

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 892**

51 Int. Cl.:

B41M 5/44 (2006.01)

C09D 7/65 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2016 E 16199820 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2022 EP 3175994**

54 Título: **Material de grabación termosensible**

30 Prioridad:

04.12.2015 US 201562263161 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.10.2022

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**EINSLA, BRIAN R.;
GINZBURG, VALERIY V.;
LI, LANFANG;
ROPER III, JOHN A.;
SMITH, REBECCA y
YANG, JIAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 923 892 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de grabación termosensible

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un material de grabación termosensible que comprende una capa de imprimación dispuesta sobre papel y una capa de grabación termosensible dispuesta sobre la capa de imprimación. Se sabe que el uso de imprimaciones para materiales de grabación termosensibles evita la absorción indeseada de tinta en el papel y proporciona aislamiento térmico al papel. Por consiguiente, el papel revestido genera imágenes más nítidas y brillantes y tiene mejor reflectividad que el papel no revestido. El documento EP2172517A1 divulga una partícula de composite que incluye: una primera partícula polimérica que tiene un diámetro de 100 nm a 3,5 μm que incluye un núcleo y una cubierta: incluyendo el núcleo, cuando está seco, al menos un hueco; y presentando el polímero de cubierta una temperatura de transición vítrea calculada ("Tg") mayor que 50 °C; y una segunda partícula polimérica dispuesta sobre la superficie de la primera partícula polimérica, teniendo la segunda partícula polimérica una temperatura mínima de formación de película mayor que 20 °C; donde la relación de diámetro de la primera partícula polimérica con respecto a diámetro de la segunda partícula polimérica es de 1 a 50; y donde la relación de peso de primera partícula polimérica con respecto a peso de segunda partícula polimérica es de 0,1 a 40.

15 El documento EP1270257A2 divulga un material de grabación termosensible que tiene un soporte, una capa de grabación termosensible que contiene un colorante leuco y un revelador de color, y una capa intermedia interpuesta entre ellos.

20 El documento US 6.531.183 divulga una composición de revestimiento que comprende un aglutinante y partículas huecas de pigmento para mejorar el brillo del papel. La composición de revestimiento puede comprender opcionalmente partículas de un segundo pigmento que pueden ser sólidas o "vacuoladas" y pueden tener un tamaño igual o diferente al de las primeras partículas.

25 El documento US 6.780.820 divulga una diversidad de imprimaciones que incluyen las que contienen pigmentos inorgánicos usados en los revestimientos de concentración volumétrica de pigmento por encima de la crítica, partículas finas orgánicas de hueco individual, o partículas de huecos múltiples.

30 El documento US 8.334.047 divulga el uso de una imprimación derivada de una composición que comprende un aglutinante y una distribución bimodal de pigmentos poliméricos huecos primero y segundo con núcleos hidrofílicos exentos de ácido y con diámetros medios volumétricos generalmente dentro del intervalo de 300 a 1.100 nm. Sería una ventaja en la técnica de la tecnología de composición de imprimaciones el descubrimiento de un material adecuado para su uso como imprimación que proporcione un equilibrio de resistencia del revestimiento de papel y densidad óptica del papel impreso revestido con la imprimación y una capa de grabación termosensible.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, una composición de revestimiento comprende una dispersión acuosa de un aglutinante y una primera y segunda partículas poliméricas de núcleo-cubierta que tienen núcleos de ácido neutralizado acuoso, en la que

- 35 a) las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro dentro del intervalo 1,0 μm a 1,8 μm ;
- b) las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,25 μm a 1,0 μm ;
- c) la relación numérica de segunda partícula polimérica de núcleo-cubierta con respecto a primera está dentro del intervalo de 2:1 a 20:1;
- 40 d) el diámetro de las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de un 15 a un 65 % del diámetro de las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta;
- e) la densidad aparente en seco de las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de 0,25 a 0,5 g/ml; y
- 45 f) la densidad aparente en seco de las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de 0,30 a 0,90 g/ml.

