



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 621**

51 Int. Cl.:
B41M 5/42 (2006.01)
B41M 5/44 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04764765 .6**
86 Fecha de presentación : **02.09.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1663662**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Composición no acuosa y material de registro termosensible.**

30 Prioridad: **06.09.2003 DE 103 41 168**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

73 Titular/es: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg GmbH**
Husumer Strasse 12
24941 Flensburg, DE

72 Inventor/es: **Wagner, Wolfgang y**
Curcic, Nebojsa

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 304 621 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

Composición no acuosa y material de registro termosensible.

5 La invención se refiere a un material de registro termosensible de acuerdo con la presente reivindicación 1 con un sustrato, en el que de un lado se previó una capa de registro termosensible que presenta como mínimo un precursor del colorante y como mínimo un receptor de color, las que reaccionan entre sí bajo la acción del calor formando un color. La capa de registro está cubierta con una capa de protección sobre la base de (met)acrilatos impresa y reticulada bajo la acción de radiación energética. En la misma medida la invención se refiere al uso del material de registro
10 termosensible propuesto, en forma de etiqueta, así como a una composición, que puede imprimirse sobre una capa de registro termosensible para la conformación de una capa de protección.

Un material de registro de este tipo puede encontrarse en las formas de realización del documento EP 0 832 757 B1, donde la capa de registro de un material de registro termosensible reversible de preferencia está cargada
15 con una capa cubridora que comprende además de fotoiniciadores y cera, como componente principal un material polimérico que puede templarse mediante radiación con electrones o UV. Allí se revelan como posibles materiales una cantidad de compuestos orgánicos no saturados, entre otros también acrilatos, como pentaacrilato de dipentaeritrol, sin considerar su aptitud real. A modo de ejemplo se cita la aplicación mediante impresión por offset sobre la capa de registro ya conformada. En este documento no se evidencia una realización para este método de aplicación revelado sólo al margen y no relacionado con las demás realizaciones del documento, como tampoco un precepto que pueda utilizarse en procesamientos ulteriores respecto de la composición cuantitativa de la capa de protección. Este, en ciertas circunstancias, también puede presentar compuestos siliconados, pero donde no se propone la conformación de la capa de protección como capa antiadhesiva como tampoco la aplicación de una capa antiadhesiva separada en la superficie de la capa de protección.

25 Del estado de la técnica se conoce, además, del documento WO 99/42298 A1, el uso de un material de registro termosensible con un soporte de capa, una capa de registro termosensible aplicada del lado anterior y una capa de protección templada mediante radiación actínica y libre de componentes que contienen siliconas, que cubre la capa de registro. Del lado posterior el soporte de capa allí propuesto, porta una capa autoadhesiva. En caso de enrollar el conocido material de registro termosensible, la capa autoadherente y la capa de protección templada se contactan directamente. La capa de protección templada del conocido material de registro termosensible impide una adhesión de los distintos estratos dentro del rodillo, sin que deba usarse un papel antiadherente. De manera simultánea, la
30 capa de protección del material de registro termosensible utilizada desde hace años, puede imprimirse de manera óptima mediante el sistema offset. En este documento no existe indicio alguno de los procedimientos utilizados para la aplicación de la capa de protección.

De acuerdo con una propuesta del documento WO 93/25393 A1, se aplicó sobre la capa de registro de un material de registro termosensible una capa de imprimación de protección UV, eventualmente mediante impresión flexográfica, y se secó en forma convencional mediante suministro de calor. Después de esta primera capa de imprimación se continúa con otro recubrimiento que se reticuló mediante radiación. Puede haberse aplicado una capa de impresión opcionalmente debajo de la capa de imprimación o del recubrimiento adicional. Pero en ningún lado del documento se indica una aplicación del recubrimiento adicional realizado sobre la capa de imprimación en el transcurso de un proceso de impresión.

45 En el documento EP 0 339 670 A2, se indica una propuesta para un material de registro termosensible, sobre cuya capa de registro se conformaron una capa intermedia que contiene una resina soluble en agua o dispersable en agua como componente principal y sobre esta, una capa de protección. La capa de protección contiene una resina templable con radiación de electrones y un macromonomero con una cadena molecular, cuyo componente principal es organopolisiloxano y la que en uno de sus extremos incluye un grupo funcional polimerizable. El material de registro termosensible que se conoce de aquel documento, que en su lado posterior además puede presentar una capa autoadhesiva, debe evidenciar una mejor estabilidad a impresiones digitales y solventes, de modo de poder evitar una reducción de la densidad de registro o un grisado de fondo de las imágenes de impresión ya reveladas sin observar la
50 capa de protección, al exponer la capa de registro a impresiones digitales y solventes. Mientras que la capa intermedia se extiende en forma convencional según la revelación, y también se seca o bien se temple por radiación de modo convencional, no puede deducirse indicación alguna del escrito respecto de la aplicación mediante un proceso de impresión de la capa de protección.

