômico pode estar em contato direto com a camada de pré-revestimento ou, se houver mais de uma camada de pré-revestimento, a camada de revestimento termocrômico pode estar em contato direto com a camada de pré-revestimento superior.

[00104] De acordo com outra modalidade da presente invenção, o substrato compreende uma ou mais camadas de barreira entre o substrato e a camada de revestimento termocrômico compreendendo pelo menos um corante leuco halocrômico. Nesse caso, a camada de revestimento termocrômico pode estar em contato direto com a camada de barreira ou, se houver mais de uma camada de barreira, a camada de revestimento termocrômico pode estar em contato direto com a camada de barreira superior. A camada de barreira pode compreender um polímero, por exemplo,

álcool polivinílico, polivinil pirrolidona, gelatina, éteres de celulose, poloxazolinas, polivinilacetamidas, acetato de polivinila/álcool vinílico parcialmente hidrolisado, ácido poliacrílico, poliacrilamida, óxido de alquilenos, poliésteres sulfonados ou fosfatados e poliestirenos, caseína, zeína, albumina, quitina, quitosana, dextrano, pectina, derivados de colágeno, colodiano, ágar-ágar, araruta, guar, carragenana, amido, tragacanto, xantana, ramsana, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(acrilato de n-butila), poli(metacrilato de n-butila), poli(acrilato de 2-etil-hexila), copolímeros de acrilato de n-butila e acrilato de etila, copolímeros de acetato de vinila e n-acrilato de butila e semelhantes e misturas dos mesmos. Outros exemplos de camadas de barreira adequadas são homopolímeros ou copolímeros de ácidos acrílico e/ou metacrílico, ácido itacônico e ésteres ácidos, tais como por exemplo, acrilato de etila, acrilato de butila, estireno, cloreto de vinila não substituído ou substituído, acetato de vinila, etileno, butadieno, acrilamidas e acrilonitrilas, resinas de silicone, resinas alquídicas diluídas em água, combinações de resinas acrílicas/alquídicas, óleos naturais tais como óleo de linhaça e misturas dos mesmos. De acordo com uma modalidade, a camada de barreira compreende látex, poliolefinas, álcoois polivinílicos, caulim, talco, mica para criar estruturas tortuosas (estruturas empilhadas) e misturas dos mesmos.

[00105] De acordo com ainda outra modalidade da presente invenção, o substrato compreende uma ou mais camadas de revestimento e de barreira entre o substrato e a camada de revestimento termocrômico, compreendendo pelo menos um corante leuco halocrômico. Nesse caso, a camada de revestimento termocrômico pode estar em contato direto com a camada de pré-revestimento superior ou camada de barreira, respectivamente.

[00106] De acordo com uma modalidade, o substrato compreende um primeiro lado e um lado reverso, e o substrato compreende uma camada de revestimento termocrômico compreendendo pelo menos um corante leuco

halocrômico no primeiro lado e no lado reverso.

[00107] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o substrato da etapa a) é preparado por

i) prover um substrato,

ii) aplicar uma composição de revestimento termocrômico compreendendo pelo menos um corante leuco halocrômico em pelo menos um lado do substrato para formar uma camada de revestimento termocrômico, e

iii) opcionalmente, secagem da camada de revestimento termocrômico.

[00108] A composição de revestimento termocrômico pode estar na forma líquida ou seca. De acordo com uma modalidade, a composição de revestimento termocrômico é uma composição de revestimento seco. De acordo com outra modalidade, a composição de revestimento termocrômico é uma composição de revestimento líquido. Neste caso, a camada de revestimento termocrômico pode ser seca.

[00109] De acordo com uma modalidade da presente invenção, a composição de revestimento termocrômico é uma composição aquosa, isto é, uma composição contendo água como o único solvente. De acordo com outra modalidade, a composição de revestimento termocrômico é uma composição não aquosa. Solventes adequados são conhecidos do especialista e são, por exemplo, álcoois alifáticos, éteres e diéteres tendo de 4 a 14 átomos de carbono, glicóis, glicóis alcoxilados, éteres de glicol, álcoois aromáticos alcoxilados, álcoois aromáticos, misturas dos mesmos ou misturas dos mesmos com água.

[00110] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o teor de sólidos da composição de revestimento termocrômico está na faixa de 5% em peso a 75% em peso, preferencialmente de 20 a 67% em peso, mais preferencialmente de 30 a 65% em peso e mais preferencialmente de 50 a

62% em peso, com base no peso total da composição. De acordo com uma modalidade preferida, a composição de revestimento termocrômico é uma composição aquosa com um teor de sólidos na faixa de 5% em peso a 75% em peso, de preferência 20 a 67% em peso, mais preferencialmente de 30 a 65% em peso e mais preferencialmente de 50 a 62% em peso, com base no peso total da composição.

[00111] De acordo com uma modalidade da presente invenção, a composição de revestimento termocrômico tem uma viscosidade Brookfield entre 10 e 4000 mPa.s a 20°C, preferencialmente entre 100 e 3500 mPa.s a 20°C, mais preferencialmente entre 200 e 3000 mPa.s a 20°C, e mais preferencialmente entre 250 e 2000 mPa.s a 20°C.

[00112] De acordo com uma modalidade, as etapas do método ii) e iii) também são realizadas no lado reverso do substrato para fabricar um substrato sendo revestido no primeiro lado e no lado reverso. Estas etapas podem ser realizadas para cada lado separadamente ou podem ser realizadas no primeiro lado e no lado reverso simultaneamente.

[00113] De acordo com uma modalidade da presente invenção, as etapas do método ii) e iii) são realizadas duas ou mais vezes usando uma composição de revestimento termocrômico diferente ou a mesma.

[00114] De acordo com uma modalidade da presente invenção, uma ou mais composições de revestimento adicionais são aplicadas em pelo menos um lado do substrato antes do método da etapa ii). As composições de revestimento adicionais podem ser composições de pré-revestimento e/ou composições de camada de barreira.

[00115] As composições de revestimento podem ser aplicadas ao substrato por meios de revestimento convencionais normalmente usados nesta técnica. Os métodos de revestimento adequados são, por exemplo, revestimento com faca de ar, revestimento eletrostático, prensa de tamanho de medição, revestimento de película, revestimento por spray, revestimento com



vareta de arame enrolado, revestimento de ranhura, revestimento de tremonha deslizante, rotogravura, revestimento de cortina, revestimento de alta velocidade e similares. Alguns desses métodos permitem revestimentos simultâneos de duas ou mais camadas, o que é preferido de uma perspectiva econômica de fabricação. Contudo, também pode ser usado qualquer outro método de revestimento que seja adequado para formar uma camada de revestimento no substrato. De acordo com uma modalidade exemplar, a composição de revestimento é aplicada por revestimento de alta velocidade, prensa de tamanho de medição, revestimento de cortina, revestimento por spray, flexografia e rotogravura ou revestimento por lâmina, preferencialmente revestimento por cortina.

[00116] De acordo com a etapa iii), a camada de revestimento termocrômico formada no substrato é seca. A secagem pode ser realizada por qualquer método conhecido na técnica, e o especialista irá adaptar as condições de secagem, tais como a temperatura de acordo com o seu equipamento de processo e os componentes da camada de revestimento termocrômico, por exemplo, o corante leuco halocrômico, o agente revelador da cor ou sensibilizador, se presente.

#### Método da etapa b)

[00117] De acordo com a etapa b) do método da presente invenção, uma composição de tratamento líquido que compreende pelo menos um ácido é provida.