En un segundo aspecto, la presente invención es un material de grabación termosensible que comprende papel, una capa de imprimación dispuesta sobre el papel y una capa de grabación termosensible dispuesta sobre la capa de imprimación, en el que la capa de imprimación comprende un aglutinante y una distribución bimodal de primeras y segundas partículas poliméricas esféricas y huecas, en el que

- 50 a) las primeras partículas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,0 μm a 1,8 μm ;
- b) las segundas partículas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,25 a 1,0 μm ;

c) la relación numérica de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas con respecto a las primeras está dentro del intervalo de 2:1 a 20:1;

d) el diámetro de las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de un 15 a un 65 % del diámetro de las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta;

5 e) la densidad aparente en seco de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,25 a 0,5 g/ml; y

f) la densidad aparente en seco de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,30 a 0,90 g/ml.

10 La presente invención aborda una necesidad en la técnica de proporcionar una composición que sea útil como imprimación que muestre una resistencia mejorada y una densidad óptica mejorada para aplicaciones de material de grabación termosensible.

Descripción detallada del invento

En un primer aspecto, una composición de revestimiento comprende una dispersión acuosa de un aglutinante y una primera y segunda partículas poliméricas de núcleo-cubierta que tienen núcleos de ácido neutralizado acuoso, en la que

15 a) las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,0 μm a 1,8 μm ;

b) las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,25 μm a 1,0 μm ;

20 c) la relación numérica de segunda partícula polimérica de núcleo-cubierta con respecto a primera está dentro del intervalo de 2:1 a 20:1;

d) el diámetro de las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de un 15 a un 65 % del diámetro de las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta;

e) la densidad aparente en seco de las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de 0,25 a 0,5 g/ml; y

25 f) la densidad aparente en seco de las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de 0,30 a 0,90 g/ml.

El aglutinante es el componente formador de película de la composición de revestimiento y no está limitado en su alcance. Ejemplos de aglutinantes incluyen aglutinantes poliméricos tales como poliacrílicos, poli(acetatos de vinilo), (poli)vinil-acrílicos, (poli)estiren-acrílicos, (poli)estiren-butadieno, (poli)acetato de vinilo/etileno, (poli)vinil-acrílicos, poliuretanos, poliacrilamidas, poli(alcoholes vinílicos) y poliésteres. La fracción en peso de aglutinante para la composición de la presente invención está normalmente dentro del intervalo de 2 a 50, más preferentemente a 30 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

30 La composición comprende además partículas poliméricas de núcleo-cubierta primera y segunda que tienen núcleos ácidos neutralizados acuosos. Estas partículas se conocen como partículas esféricas huecas o polímeros opacos y se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica. (Véase, por ejemplo, el documento US 6.020.435).

Las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,0 μm , preferentemente de 1,2 μm , más preferentemente de 1,3 μm y lo más preferentemente de 1,4 μm a 1,8 μm , preferentemente a 1,7 μm y más preferentemente a 1,6 μm . Las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,25 μm , preferentemente de 0,3 μm , más preferentemente de 0,35 μm y lo más preferentemente de 0,4 μm a 1 μm , preferentemente de 0,8 μm , más preferentemente a 0,6 μm , y lo más preferentemente a 0,5 μm .

45 Los diámetros de partícula para a) las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta y b) para las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta con tamaños de partícula de 500 nm a 1 μm son, por definición, el diámetro que se mide por medio de microscopía óptica Leica utilizando una lente de inmersión de 100 aumentos con una apertura numérica de 1,63; cada lectura de diámetro se lleva a cabo mediante la lectura en pantalla de la distancia de borde a borde de la mayor distancia a través del centro de las partículas y se promedia sobre al menos 10 partículas.

Los diámetros de partícula para las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta con tamaños de partícula de 250 nm a menos de 500 nm son, por definición, el diámetro que se mide utilizando un analizador de tamaño de partícula BI90Plus.

50 Las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta se caracterizan además por una densidad aparente en seco dentro del intervalo de 0,25, preferentemente de 0,30, más preferentemente de 0,35 g/ml a 0,5, preferentemente a

0,45 y más preferentemente a 0,40 g/ml. Un ejemplo de un producto comercial adecuado para su uso como dispersión acuosa de primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta es ROPAQUE™ TH-2000 Opaque Polymer (una marca registrada de The Dow Chemical Company o sus afiliadas). La densidad aparente seca se mide de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento US 6.020.435, columna 16, renglones 10-67 a columna 17, renglones 1-7.