Finalmente, del documento EP 0 747 871 A2, se conoce una etiqueta con una capa de registro aplicada del lado anterior que a elección es termosensible o sensible a la impresión, una capa base que la recubre y un material antiadherente aplicado sobre la capa base, el que contiene polímeros sobre la base de silicones y sobre la base de acrilatos. De acuerdo con el objetivo esta etiqueta no requiere un papel antiadherente separado que recubre la capa autoadherente aplicada del lado posterior, para poder enrollarse en el rodillo. Mientras que la capa de registro puede estar impresa, en el documento no existe indicio alguno que la aplicación de la capa base, así como del material antiadherente, puede realizarse en un proceso de impresión. Tampoco se indica una composición completa para su procesamiento posterior,
65 de las distintas capas con todos sus componentes especiales.

Debido a los reiterados nuevos usos de materiales de registro termosensibles, junto con su conformación en clases que se especializan progresivamente, aumenta en forma simultánea la cantidad de diferentes capas de protección,

que deben aplicarse en cada caso sobre las capas de registro de estos materiales de registro termosensibles. En la técnica de procedimientos ello significa que deben tenerse en cuenta una cantidad en continuo aumento de diferentes composiciones para la preparación de capas de protección dentro del proceso de producción, las que en ocasiones no pueden almacenarse por períodos más prolongados y por lo tanto al cabo de poco tiempo se tornan inservibles. Pero las diferentes clases en especial implican tiempos prolongados de preparación en los dispositivos de recubrimiento y otros, debido a los complejos procesos de enjuague de las unidades de procesamiento y de los cabezales de recubrimiento, lo que se reduce en una significativa reducción de la flexibilidad y rentabilidad del proceso de producción. Además los complejos procesos de enjuague constituyen una carga ambiental debido a las aguas servidas que deben desecharse.

De los documentos mencionados hasta este punto puede deducirse que sobre un sustrato realizado previamente se aplica la capa de registro termosensible mediante dispositivos convencionales para recubrimiento o en un caso incluso mediante un sistema de impresión. Para las capas de protección posteriores a las capas de registro es habitual el uso de dispositivos de recubrimiento convencionales, como lo son cuchillas extendedoras, racles rotativos, de revestimiento y de rociado -en tanto se hayan revelado-, pero también en este caso en ocasiones no se excluye la aplicación por impresión. En este sentido, también en el documento DE 201 17 479 U1, se revela una capa de protección de material templable por radicación UV con acrilatos o bien ésteres de ácido acrílico que, además, de preferencia, incluye agentes de relleno transparentes. Las composiciones acuosas para la conformación de colores de impresión además se conocen de los documentos WO 02/081 576 A1 y EP 0 209 684 B1. Del documento WO 85/04842 A1, se conoce un medio de registro con un material de forma plana como cuerpo base, que porta al menos de un lado una capa de registro termosensible que está recubierta con un esmalte acrílico polimerizado templable mediante radiación UV. Como cuerpos base se reivindican láminas sintéticas y se revelan adicionalmente papeles sintéticos. Pero en estos documentos no se propone la combinación de capas de protección que contienen siliconas con aquellas sin silicones en cualquier orden, en especial para la conformación de capas separadoras.

Además de la gran flexibilidad ya mencionada constituye una ventaja adicional de la aplicación mediante la técnica de impresión de una capa de protección sobre una capa de registro termosensible, que la capa de protección se produce en el primer paso y/o en el segundo paso de impresión de una impresora flexográfica. En los siguientes pasos de impresión de la impresora flexográfica utilizada de ese modo, el material de registro termosensible puede terminar de imprimirse y confeccionarse inline con diferentes colores.

Pero los materiales de registro termosensibles y provistos de una capa de protección también impresa que se conocen actualmente del estado de la técnica no son siempre convincentes respecto de su impresión. Los pigmentos con frecuencia abrasivos empleados en la impresión para la representación de textos o imágenes constituyen un riesgo para las cabezas termoimpresoras y pueden constituirse en objeto de costosos reclamos de garantía en caso de destrucción de las cabezas termoimpresoras a causa de material de registro demasiado abrasivo. Los pigmentos fluorescentes pueden ser destruidos por el calor emitido por las cabezas termoimpresoras, de modo que es posible usarlos en todos los casos como símbolos de autenticación de seguridad sobre materiales de registro termosensibles. También se observaron reiteradas veces efectos de despegado de imágenes de impresión aplicadas, justamente en material de registro termosensible utilizado en forma de etiquetas autoadhesivas.