[00118] A composição de tratamento líquido pode compreender qualquer ácido inorgânico ou orgânico adequado. De acordo com uma modalidade, o pelo menos um ácido é um ácido orgânico, de preferência um ácido monocarboxílico, dicarboxílico ou tricarboxílico.

[00119] De acordo com uma modalidade, o pelo menos um ácido é um ácido forte com um  $pK_a$  de 0 ou menos a 20°C. De acordo com outra modalidade, o pelo menos um ácido é um ácido meio-forte com um valor de

$pK_a$  de 0 a 2,5 a 20°C. Se o  $pK_a$  a 20°C for 0 ou menos, o ácido é preferencialmente selecionado de ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou misturas dos mesmos. Se o  $pK_a$  a 20°C for de 0 a 2,5, o ácido é preferencialmente selecionado de  $H_2SO_3$ ,  $H_3PO_4$ , ácido oxálico ou misturas dos mesmos. No entanto, ácidos com um  $pK_a$  superior a 2,5 também podem ser usados, por exemplo, ácido subérico, ácido succínico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido sulfâmico, ácido tartárico, ácido benzoico ou ácido fítico.

[00120] O pelo menos um ácido também pode ser um sal ácido, por exemplo,  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ou  $HPO_4^{2-}$ , sendo pelo menos parcialmente neutralizado por um cátion correspondente como  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$ . O pelo menos um ácido também pode ser uma mistura de um ou mais ácidos e um ou mais sais ácidos.

[00121] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfâmico, ácido tartárico, ácido fítico, ácido bórico, ácido succínico, ácido subérico, ácido benzoico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebaico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido trimésico, ácido glicólico, ácido lático, ácido mandélico, compostos organossulfurados ácidos, compostos organofosforados ácidos,  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ou  $HPO_4^{2-}$ , sendo pelo menos parcialmente neutralizado por um cátion correspondente selecionado de  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$ , e misturas dos mesmos. De acordo com uma modalidade preferida, o pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido subérico, ácido succínico, ácido sulfâmico, ácido tartárico e misturas dos mesmos, mais preferencialmente, o pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfâmico, ácido tartárico e

misturas dos mesmos, e mais preferencialmente o pelo menos um ácido é ácido fosfórico e/ou ácido sulfúrico.

[00122] Compostos organossulfurados ácidos podem ser selecionados a partir de ácidos sulfônicos, tais como Nafion, ácido p-toluenossulfônico, ácido metanossulfônico, ácidos tiocarboxílicos, ácidos sulfínicos e/ou ácidos sulfênicos. Exemplos de compostos organofosforados ácidos são ácido aminometilfosfônico, ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico (HEDP), amino tris(ácido metilenofosfônico) (ATMP), etilenodiamina tetra(ácido metileno fosfônico) (EDTMP), tetrametilenodiamina tetra(ácido metileno fosfônico) (TDTMP), hexametilenodiamina tetra(ácido metileno fosfônico) (HDTMP), dietilenotriamina penta(ácido metileno fosfônico) (DTPMP), ácido fosfonobutano-tricarboxílico (PBTC), ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético (PMIDA), ácido 2-carboxietil fosfônico (CEPA), ácido 2-hidroxi-fosfonocarboxílico (HPAA), amino-tris-(ácido metileno-fosfônico) ou ácido di-(2-etil-hexil)fosfórico.

[00123] O pelo menos um ácido pode consistir em apenas um tipo de ácido. Alternativamente, o pelo menos um ácido pode consistir em dois ou mais tipos de ácidos.

[00124] O pelo menos um ácido pode ser aplicado na forma concentrada ou na forma diluída. De acordo com uma modalidade da presente invenção, a composição de tratamento líquido compreende pelo menos um ácido e água. De acordo com outra modalidade da presente invenção, a composição de tratamento líquido compreende pelo menos um ácido e um solvente. De acordo com outra modalidade da presente invenção, a composição de tratamento líquido compreende pelo menos um ácido, água e um solvente. Solventes adequados são conhecidos na técnica e são, por exemplo, álcoois alifáticos, éteres e diéteres com 4 a 14 átomos de carbono, glicóis, glicóis alcoxilados, éteres de glicol, álcoois aromáticos alcoxilados, álcoois aromáticos, misturas dos mesmos ou misturas dos mesmos com água.

[00125] De acordo com uma modalidade exemplar, a composição de tratamento líquido compreende ácido fosfórico, etanol e água, preferencialmente a composição de tratamento líquido compreende 30 a 50% em peso de ácido fosfórico, 10 a 30% em peso de etanol e 20 a 40% em peso de água, com base no peso total da composição de tratamento líquido. De acordo com outra modalidade exemplar, a composição de tratamento líquido compreende 20 a 40% em volume de ácido fosfórico, 20 a 40% em volume de etanol e 20 a 40% em volume de água, com base no volume total da composição de tratamento líquido.

[00126] De acordo com uma modalidade exemplar, a composição de tratamento líquido compreende ácido sulfúrico, etanol e água, de preferência a composição de tratamento líquido compreende 1 a 10% em peso de ácido sulfúrico, 10 a 30% em peso de etanol e 70 a 90% em peso de água, com base no peso total da composição de tratamento líquido. De acordo com outra modalidade exemplar, a composição de tratamento líquido compreende 10 a 30% em volume de ácido sulfúrico, 10 a 30% em volume de etanol e 50 a 80% em volume de água, com base no volume total da composição de tratamento líquido.

[00127] De acordo com uma modalidade, a composição de tratamento líquido compreende o pelo menos um ácido em uma quantidade de 0,1 a 100% em peso, com base no peso total da composição de tratamento líquido, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 80% em peso, mais preferencialmente em uma quantidade de 3 a 60% em peso e mais preferencialmente em uma quantidade de 10 a 50% em peso.

[00128] Além do pelo menos um ácido, a composição de tratamento líquido pode ainda compreender um corante, um pigmento, um corante fluorescente, um corante fosforescente, um corante absorvente de ultravioleta, um corante absorvente de infravermelho próximo, um corante termocrômico, um corante halocrômico, íons de metal, íons de metais de transição,

lantânídeos, actínídeos, partículas magnéticas, pontos quânticos ou uma mistura dos mesmos. Tais compostos adicionais podem equipar o substrato com características adicionais, tais como propriedades específicas de absorção de luz, propriedades de reflexão de radiação eletromagnética, propriedades de fluorescência, propriedades de fosforescência, propriedades magnéticas ou condutividade elétrica.

[00129] De acordo com uma modalidade, a composição de tratamento líquido compreende ainda um corante. De acordo com outra modalidade, a composição de tratamento líquido compreende ainda um corante e um corante absorvente de ultravioleta e/ou um corante absorvente de infravermelho próximo.

[00130] De acordo com uma modalidade preferida, a composição de tratamento líquido compreende um corante e, mais preferencialmente, um corante solúvel em solvente. Será apreciado pelo especialista que, no caso da composição de tratamento líquido compreender um corante solúvel em solvente, é necessário adicionar um solvente à composição de tratamento líquido para dissolução do corante solúvel em solvente. Por exemplo, álcoois alifáticos tais como etanol podem ser incluídos. Exemplos de outros solventes adequados são mencionados acima.

#### Etapa c) do método

[00131] De acordo com a etapa c) do método, a composição de tratamento líquido é aplicada sobre pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico na forma de um padrão pré-selecionado. Desse modo, um padrão à prova de violação é formado sobre e/ou dentro da camada de revestimento termocrômico.