5 Las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta se caracterizan además por una densidad aparente en seco dentro del intervalo de 0,30, preferentemente de 0,40, más preferentemente de 0,50 y lo más preferentemente de 0,55 g/ml, a 0,90, preferentemente a 0,80, más preferentemente a 0,75, y lo más preferentemente a 0,65 g/ml. Un ejemplo de un producto comercial adecuado para su uso como dispersión acuosa de segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta es ROPAQUE™ ULTRA E Opaque Polymer.

10 La relación numérica de segunda partícula polimérica de núcleo-cubierta con respecto a primera está dentro del intervalo de 2:1, más preferentemente de 3:1, y lo más preferentemente de 4:1, a 20:1, preferentemente a 15:1. más preferentemente a 12:1; y lo más preferentemente a 10:1.

15 El diámetro de las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de 15, preferentemente de 20, más preferentemente de 25, lo más preferentemente de 27 por ciento, a 65, preferentemente a 40, más preferentemente a 33, y lo más preferentemente a 30 por ciento del diámetro de las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta. A modo de ejemplo, si las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro de 1,5 μm y las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta tienen un diámetro de 425 nm, el diámetro de las segundas partículas poliméricas de núcleo-cubierta es 0,425/1,5 o un 28,3 % del diámetro de las primeras partículas poliméricas de núcleo-cubierta.

20 La concentración volumétrica total de pigmento (PVC) de la concentración de primer y segundo polímero de núcleo-cubierta, cuando la composición se aplica en forma de película, está normalmente dentro del intervalo de un 50 a un 98 %, preferentemente a 95 %. Preferentemente, el valor de PVC de la película está por encima del valor crítico. Se ha descubierto que se pueden preparar imprimaciones con una concentración sorprendente con valores de PVC por encima del valor crítico.

25 La composición de la presente invención puede incluir otros pigmentos inorgánicos o poliméricos tales como carbonato cálcico, caolín calcinado, TiO_2 , ZnO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, BaSO_4 y SiO_2 , pero se pueden llevar a la práctica en ausencia de pigmentos auxiliares. La composición también puede incluir otros aditivos tales como antiespumantes, agentes de reticulación, agentes tensioactivos y materiales termofusibles, pero se puede llevar a la práctica en ausencia de aditivos auxiliares.

30 La composición de revestimiento de la presente invención resulta útil como imprimación (primera capa intermedia) para la capa de grabación termosensible dispuesta sobre papel. Por consiguiente, en un segundo aspecto, la presente invención es un material de grabación termosensible que comprende papel, una capa de imprimación dispuesta sobre el papel y una capa de grabación termosensible dispuesta sobre la capa de imprimación, en el que la capa de imprimación comprende un aglutinante y una primera y segunda partículas poliméricas esféricas huecas, en el que las primeras partículas poliméricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,0 μm , preferentemente de 1,2 μm , más preferentemente de 1,3 μm , y lo más preferentemente de 1,4 μm , a 1,8 μm , preferentemente a 1,7 μm , y más preferentemente a 1,6 μm ; en el que las segundas partículas poliméricas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,25, preferentemente de 0,3 μm , más preferentemente de 0,35 μm , y lo más preferentemente a 0,4 μm , a 1 μm , preferentemente a 0,8 μm , más preferentemente a 0,6 μm , y lo más preferentemente a 0,5 μm ; en el que la relación numérica de la segunda partícula polimérica esférica hueca con respecto a la primera está dentro del intervalo de 1:1, preferentemente de 2:1, más preferentemente de 3:1 y lo más preferentemente de 4:1, a 20:1, preferentemente a 15:1, y más preferentemente a 12:1; y en el que el diámetro de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 15, preferentemente de 20, más preferentemente de 25, lo más preferentemente de 27 por ciento, a 65, preferentemente a 40, más preferentemente a 33, y lo más preferentemente a 30 por ciento del diámetro de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas.