Los colores de impresión utilizados habitualmente para la conformación de una capa de protección se basan en ligantes insaturados olefinicamente que pueden polimerizarse radicalmente, como ser: oligómeros, prepolímeros o polímeros, como polímeros de (met)acrilo (met)acrilfuncionales, (met)acrilatos de resina epoxi, (met)acrilatos de poliésteres, (met)acrilatos de poliéteres, (met)acrilatos de uretano, amino (met)acrilatos, poliésteres insaturados, poliuretanos insaturados, (met)acrilatos de siliconas y combinaciones de los mismos. La desventaja de estas composiciones es que contienen monómeros insaturados, por ejemplo monómeros de vinilo o alilo, que son dudosos desde el punto de vista ambiental y de la salud. Los ejemplos de tales monómeros son: viniltolueno, estireno y derivado de estireno.

Por lo general el uso de diluyentes reactivos durante el templado puede generar problemas de salud debido a la evaporación de los compuestos monómeros. En especial al utilizar diluyentes reactivos en las capas de registro termosensibles de las capas de protección a aplicar, pueden además presentarse problemas con la adherencia de las distintas capas de protección en la respectiva capa de registro.

De esta manera constituye un primer aspecto del objetivo de la presente invención, poner a disposición un material de registro termosensible con una capa de registro termosensible y una capa de protección impresa sobre la anterior y reticulable bajo la acción de radiación UV que permite un procesamiento con técnica de impresión de la capa de protección sin riesgos para la salud. El nuevo material de registro ha de presentar una buena adherencia de estratos, de modo de evitar signos de separación no deseados, lo que significa una separación de la capa de protección impresa del sustrato con la capa de registro. El nuevo material de registro también debe permitir una mejor protección de las impresiones previstos para el material de registro, por ejemplo, en forma de representaciones impresas a los efectos de decoración, de comprobación de autenticidad o de información.

En la presente invención se aspira especialmente a poner a disposición un material de registro termosensible con una capa de protección impresa y reticulable bajo la acción de radiación UV, en la que se prescinde por completo de los componentes de identificación obligatoria según la disposición alemana de sustancias peligrosas (GefStoffV), de modo que el material de registro termosensible es especialmente adecuado para un contacto y el uso en el sector de productos alimenticios.

ES 2 304 621 T3

Un segundo aspecto del objetivo de la presente invención es proponer una composición para una capa de protección, que pueda imprimirse sobre una capa de registro termosensible mediante el proceso de flexoimpresión y sea reticulable bajo la acción de radiación UV, debiendo caracterizarse la composición por excelentes propiedades de procesamiento, en las que se incluyen una buena capacidad de adhesión de la composición que transforma la capa de protección en la capa de registro termosensible, como también un procesamiento de la composición mediante técnicas de impresión sin riesgos para la salud.

Los autores de la invención descubrieron después de haber llevado a cabo intensivas tareas de investigación que puede cumplirse con el primer aspecto del objetivo mediante un material de registro termosensible con

- un sustrato, que presenta un primer lado y un segundo lado opuesto al primero,

- una capa de registro termosensible ubicada en el primer lado del sustrato, que presenta como mínimo un precursor del colorante y como mínimo un receptor de color, donde el precursor del colorante y el receptor de color reaccionan entre sí formando el color bajo la acción del calor,

- una capa de protección impresa que cubre la capa de registro reticulable y reticulada bajo la acción de radiación energética, sobre la base de (met)acrilatos, donde

- la capa de protección contiene

- de 65 a 95% en peso de uno o varios (met)acrilatos, seleccionados del grupo que comprende poliéter (met)acrilato, (met)acrilato de epoxi así como (met)acrilato de uretano,
- de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores y
- de 0,5 a 20% en peso de cera,

donde como mínimo un (met)acrilato del grupo mencionado es un (met)acrilato modificado con amino y donde se suman las cantidades de % en peso, con el resultado de 65,5 a 100% en peso de la capa de protección,

- la capa de protección se imprimió de una fase no acuosa,

- entre la capa de registro y la capa de protección y/o en caso de una capa de protección realizada en varias capas entre los como mínimo dos estratos de la capa de protección, se aplicó como mínimo una capa de impresión que contiene pigmentos.