[00132] A composição de tratamento líquido pode ser aplicada em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico por qualquer método adequado conhecido na técnica.

[00133] De acordo com uma modalidade, a composição de tratamento

líquido é aplicada por revestimento por spray, impressão a jato de tinta, impressão offset, impressão flexográfica, serigrafia, plotagem, estampagem de contato, impressão por rotogravura, revestimento por rotação, revestimento por fenda, revestimento por cortina, revestimento por leito deslizante, prensa de película, prensa de película calibrada, revestimento de lâmina, revestimento com pincel, estampagem e/ou lápis. De acordo com uma modalidade preferida, a composição de tratamento líquido é aplicada por impressão a jato de tinta, por exemplo, por impressão contínua a jato de tinta, impressão intermediária a jato de tinta ou impressão a jato de tinta sob demanda.

[00134] A tecnologia de impressão a jato de tinta pode prover a possibilidade de colocar gotículas muito pequenas na camada de revestimento termocrômico, o que permite formar padrões de alta resolução sobre e/ou dentro da camada de revestimento termocrômico. De acordo com uma modalidade, a composição de tratamento líquido é aplicada à camada de revestimento termocrômico na forma de gotículas. Dependendo da impressora a jato de tinta, as gotículas podem ter um volume na faixa de 10 µl a 0,5 pl, em que “pl” significa “picolitro”. De acordo com uma modalidade, as gotículas têm um volume menor ou igual a 10 µl, preferencialmente menor ou igual a 100 nl, mais preferencialmente menor ou igual a 1 nl, ainda mais preferencialmente menor ou igual a 10 pl, e a mais de preferência menor ou igual a 0,5 pl. Por exemplo, as gotículas podem ter um volume de 10 µl a 1 µl, de 1 µl a 100 nl, de 100 nl a 10 nl, de 10 nl a 1 nl, de 1 nl a 100 pl, de 100 pl a 10 pl, de 10 pl a 1 pl, ou de cerca de 0,5 pl.

[00135] De acordo com outra modalidade, a composição de tratamento líquido é aplicada à camada de revestimento termocrômico na forma de gotículas para formar pixels de superfície modificada na e/ou dentro da camada de revestimento termocrômico. Os pixels podem ter um diâmetro menor que 5 mm, preferencialmente menor que 1000 µm, mais

preferencialmente menor que 200  $\mu\text{m}$  e mais preferencialmente menor que 100  $\mu\text{m}$ , ou até menor que 10  $\mu\text{m}$ .

[00136] A aplicação da composição de tratamento líquido na camada de revestimento termocrômico pode ser realizada a uma temperatura da superfície do substrato, que está à temperatura ambiente, isto é, a uma temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  ou a uma temperatura elevada, que está abaixo da temperatura na qual a cor é revelada dentro da camada de revestimento termocrômico, por exemplo, a cerca de  $40^\circ\text{C}$ . A realização da etapa b) do método a uma temperatura elevada pode melhorar a secagem da composição de tratamento líquido e, portanto, pode reduzir o tempo de produção.

[00137] De acordo com o método da presente invenção, a composição de tratamento líquido é aplicada em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico na forma de um padrão pré-selecionado. O padrão pré-selecionado pode ser uma camada contínua, um padrão, um padrão de elementos repetitivos e/ou uma combinação(ões) repetitiva(s) de elementos.

[00138] De acordo com uma modalidade, a composição de tratamento líquido é aplicada ao substrato na forma de um padrão de elementos repetitivos ou combinação(ões) repetitiva(s) de elementos, de preferência selecionados do grupo que consiste em círculos, pontos, triângulos, retângulos, quadrados ou linhas.

[00139] De acordo com uma modalidade preferida, o padrão pré-selecionado é um guilhoché, um código de barras unidimensional, um código de barras bidimensional, um código de barras tridimensional, um código QR, um código de matriz de pontos, uma marca de segurança, um número, uma letra, um símbolo alfanumérico, um logotipo, uma imagem, uma forma, uma assinatura, um design ou uma combinação dos mesmos. O padrão pode ter uma resolução superior a 10 dpi, preferencialmente superior a 50 dpi, mais preferencialmente superior a 100 dpi, ainda mais preferencialmente superior a 1000 dpi e mais preferencialmente superior a 10000 dpi, em que dpi significa

pontos por polegada.

[00140] Sem estar vinculado a nenhuma teoria, acredita-se que, pela aplicação da composição de tratamento líquido em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico, o pelo menos um corante leuco halocrômico reage com o ácido incluído na composição de tratamento. Os inventores surpreendentemente verificaram que nas regiões da camada de revestimento termocrômico, que foram tratadas com a composição de tratamento líquido, o corante leuco halocrômico foi convertido em sua forma colorida. Em outras palavras, foi verificado que um padrão colorido pode ser diretamente produzido em um meio para impressão térmica aplicando a composição de tratamento líquido da presente invenção.

[00141] Além disso, o método da presente invenção tem a vantagem de poder ser implementado em instalações de produção de mídia de impressão térmica existentes e não requer modificações de custo alto e demorado. Por exemplo, o método da presente invenção pode ser implementado em uma instalação de produção de papel térmico existente aplicando um padrão pré-selecionado ao papel térmico usando uma impressora convencional a jato de tinta, em que a composição de tratamento líquido da presente invenção é usada como tinta.

[00142] Foi verificado também que, no caso da camada de revestimento termocrômico compreender um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável como carga, o composto alcalino ou alcalino-terroso salificável é pelo menos parcialmente convertido em um sal ácido correspondente, que tem uma composição química e estrutura cristalina diferentes em comparação ao material original. No caso do composto alcalino ou alcalino-terroso salificável ser um carbonato alcalino ou alcalino-terroso, por exemplo, o composto seria convertido pelo tratamento com ácido em um sal alcalino-terroso ou não-carbonatado do ácido aplicado. De acordo com uma modalidade da presente invenção, a camada de revestimento



termocrômico compreende carbonato de cálcio e a composição de tratamento líquido compreende ácido fosfórico, e o padrão obtido compreende um sal de fosfato de cálcio insolúvel em água, por exemplo, hidroxiapatita, hidrato de hidrogenofosfato de cálcio, fosfato de cálcio, brushita e combinações dos mesmos, preferencialmente fosfato de cálcio e/ou brushita. De acordo com outra modalidade da presente invenção, a camada de revestimento termocrômico compreende carbonato de cálcio e a composição de tratamento líquido compreende ácido sulfúrico, e o padrão obtido compreende gesso.

[00143] De acordo com uma modalidade, o método para fabricação de um meio à prova de violação para impressão térmica compreende as seguintes etapas:

a) prover um substrato, em que o substrato compreende em pelo menos um lado uma camada de revestimento termocrômico que compreende pelo menos um corante leuco halocrômico,

em que o substrato é selecionado do grupo que consiste em papel, papelão, papelão para embalagem e plástico, selecionado no grupo que consiste em papel, papelão e papelão para embalagem,

em que o pelo menos um corante leuco halocrômico é selecionado do grupo que consiste em corantes de ftalida de arilmetano, corantes de quinona, corantes de triarilmetano, corantes de trifenilmetano, corantes de fluorano, corantes de fenotiazina, corantes de rodamina lactama, corantes de espiropirano e misturas dos mesmos, e

em que a camada de revestimento termocrômico compreende ainda um agente revelador de cor,

b) prover uma composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido,

em que o pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfâmico, ácido tartárico e misturas dos mesmos, e preferencialmente o

pelo menos um ácido é ácido fosfórico,

e

c) aplicar a composição de tratamento líquido em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico na forma de um padrão pré-selecionado. Além disso, o substrato pode compreender um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável e/ou uma composição de tratamento líquido pode ainda compreender um corante.