35 Las primeras partículas poliméricas esféricas huecas se caracterizan además por una densidad aparente en seco dentro del intervalo de 0,25, preferentemente de 0,30, más preferentemente de 0,35 g/ml a 0,5, preferentemente a 0,45 y más preferentemente a 0,40 g/ml. Las segundas partículas poliméricas esféricas huecas se caracterizan además por una densidad aparente en seco dentro del intervalo de 0,30, preferentemente de 0,40, más preferentemente de 0,50 y lo más preferentemente de 0,55 g/ml, a 0,90, preferentemente a 0,80, más preferentemente a 0,75 y lo más preferentemente a 0,65 g/ml.

40 La capa de imprimación se puede aplicar al papel por cualquiera de una diversidad de medios tales como un aplicador de rodillos, aplicador húmedo, dispositivo de revestimiento de cortina o métodos de chorro. La capa de imprimación se puede suavizar mediante cualquiera de una diversidad de métodos que incluyen una cuchilla, cuchilla neumática, varilla lisa, varilla ranurada o varilla de alambre enrollado. El peso final de revestimiento seco está normalmente dentro del intervalo de 1, más preferentemente de 2 g/m^2 , a 25, más preferentemente a 10 y lo más preferentemente a 6 g/m^2 .

Una capa de grabación termosensible, que normalmente comprende un tinte leuco (véase la patente de Estados Unidos 4.929.590), se aplica a continuación sobre la capa de imprimación, normalmente con un espesor dentro del

intervalo de 1 g/m² a 20 g/m², más preferentemente a 10 g/m². La capa de grabación termosensible también puede comprender una diversidad de otros aditivos que incluyen aglutinantes, materiales de relleno, agentes de reticulación, agentes tensioactivos y materiales termofusibles.

Ejemplos

5 Ejemplo 1 - Preparación de una formulación bimodal de pigmento hueco

Se añadió una suspensión de ROPAQUE™ TH-2000 Opaque Polymer (1,5 µm de diámetro, 151,8 g, 31,9 g de peso seco, densidad aparente seca 0,36 g/ml, fracción de huecos de un 65 %) a un recipiente con agitación, seguido de la adición de una suspensión de ROPAQUE ULTRA E Opaque Polymer (0,4 µm de diámetro, 3,07 g, 0,95 g de peso seco, densidad aparente seca 0,58 g/ml, fracción de huecos de un 45 %), seguido de la adición de RHOPLEX™ P-308 Styren-Acrylic Binder (30,47 g, 15,16 g de peso seco, un 13,5 % de fracción volumétrica), a continuación poli(alcohol vinílico) (13,45 g, 1,95 g de peso seco, un 1,5 % de fracción volumétrica) y a continuación agua (1,2 g) para formar una suspensión acuosa con un contenido de sólidos de un 25,0 % en peso. El valor de PVC del revestimiento seco preparado a partir de la formulación fue de un 85 % (con TH-2000 que representa un 83,4 % y ULTRA E que representa un 1,6 %) y la relación numérica de TH2000 con respecto a ULTRA E fue ~1:1.

10

15

El número de partículas por gramo de pigmento seco se evalúa calculando primero el volumen (V) de una partícula individual y a continuación convirtiendo el volumen a masa utilizando la densidad aparente seca conocida (d) de las partículas de pigmento para obtener la masa de la partícula individual:

$$V = 4/3\pi r^3$$

$$m = V \times d$$

20

El número de partículas por gramo es simplemente 1/m. Usando este enfoque, la relación numérica de ULTRA E y TH-2000 se calculó de la siguiente manera:

$$5,15 \times 10^{13} \text{ partículas/g de ULTRA E} \times 0,95 \text{ g de ULTRA E} = 4,9 \times 10^{13} \text{ partículas de ULTRA E}$$

$$1,57 \times 10^{12} \text{ partículas/g de TH-2000} \times 31,9 \text{ g de TH-2000} = 5,0 \times 10^{13} \text{ partículas de TH-2000}$$

ULTRA E: TH-2000 ~ 1:1

25

Se preparó una serie de formulaciones variando las cantidades de pigmento como se muestra en la Tabla 1. Para los Ejemplos 2-11 y C2, el valor total de PVC del revestimiento seco fue de un 87,5 % y el aglutinante y el poli(alcohol vinílico) quedaron igual representando un 12,5 % restante. Las adiciones de agua se ajustaron para mantener un contenido de sólidos de ~ 25 %. La fracción ULTRA E # hace referencia a la fracción numérica de ULTRA E con respecto a TH-2000. La fracción volumétrica hace referencia a la fracción volumétrica de ULTRA E con respecto a TH-2000. C1-C3 hacen referencia a los ejemplos comparativos 1-3.

30

Tabla 1 - Fracción numérica y fracción volumétrica de ULTRA E con respecto a TH-2000

Ej. Nº.	Fracción ULTRA E Nº.	Proporción de ULTRA E con respecto a TH-2000	Fracción volumétrica
C1	0	0:1	0
1	0,5	1:1	0,02
2	0,67	2:1	0,04
3	0,75	3:1	0,05
4	0,8	4:1	0,07
5	0,83	5:1	0,09
6	0,86	6:1	0,10
7	0,88	7:1	0,12
8	0,89	8:1	0,13
9	0,9	9:1	0,15
10	0,91	10:1	0,16
11	0,99	100:1	0,65
C2	0,999	1000:1	0,95
C3	1	-	1

Las formulaciones se usaron para formar imprimaciones como se describe en la siguiente sección.

Preparación de una imprimación

5 Las muestras se revistieron sobre papel de la siguiente manera: una hoja de papel de 9" x 12" (22,9 x 30,5 cm) (peso 72 g/m²) se colocó en una máquina de extracción y se fijó con un clip en la parte superior. Se aplicó una tira de cinta adhesiva a lo largo de la parte superior del papel a revestir para evitar que el revestimiento aplicado posteriormente se filtrara a través del papel. Se colocó una varilla de alambre enrollado sobre la parte superior del papel por encima de la cinta, y se colocó una gota de revestimiento en el papel sobre la cinta usando una pipeta. La varilla se movió hacia abajo en el papel para revestir el papel de manera uniforme y formar una capa de imprimación (peso ~4 a 10 4,5 g/m²). Las hojas revestidas se colocaron sobre una pieza de cartón y se secaron durante 1 min a 80 °C, a continuación se retiraron del horno y se dejaron en equilibrio durante 2 h en una sala a temperatura y humedad controladas (CTR) de 22 °C y un 50 % de humedad relativa.

Mediciones de fuerza de revestimiento

15 Se midió la fuerza de revestimiento con un dispositivo de ensayo de capacidad de impresión IGT de acuerdo con ASTM T-499 su-64. Los resultados del ensayo se presentan en términos de viscosidad-velocidad-producto (IGT-VVP), que es una medida de la fuerza de revestimiento. La Tabla 2 muestra la relación entre la fracción numérica de polímeros opacos pequeños (ULTRA E) y la fuerza de revestimiento, según lo manifestado por IGT-VVP

Tabla 2 - IGT-VVP en función de la fracción numérica ULTRA E

Ej. Nº.	Fracción ULTRA E Nº.	Proporción de ULTRA E con respecto a TH-2000	IGT-VVP
C1	0	0:1	7
1	0,5	1:1	11
2	0,67	2:1	16
3	0,75	3:1	17
4	0,80	4:1	36
5	0,83	5:1	28
6	0,86	6:1	36
7	0,88	7:1	36
8	0,89	8:1	38
9	0,90	9:1	40
10	0,91	10:1	40
11	0,99	100:1	11
C2	0,999	1000:1	8
C3	1	-	8

20 Los resultados demuestran que la formulación bimodal mejora la fuerza de revestimiento, y la mayor mejora tiene lugar en el intervalo de fracción numérica ULTRA E de 0,80 a 0,95.

Preparación de la capa de impresión térmica

25 Las muestras de papel revestido se revistieron con ~3,5 g/m² de material de formación de imágenes térmicas que contenía un colorante leuco y un revelador que utiliza sustancialmente el procedimiento utilizado para preparar la capa de imprimación.