#### Etapas adicionais do processo

[00144] De acordo com uma modalidade da invenção, o método compreende ainda uma etapa d) da aplicação de uma camada protetora acima da camada de revestimento termocrômico.

[00145] A camada de proteção pode ser feita de qualquer material, adequado para proteger o padrão subjacente contra impactos ambientais indesejados ou desgaste mecânico. Exemplos de materiais adequados são demãos, resinas, vernizes, silicones, polímeros, folhas de metal ou materiais à base de celulose.

[00146] A camada protetora pode ser aplicada acima da camada de revestimento termocrômico por qualquer método conhecido na técnica e adequado para o material da camada protetora. Os métodos adequados são, por exemplo, revestimento com faca de ar, revestimento eletrostático, prensa de tamanho de medida, revestimento de película, revestimento por spray, revestimento por extrusão, revestimento com haste de arame enrolado, revestimento por fenda, revestimento com tremonha deslizante, rotogravura, revestimento por cortina, revestimento de alta velocidade, laminação, impressão, colagem adesiva e similares.

[00147] De acordo com uma modalidade, a camada protetora é uma camada protetora removível.

[00148] De acordo com uma modalidade adicional da presente invenção, o substrato provido na etapa a) compreende uma camada de

revestimento termocrômico compreendendo pelo menos um corante leuco halocrômico no primeiro lado e no lado reverso do substrato e na etapa c) a composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido é aplicado no primeiro lado e no lado reverso na forma de um padrão pré-selecionado. A etapa c) pode ser realizada para cada lado separadamente ou pode ser realizado no primeiro lado e no lado reverso simultaneamente.

[00149] De acordo com uma modalidade da presente invenção, a etapa c) do método é realizada duas ou mais vezes usando uma composição de tratamento líquido diferente ou a mesma. Assim, diferentes padrões com diferentes propriedades podem ser criados.

#### O meio à prova de violação para impressão térmica

[00150] De acordo com um aspecto da presente invenção, é provido um meio à prova de violação para impressão térmica, obtido por um método compreendendo as seguintes etapas:

a) prover um substrato, em que o substrato compreende em pelo menos um lado uma camada de revestimento termocrômico que compreende pelo menos um corante leuco halocrômico,

b) prover uma composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido, e

c) aplicar a composição de tratamento líquido em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico na forma de um padrão pré-selecionado.

[00151] Os inventores verificaram surpreendentemente que, pelo método inventivo, um padrão colorido pode ser diretamente produzido em um meio para impressão térmica. Isso provê, por exemplo, a possibilidade de criar uma marca de segurança na forma de um padrão complexo na e/ou dentro da camada de revestimento termocrômico de um meio de impressão térmica. Uma impressão térmica do meio, no entanto, não é prejudicada. Assim, o meio à prova de violação de impressão térmica da presente invenção

ainda pode ser impresso com uma impressora térmica convencional. Se um fraudador tentar manipular uma impressão térmica feita em uma camada de revestimento termocrômico, por exemplo, apagando-a com uma solução alcalina, o padrão complexo também será removido. No entanto, reimprimir um padrão complexo tal como um guilhoché seria muito desafiador, se não impossível.

[00152] Além disso, foi verificado que pelo menos um corante leuco halocrômico pode ser desencadeado para diferentes contrastes aplicando diferentes composições de tratamento líquido ou usando diferentes configurações de aplicação. Esse padrão seria ainda mais difícil de restaurar ou falsificar.

[00153] Além disso, a presente invenção provê a possibilidade de equipar o meio de impressão térmica com funcionalidades adicionais adicionando componentes adicionais à composição de tratamento líquido. Por exemplo, a composição de tratamento líquido pode compreender um colorante adicional, que não é halocrômico e, portanto, permanece após a remoção da impressão térmica original. Também seria possível tornar o padrão detectável por UV adicionando um corante absorvente de UV ou IR à composição de tratamento líquido ou torná-lo legível por máquina adicionando partículas magnéticas ou eletricamente condutoras. Também seria possível combinar o colorante adicional com um corante absorvente de UV ou IR.

[00154] Verificou-se também que, no caso da camada de revestimento termocrômico compreender um composto alcalino ou alcalino-terroso salificável como carga, uma estrutura modificada na superfície pode ser criada sobre e/ou dentro da camada de revestimento termocrômico, que tem composição química e estrutura cristalina diferentes em comparação com o material original. O padrão formado pode diferir da camada de revestimento termocrômico não tratado em taticidade, rugosidade da superfície, brilho, absorção de luz, reflexão de radiação eletromagnética, fluorescência,

fosforescência, brancura e/ou brilho. Essas propriedades distinguíveis adicionais podem ser usadas para detectar o padrão visualmente, taticamente ou em condições alternativas, por exemplo, sob luz UV, luz infravermelha próxima ou difração de raios X usando um detector apropriado.

[00155] Uma outra vantagem é que o método da presente invenção provê a possibilidade de equipar um meio para impressão térmica com uma proteção multicamada contra a falsificação, combinando vários recursos de segurança em apenas uma etapa da produção. Por exemplo, um recurso impresso que é visualmente detectável, tal como um guilhoché impresso, pode ser combinado com um recurso oculto, que pode fazer parte do recurso impresso, do substrato e/ou da camada de revestimento termocrômico e que só pode ser detectado usando equipamentos especiais tal como um recurso detectável por UV e/ou infravermelho. O recurso oculto também pode ser um recurso forense detectável, tal como modificação específica da superfície sobre ou dentro da camada de revestimento termocrômico. Também é possível equipar o meio à prova de violação da invenção para impressão térmica com outros recursos de segurança, tais como recursos de variação óptica, gravação em relevo, marcas d'água, linhas ou hologramas.

[00156] O meio à prova de violação para impressão térmica de acordo com a presente invenção é adequado para uma ampla faixa de aplicações. O especialista irá seleccionar adequadamente o tipo de substrato para a aplicação desejada.

[00157] De acordo com uma modalidade, o meio à prova de violação para impressão térmica de acordo com a presente invenção é usado em aplicações de segurança, em elementos de segurança evidentes, em elementos de segurança encobertos, em proteção de marca, em prevenção de desvios, em micro caracteres, em microimagens, em aplicações decorativas, em aplicações artísticas, em aplicações visuais, em aplicações de embalagem, em aplicações de impressão, em aplicações de monitoramento ou em aplicações de seguir e

rastrear.

[00158] De acordo com uma modalidade, o meio de prova de violação é um produto de marca, um documento de segurança, um documento não seguro ou um produto decorativo, de preferência o produto é uma embalagem, um recipiente, um disco compacto (CD), um disco de vídeo digital (DVD), um disco blue ray, adesivo, rótulo, selo, etiqueta, cartaz, passaporte, carta de condução, cartão bancário, cartão de crédito, fiança, ingresso, selo, imposto carimbo, uma nota de banco, um certificado, uma etiqueta de autenticação de marca, um cartão de visita, um cartão de felicitações, um voucher, um banderol de imposto, um recibo no ponto de venda, uma plotagem, um fax, uma folha ou rolo de gravação contínua ou um papel de parede.

[00159] O escopo e o interesse da presente invenção serão melhor compreendidos com base nas figuras e exemplos a seguir, que se destinam a ilustrar certas modalidades da presente invenção e não são limitativos.