Mediciones de densidad óptica

30 Los papeles revestidos se imprimieron de acuerdo con la norma ASTM F1405-98 (2013); Se usó un Atlantek Paper Tester Model 200. Las condiciones de impresión utilizando una impresora térmica Atlantek fueron las siguientes: patrón de damero a un 50 %, duración del pulso de puntos de secuencia de hasta 0,8 ms, Tciclo = 5,000 ms. La resistencia del cabezal de impresión fue de 629 ohmios con una tensión aplicada de 21,5 V. La densidad óptica del papel térmico impreso del papel revestido se midió a 0,4 mJ/punto utilizando un espectrodensitómetro portátil X-Rite 428.

La Tabla 3 ilustra el efecto de la fracción numérica de polímeros opacos pequeños (ULTRA E) con respecto a densidad óptica de impresión de diámetro externo.

Tabla 3 – Densidad óptica de impresión en función de la fracción numérica ULTRA E

Ej. Nº.	Fracción ULTRA E Nº.	Proporción de ULTRA E con respecto a TH-2000	Diámetro externo
C1	0	0	1,01
1	0,50	1:1	1,03
2	0,67	2:1	1,20
5	0,83	5:1	1,07
10	0,91	10:1	1,10
11	0,99	100:1	1,01
C3	1	-	0,93

- 5 Los datos muestran que se puede lograr un equilibrio entre fuerza de IGT-WP y densidad óptica ajustando la fracción ULTRA E a un intervalo de aproximadamente 0,67 a aproximadamente 0,91.

Preparación de perlas de poliestireno no huecas

- 10 Se prepararon tres lotes de dispersiones acuosas de perlas de poliestireno no huecas con diferentes diámetros para demostrar el efecto de las proporciones de tamaño de partícula sobre la fuerza de revestimiento como se muestra a continuación.

Preparación de perlas de poliestireno de 200 nm (PS1)

- 15 Se introdujo agua DI (1535 g) en un matraz de fondo redondo de 4 bocas equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo y se calentó a 92 °C. A este matraz se añadió persulfato de amonio (4 g en 90 g de agua) y un látex seminal (104,5 g, 41 % de sólidos, 60 nm). Se añadió una emulsión monomérica que contenía agua DI (815 g), sulfonato de dodecibenceno sódico (25,5 g, 22,5 % de sólidos), estireno (1256 g) y ácido metacrílico (38,87 g) durante 120 min. Una disolución de persulfato de amonio (2 g en 120 g de agua) coincidió con la alimentación de la emulsión monomérica. Durante el transcurso de la reacción, la temperatura se mantuvo en 88 °C. Tras completar las alimentaciones, se añadió una cantidad adicional de disolución de persulfato de amonio (0,5 g en 30 g de agua) durante 15 min. A continuación, la reacción se enfrió a 75 °C y se introdujo una disolución de sulfato ferroso (32,4 g, 0,15 % activo). Los monómeros residuales se redujeron alimentando una disolución de *t*-butilhidroperóxido (0,80 g en 25 g de agua) y ácido isoascórbico (1,10 g en 25 g de agua). La dispersión resultante tuvo un contenido de sólidos de un 32,4 % y un tamaño de partícula de 187 nm.

Preparación de perlas de poliestireno de 300 nm (PS2)

- 25 Las perlas de 300 nm se prepararon sustancialmente como se describe en la preparación de perlas de 200 nm exceptuando el látex seminal (105,4 g, 45 % de sólidos, 100 nm). La dispersión resultante tuvo un contenido de sólidos de un 31,8 % y un tamaño de partícula de 286 nm.

Preparación de perlas de poliestireno de 400 nm (PS3)

- 30 Las perlas de 400 nm se prepararon sustancialmente como se describe en la preparación de perlas de 200 nm exceptuando el látex seminal (133,7 g, 32 % de sólidos, 143 nm). La dispersión resultante tuvo un contenido de sólidos de un 31,7 % y un tamaño de partícula de 407 nm.