Descrição das figuras:

[00160] A Figura 1 mostra ampliações dos substratos fabricados de acordo com o Exemplo 1.

[00161] A Figura 2 mostra um meio à prova de violação para impressão térmica fabricado de acordo com o Exemplo 2, em que uma parte da impressão original foi removida por um líquido apagador.

[00162] A Figura 3 mostra uma ampliação da seção destacada na Figura 2 antes da aplicação da composição de tratamento líquido.

[00163] A Figura 4 mostra uma ampliação da seção destacada na Figura 2 após a aplicação da composição de tratamento líquido.

[00164] A Figura 5 mostra uma ampliação da seção destacada na Figura 2 após a aplicação do líquido apagador.

[00165] A Figura 6 mostra uma imagem infravermelha ampliada da seção destacada na Figura 2 após a aplicação do líquido apagador.

[00166] A Figura 7 mostra uma imagem infravermelha ampliada de um

meio à prova de violação para impressão térmica fabricado de acordo com o Exemplo 3, em que a impressão original foi removida por um líquido apagador.

[00167] A Figura 8 mostra dois meios à prova de violação para impressão térmica fabricados de acordo com o Exemplo 4, em que o logotipo esquerdo foi impresso com uma composição de tratamento líquido compreendendo um corante vermelho.

[00168] A Figura 9 mostra dois meios à prova de violação para impressão térmica fabricados de acordo com o Exemplo 4, em que o logotipo esquerdo foi impresso com uma composição de tratamento líquido compreendendo um corante vermelho e em que os logotipos foram parcialmente removidos por um líquido apagador.

#### Exemplos

[00169] A seguir, são descritos os métodos de medição implementados nos exemplos.

#### 1. Métodos e Materiais

##### Fotografias

[00170] As imagens das amostras preparadas foram gravadas com o detector de documentos PF-3000 (Ribao Technology, China).

##### Substratos

[00171] S1: Tíquete da Münchner Verkehrs- und Tarifverbund (MVV), comprado comercialmente na máquina de bilhetes de Munique, na Alemanha.

[00172] S2: Tíquete da Deutsche Bahn AG (DB), comprado comercialmente na máquina de bilhetes de Stuttgart, Alemanha.

[00173] S3: Tíquete da Schweizerische Bundesbahnen (SBB), comprado comercialmente na máquina de bilhetes de Oftringen, na Suíça. A camada de revestimento termocrômico do papel do bilhete inclui carbonato de cálcio como carga.

##### Composição de tratamento líquido

[00174] L1: 41% em peso de ácido fosfórico, 24% em peso de etanol e 35% em peso de água (% em peso são baseados no peso total da composição de tratamento líquido).

[00175] L2: 41% em peso de ácido fosfórico, 24% em peso de etanol, 34% em peso de água e 1% em peso de vermelho de amaranço (% em peso são baseados no peso total da composição de tratamento líquido).

[00176]

#### Líquido apagador

[00177] Solução de hidróxido de potássio (1,0 M).

## 2. Exemplos

[00178] Os tíquetes à prova de violação foram preparados aplicando a composição de tratamento líquido sobre os substratos mencionados acima, na forma de um padrão pré-selecionado (guilhoché ou logotipo “mosaiq”) com uma impressora a jato de tinta (Dimatix DMP 2800, Fujifilm Dimatix Inc., EUA) com diferentes tamanhos de gotículas entre 1 e 10 pl (pico litro) em espaçamentos das gotas variados entre 10 e 40  $\mu\text{m}$ .

#### Exemplo 1 - Padrão guiloché com diferentes intensidades de cor

[00179] Os padrões guilhoché foram impressos no substrato S1 com diferentes quantidades da composição de tratamento líquido L1, em que a quantidade foi controlada variando o tamanho das gotículas e o espaçamento das gotas:

Tabela 1: Condições de impressão e cor do padrão de guilhoché impresso.

Amostra	Tamanho das gotículas [pl]	Espaçamento das gotas [ $\mu\text{m}$ ]	Cor do padrão
1	10	30	Cor preta
2	1	30	Cor cinza
3	1	40	Cor cinza pálido

[00180] As ampliações dos diferentes padrões de guilochés impressos são mostradas na Figura 1. É claramente visível a partir da referida figura que pelo método da invenção um padrão colorido pode ser formado na camada de revestimento termocrômico de um substrato. Além disso, a intensidade da cor pode ser controlada ajustando o tamanho das gotículas e o espaçamento das



gotas.

#### Exemplo 2 - Apagando o padrão guilhoché

[00181] Um padrão guilhoché foi impresso no substrato S2 com um tamanho de gotícula de 1 pl e um espaçamento de gota de 30 µm usando a composição de tratamento líquido L1. Uma imagem do substrato impresso é mostrada na Figura 2, em que o padrão guilhoché é claramente visível no canto inferior direito.

[00182] Posteriormente, uma parte da impressão térmica original dentro do padrão guilhoché foi suavemente limpa com um pano umedecido com o líquido apagador. A referida área tratada é destacada na Figura 2 por um quadrado tracejado. Pode-se concluir da Figura 2 que o referido tratamento resultou em um apagamento quase completo da impressão térmica e do padrão guilhoché posteriormente adicionado.

[00183] A Figura 3 mostra uma ampliação da impressão térmica original do substrato S2 na seção destacada na Figura 2 pelo quadrado tracejado.

[00184] A Figura 4 mostra a mesma seção após a aplicação da composição de tratamento líquido. O padrão guilhoché é claramente visível. A Figura 5 mostra o mesmo local depois de ter sido tratado com o líquido apagador. Tanto a impressão térmica quanto o padrão de guilhoché formado pelo método inventivo foram quase completamente apagados. Uma imagem infravermelha da mesma região é mostrada na Figura 6.

[00185] Assim, o Exemplo 2 confirma que, pelo método da invenção, pode ser fabricado um meio à prova de violação.

#### Exemplo 3 - Apagamento do padrão de impressão térmica e guilhoché em substrato contendo carbonato de cálcio

[00186] Um padrão guilhoché foi impresso no substrato S3 com um tamanho de gotícula de 1 pl e um espaçamento de gota de 30 µm usando a composição de tratamento líquido L1.

[00187] Posteriormente, uma parte da impressão térmica original dentro do padrão guilhoché foi suavemente limpa com um pano umedecido com o líquido apagador. Uma imagem infravermelha ampliada da área tratada é mostrada na Figura 7. Pode-se concluir da referida figura que o tratamento resultou em um apagamento completo da impressão térmica e do padrão guilhoché adicionado posteriormente. Além disso, a aplicação da composição de tratamento líquido resultou no acúmulo de um sal de fosfato de cálcio insolúvel em água, que não pode ser removido.

[00188] Portanto, ao incluir uma carga alcalina ou alcalino-terrosa salificável no papel térmico, um recurso de segurança adicional pode ser criado.

Exemplo 4 - Apagando uma impressão térmica e um logotipo criado por uma composição de tratamento líquido contendo um corante

[00189] Um logotipo foi impresso no substrato S1 com um tamanho de gotícula de 10 pl e um espaçamento de gota de 30 µm usando a composição de tratamento líquido L1. Além disso, um logotipo foi impresso no substrato S1 nas mesmas condições usando a composição de tratamento líquido L2, que contém um corante vermelho.

[00190] As imagens dos substratos impressos são mostradas na Figura 8, em que o logotipo no lado direito foi impresso com a composição de tratamento líquido L1 e o logotipo no lado esquerdo foi impresso com a composição de tratamento líquido L2.

[00191] Posteriormente, uma parte da área impressa foi suavemente limpa com um pano umedecido com o líquido apagador. As referidas áreas tratadas são destacadas na Figura 9 por quadrados tracejados. Pode-se concluir da Figura 9 que o logotipo impresso com a composição de tratamento líquido L1 é quase completamente apagado (Figura 9, à direita), enquanto o logotipo impresso com a composição de tratamento líquido L2 permanece como uma impressão vermelha e, portanto, ainda é visível (ver a Figura 9, à

esquerda).

[00192] Portanto, ao incluir um corante no papel térmico, um recurso de segurança adicional pode ser criado.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de um meio à prova de violação para impressão térmica, o método caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) prover um substrato, em que o substrato compreende em pelo menos um lado uma camada de revestimento termocrômico que compreende pelo menos um corante leuco halocrômico,

b) prover uma composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido, e

c) aplicar a composição de tratamento líquido em pelo menos uma região da camada de revestimento termocrômico na forma de um padrão pré-selecionado.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato é selecionado do grupo que compreende papel, papelão, papelão para embalagem, plástico, celofane, têxtil, madeira, metal, vidro, placa de mica ou nitrocelulose, preferencialmente papel, papelão, papelão para embalagem ou plástico.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um corante leuco halocrômico é incolor.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que pelo menos um corante leuco halocrômico é selecionado do grupo que consiste em corantes de ftalida de arilmetano, corantes de quinona, corantes de triarilmetano, corantes de trifenilmetano, corantes de fluorano, corantes de fenotiazina, corantes de rodamina lactama, corantes espiropiranos e misturas dos mesmos.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a camada de revestimento termocrômico compreende pelo menos um corante leuco halocrômico em

uma quantidade de 1 a 60% em peso, de preferência de 5 a 55% em peso, mais preferencialmente de 10 a 50% em peso, ainda mais preferencialmente de 15 a 45% em peso, e mais preferencialmente de 20 a 40% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a camada de revestimento termocrômico compreende ainda um agente revelador de cor, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 80% em peso, preferencialmente de 10 a 75% em peso, mais preferencialmente de 20 a 70% em peso, ainda mais preferencialmente de 30 a 65% em peso, e mais preferencialmente de 40 a 60% em peso, com base no peso total da camada de revestimento termocrômico.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfâmico, ácido tartárico, ácido fítico, ácido bórico, ácido succínico, ácido subérico, ácido benzoico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebaico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido trímésico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, compostos organossulfurados ácidos, compostos organofosforados ácidos,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ , sendo pelo menos parcialmente neutralizado por um cátion correspondente selecionado entre  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , e misturas dos mesmos, de preferência o pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido subérico, ácido succínico, ácido sulfâmico, ácido tartárico e mistura dos mesmos, mais preferivelmente, o pelo menos um ácido é selecionado do grupo que consiste em ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfâmico, ácido tartárico

e misturas dos mesmos, e mais preferencialmente o pelo menos um ácido é ácido fosfórico.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de tratamento líquida compreende ainda um corante, um pigmento, um corante fluorescente, um corante fosforescente, um corante absorvente de ultravioleta, um corante absorvente de infravermelho próximo, um corante termocrômico, um corante halocrômico, íons metálicos, íons de metais de transição, lantanídeos, actinídeos, partículas magnéticas, pontos quânticos ou uma mistura dos mesmos, de preferência a composição de tratamento líquido compreende um corante e, mais preferencialmente, um corante solúvel em solvente.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de tratamento líquido compreende pelo menos um ácido em uma quantidade de 0,1 a 100% em peso, com base no peso total da composição de tratamento líquido, preferencialmente em uma quantidade de 1 a 80% em peso, mais preferencialmente em uma quantidade de 3 a 60% em peso, e mais preferencialmente em uma quantidade de 10 a 50% em peso.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o padrão pré-selecionado é uma camada contínua, um padrão, um padrão de elementos repetitivos e/ou uma(s) combinação(ões) repetitiva(s) de elementos, de preferência o padrão pré-selecionado é um guilhoché, um código de barras unidimensional, um código de barras bidimensional, um código de barras tridimensional, um código QR, um código de matriz de pontos, uma marca de segurança, um número, uma letra, um símbolo alfanumérico, um logotipo, uma imagem, uma forma, uma assinatura, um design ou uma combinação dos mesmos.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de tratamento líquido

é aplicada por revestimento por spray, impressão a jato de tinta, impressão offset, impressão flexográfica, serigrafia, plotagem, estampagem de contato, impressão por rotogravura, revestimento por rotação, revestimento por fenda, revestimento por cortina, revestimento de leito deslizante, prensa de película, prensa de película calibrada, revestimento de lâmina, revestimento de pincel, estampagem e/ou um lápis e, de preferência, por impressão a jato de tinta.

12. Meio à prova de violação para impressão térmica, caracterizado pelo fato de que é obtido por um método como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

[00193] 13. Meio à prova de violação de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o meio à prova de violação é um produto de marca, um documento de segurança, um documento não seguro ou um produto decorativo, de preferência o produto é uma embalagem, um recipiente, um disco compacto (CD), um disco de vídeo digital (DVD), um disco blue ray, um adesivo, um rótulo, um selo, uma etiqueta, um cartaz, um passaporte, uma carta de condução, um cartão bancário, um cartão de crédito, uma fiança, um bilhete, selo de postagem, carimbo de imposto, uma nota de banco, um certificado, uma etiqueta de autenticação de marca, um cartão de negócio, um cartão de felicitações, um voucher, um banderol de imposto, um recibo no ponto de venda, uma plotagem, um fax, uma folha ou rolo de gravação contínua ou um papel de parede.

14. Uso de um meio à prova de violação para impressão térmica como definido na reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que é em aplicações de segurança, em elementos de segurança evidentes, em elementos de segurança encobertos, em proteção de marca, em prevenção de desvios, em micro caracteres, em microimagens, em aplicações decorativas, em aplicações artísticas, em aplicações visuais, em aplicações de embalagem, em aplicações de impressão, em aplicações de monitoramento ou em aplicações de seguir e rastrear.