Efectos de la relación de tamaño de partícula

- 35 Se encontró que las proporciones de tamaño de partícula tienen un efecto notable en la fuerza de revestimiento, que se puede medir utilizando esferas huecas o no huecas. La Tabla 3 muestra el efecto del diámetro de partícula de las segundas partículas poliméricas (más pequeñas) sobre IGT-VVP. En cada uno de estos experimentos, las primeras partículas poliméricas (más grandes) fueron de 1,5 µm, el valor de PVC fue de un 87,5 % y la fracción numérica de partículas pequeñas fue de 0,91. El nombre hace referencia al nombre de la dispersión de partículas poliméricas pequeñas; OP-96 hace referencia a ROPAQUE™ OP-96 Opaque Polymer; AF-1055 hace referencia a ROPAQUE™ AF-1055 Opaque Polymer (una marca comercial de The Dow Chemical Company o sus filiales). Estireno 1, 2 y 3 y todas perlas esféricas no huecas se prepararon como se ha descrito con anterioridad. La relación hace referencia a la relación entre diámetro de partícula pequeña y diámetro de partícula grande.
- 40

Tabla 4 - El efecto de la relación de tamaño de partícula sobre la fuerza de revestimiento

Diámetro de partícula pequeña (μm)	Nombre	Relación	IGT-VVP
1	AF-1055	0,67	8
0,5	OP-96	0,33	32
0,42	ULTRA E	0,28	36
0,41	PS1	0,27	29
0,29	PS2	0,19	15
0,19	PS3	0,13	12

Los resultados demuestran que los revestimientos más fuertes se forman con proporciones de partícula pequeña a grande de alrededor de 0,28.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un material de grabación termosensible que comprende papel, una capa de imprimación dispuesta sobre el papel y una capa de grabación termosensible dispuesta sobre la capa de imprimación, en el que la capa de imprimación comprende un aglutinante y partículas poliméricas esféricas huecas primera y segunda, en el que:
- 5 a) las primeras partículas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,0 μm a 1,8 μm ;
- b) las segundas partículas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,25 a 1 μm ;
- c) la relación numérica de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas con respecto a las primeras está dentro del intervalo de 2:1 a 20:1;
- 10 d) el diámetro de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de un 15 a un 65 por ciento del diámetro de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas;
- e) la densidad aparente en seco de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,25 a 0,5 g/ml; y
- f) la densidad aparente en seco de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,30 a 0,90 g/ml.
- 15 2.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 1, en el que las primeras partículas poliméricas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,2 μm a 1,8 μm ; y las segundas partículas poliméricas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,3 μm a 0,8 μm ; en el que la relación numérica de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas con respecto a las primeras está dentro del intervalo de 2:1 a 15:1; en el que el diámetro de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de un 20 a un 40 % del diámetro de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas.
- 20 3.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 2, en el que las primeras partículas poliméricas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,3 μm a 1,7 μm ; y las segundas partículas poliméricas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,35 μm a 0,6 μm ; en el que la relación numérica de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas con respecto a las primeras está dentro del intervalo de 3:1 a 12:1; en el que el diámetro de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de un 25 a un 33 % del diámetro de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas.
- 25 4.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 3, en el que las segundas partículas poliméricas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,4 μm a 0,5 μm ; en el que la relación numérica de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas con respecto a las primeras está dentro del intervalo de 4:1 a 10:1; en el que el diámetro de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de un 27 a un 30 % del diámetro de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas; y en el que las primeras partículas poliméricas esféricas huecas tienen un diámetro dentro del intervalo de 1,4 μm a 1,6 μm .
- 30 5.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 2, en el que la densidad aparente en seco de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,30 a 0,45 g/ml; y la densidad aparente seca de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,40 a 0,80 g/ml.
- 35 6.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 3, en el que la densidad aparente en seco de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,35 a 0,40 g/ml; y la densidad aparente en seco de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,50 a 0,75 g/ml.
- 40 7.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 4, en el que la densidad aparente en seco de las primeras partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,35 a 0,40 g/ml; y la densidad aparente en seco de las segundas partículas poliméricas esféricas huecas está dentro del intervalo de 0,55 a 0,65 g/ml.
- 8.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 1, en el que el peso de revestimiento seco de la capa de imprimación está dentro del intervalo de 1 a 25 g/m², y el espesor de la capa de grabación está dentro del intervalo de 1 g/m² a 20 g/m².
- 45 9.- El material de grabación termosensible de la reivindicación 1, en el que el peso de revestimiento seco de la capa de imprimación está dentro del intervalo de 2 a 6 g/m², y el espesor de la capa de grabación está dentro del intervalo de 1 g/m² a 10 g/m².