Figuras

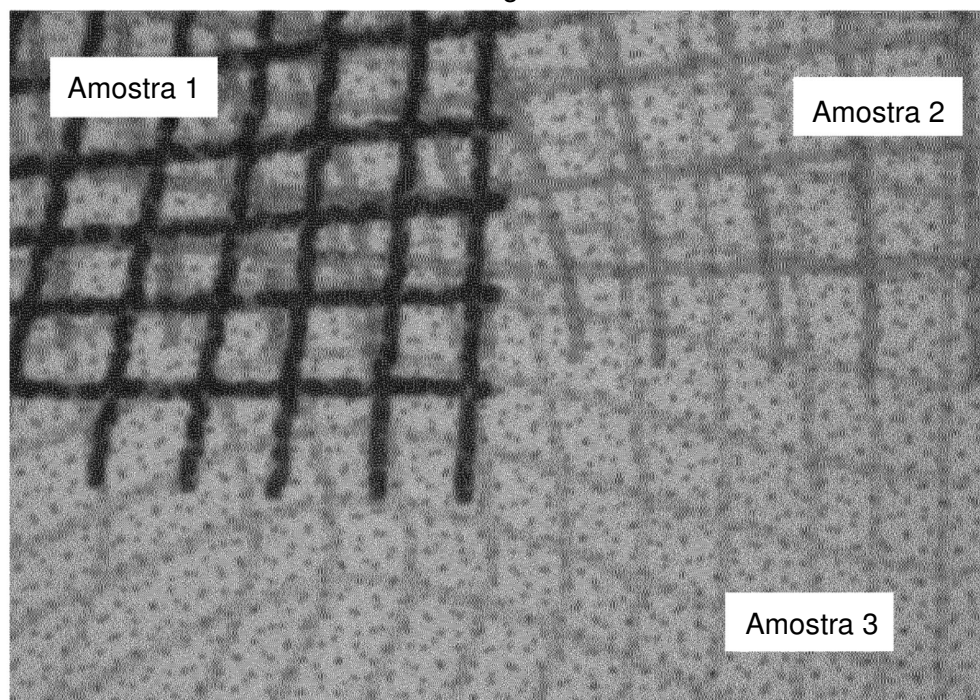


Fig. 1

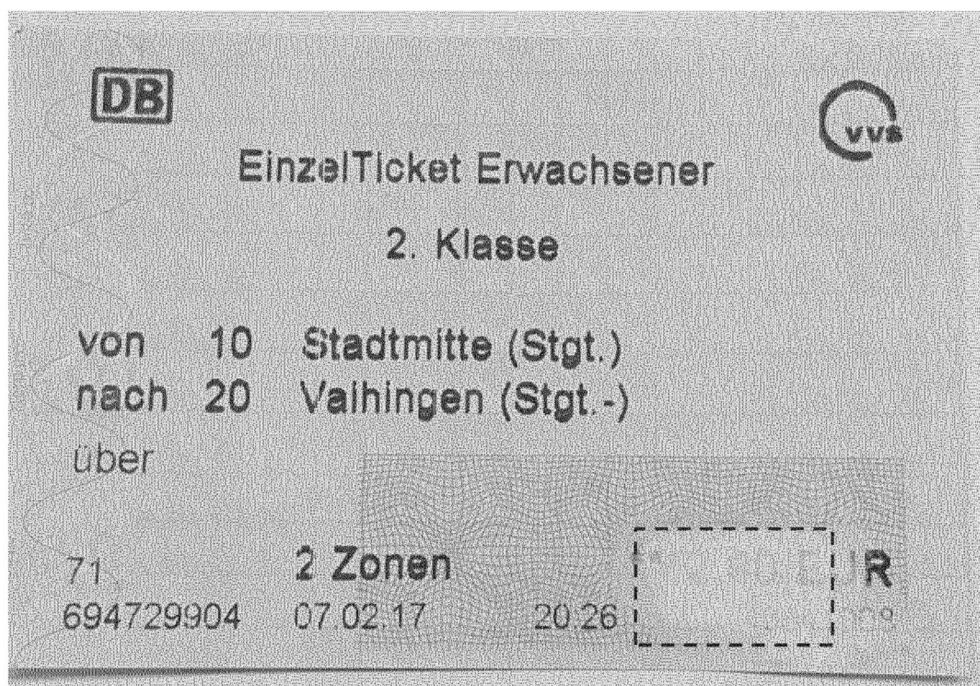


Fig. 2



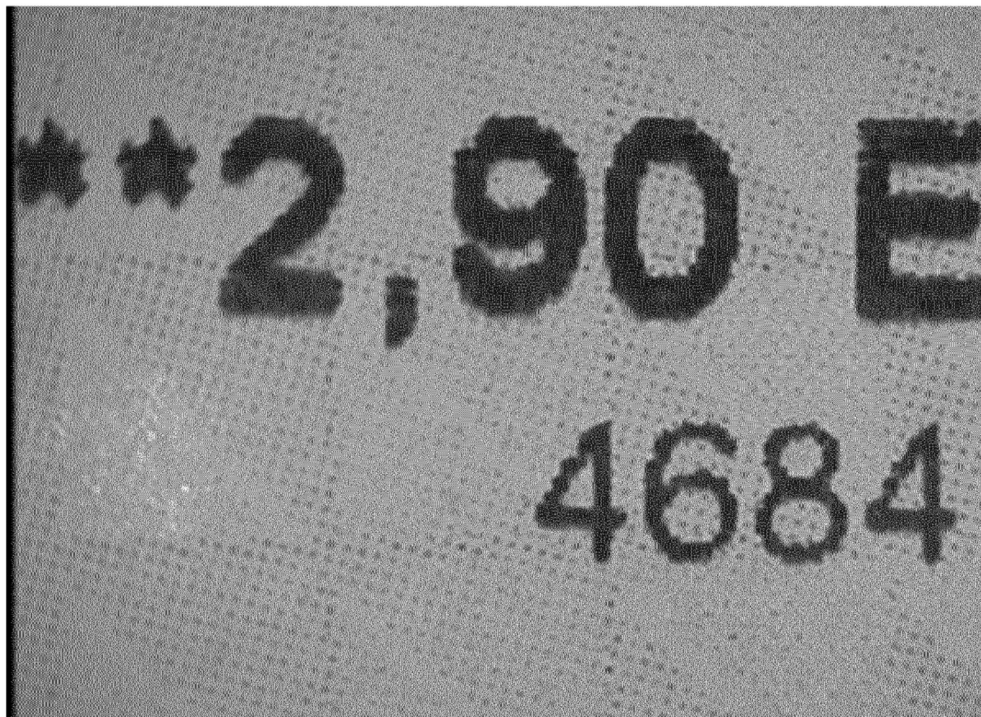


Fig. 3

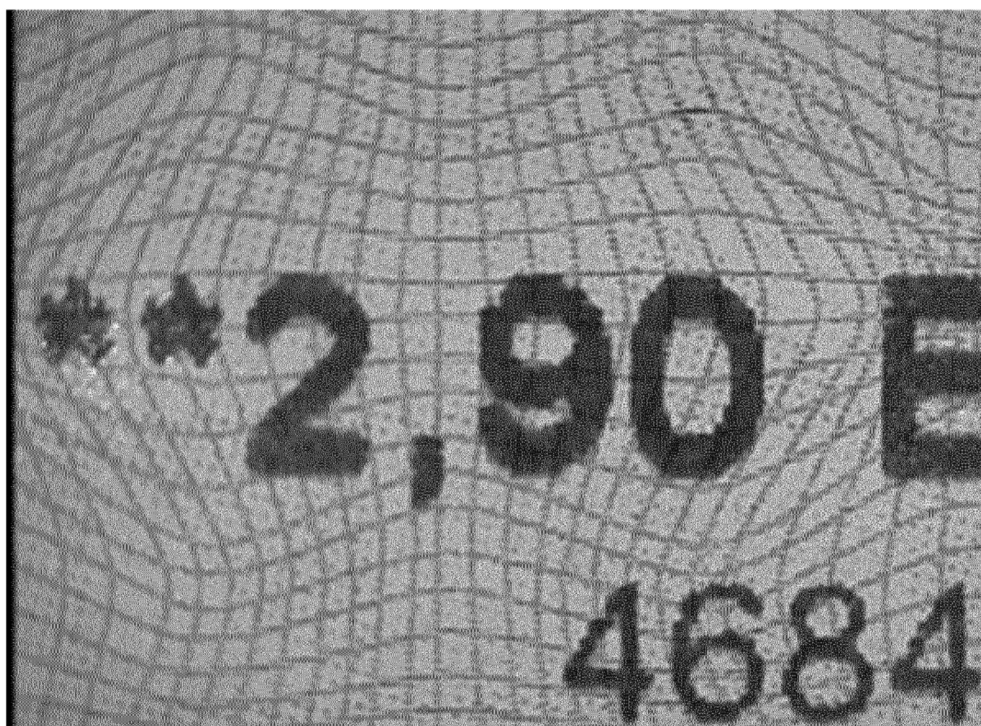


Fig. 4

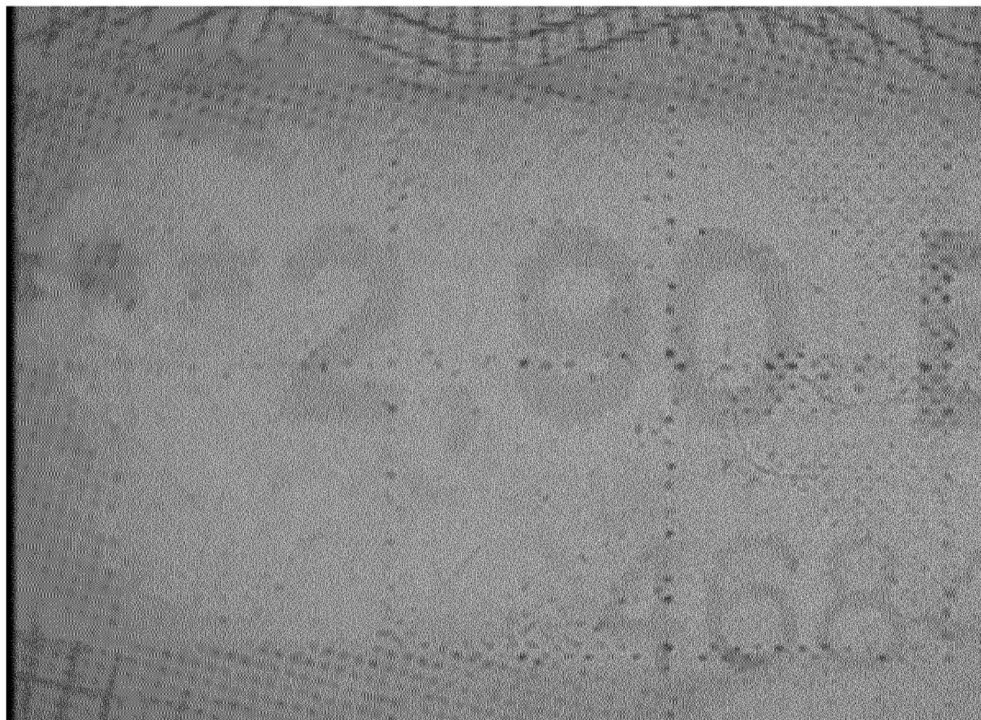


Fig. 5



Fig. 6

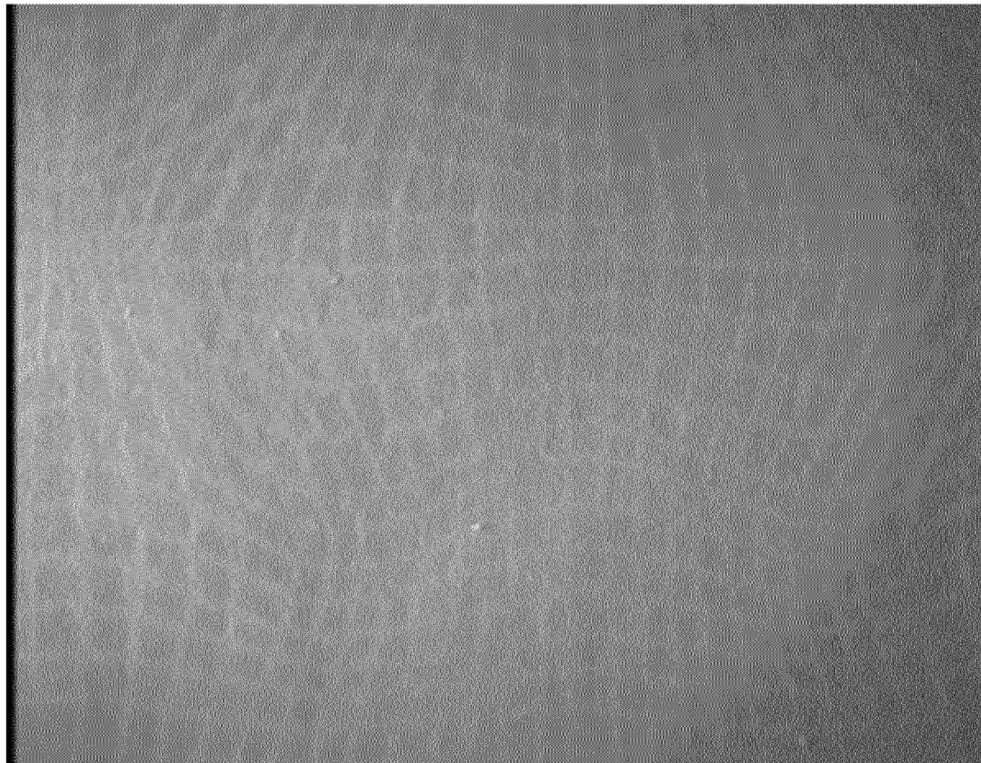


Fig. 7

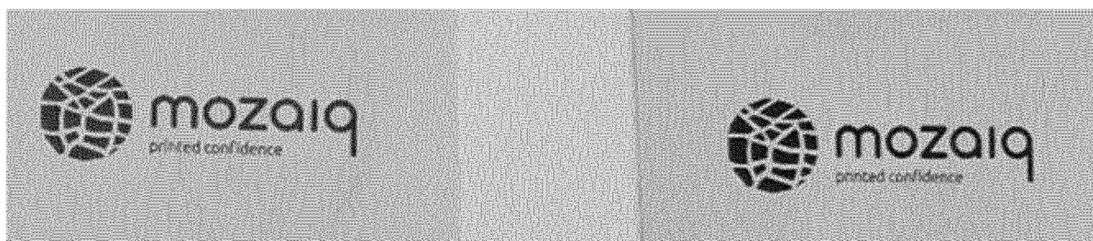


Fig. 8

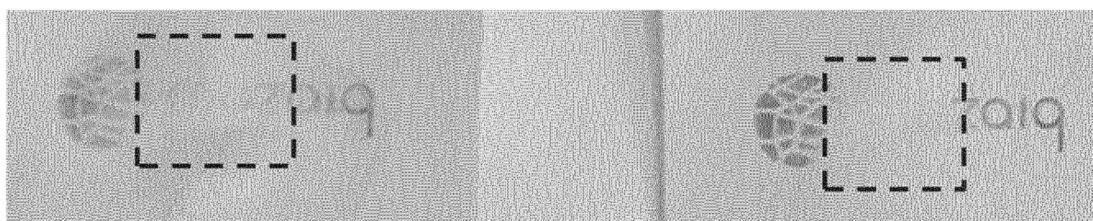


Fig. 9

RESUMO

MÉTODO PARA FABRICAÇÃO DE UM MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA, MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA, E, USO DE UM MEIO À PROVA DE VIOLAÇÃO PARA IMPRESSÃO TÉRMICA

A presente invenção refere-se ao método para fabricação de um meio à prova de violação para impressão térmica, em que uma composição de tratamento líquido compreendendo pelo menos um ácido 5 é depositada em um substrato que compreende uma camada de revestimento termocrômico que compreende pelo menos um corante leuco halocrômico.