Para la reticulación de la capa de protección son especialmente adecuadas la radiación UV y de electrones, siendo de especial preferencia la radiación UV. En ese caso la capa de protección contiene fotoiniciadores en un rango de 2 a 20% en peso y se suman los valores de % en peso para el o varios (met)acrilatos, fotoiniciadores y cera, con el resultado de 67,5 a 100% en peso de la capa de protección.

De preferencia la capa de protección se imprimió mediante impresión analógica. Se denomina impresión analógica en el sentido de la invención, todos los procedimientos de impresión que utilizan una placa o cilindro de impresión, en los que se incluyen huecograbado, serigrafía, impresión mediante offset y en una realización de de preferencia especial, la impresión flexográfica.

Para el cumplimiento del segundo aspecto del objetivo se propone una composición no acuosa para una capa de protección que puede imprimirse sobre una capa de registro termosensible y reticularse mediante radiación energética, que contiene

- 65 a 95% en peso de uno o varios (met)acrilatos seleccionados del grupo que comprende: poliéter (met)acrilato, (met)acrilato de epoxi y (met)acrilato de uretano,

- 0 a 20% en peso de fotoiniciadores y

- 0,5 a 20% en peso de cera,

donde como mínimo un (met)acrilato del grupo mencionado, es un (met)acrilato modificado con amino y donde se suman los valores de % en peso, con el resultado de 65,5 a 100% en peso de la composición. La composición no acuosa propuesta para cumplir con el segundo aspecto del objetivo por lo tanto debe ser idéntica con la composición para la conformación de la capa de protección para un material de registro termosensible, que ya se propuso antes en una primera forma de realización para cumplir con el primer aspecto del objetivo.

La composición de preferencia puede imprimirse por impresión analógica. Para la reticulación de la composición que puede imprimirse como capa de protección sobre la capa de registro termosensible, son especialmente adecuadas la radiación UV y con electrones, siendo de especial preferencia la radiación UV. En ese caso, la composición contiene

ES 2 304 621 T3

fotoiniciadores en un rango de 2 a 20% en peso y se suman los valores de % en peso para el o varios (met)acrilatos, fotoiniciadores y cera, con el resultado de 67,5 a 100% en peso de la capa de protección.

5 La composición de acuerdo con la invención para la capa de protección de preferencia prácticamente no contiene monómeros o bien diluyentes de reactivos y presenta de preferencia un bajo valor residual de ácido (met)acrílico. Para su aplicación se previó un sistema de impresión flexográfica, por ejemplo, en una impresora flexográfica. La reticulación posterior se realiza con radiación UV.

10 Los ejemplos de (met)acrilatos de acuerdo con la capa de protección propuesta o bien la composición para la capa de protección son dipentaeritritolpenta-(met)acrilato y se encuentran por ejemplo en las citas bibliográficas US 4.485.123 y EP 0 209 684 A1. Como (met)acrilato modificado con amino se utiliza preferentemente acrilato de poliéter modificado con amino.

15 Como fotoiniciadores pueden usarse aquellos que inician la solidificación o bien la polimerización radical utilizando radiación-UV, realizándose la absorción por ejemplo en el rango de onda de 190 a 400 nm. Tales fotoiniciadores son por ejemplo, fotoiniciadores que contienen cloro, cetonas aromáticas, hidroxialquilfenonas, óxidos de fosfina. De preferencia son los fotoiniciadores, derivados de benzofenona, fenilcetonas y fenilfosfonatos.

20 Como ceras pueden usarse por ejemplo, ceras de polietileno, como por ejemplo cera de polietileno modificada con PTFE.

25 En una realización de preferencia especial la capa de protección se compone de como mínimo de dos niveles de aplicación, de los que el primer plano de aplicación está orientado hacia la capa de registro, mientras que la segunda capa de aplicación de la capa de protección es opuesto a la capa de registro. En una realización se compone este segundo plano de aplicación como mínimo de una composición que presenta

- 65 a 95% en peso de uno o varios (met)acrilatos seleccionados del grupo que comprende (met)acrilato de poliéter, (met)acrilato de epoxi y (met)acrilato de uretano,

30 - 2 a 20% en peso de fotoiniciadores y

- 0,5 a 20% en peso de cera

35 donde como mínimo un (met)acrilato del grupo mencionado es un (met)acrilato modificado con amino y donde se suman los valores de % en peso, con el resultado de 65,5 a 100% en peso de la composición. El primer plano de aplicación de la capa de protección orientado hacia la capa de registro puede haberse aplicado con un dispositivo de recubrimiento convencional que se seleccionó del grupo que comprende una prensa encoladora, recubridores con cuchillas extendedoras, racle rotativo, de revestimiento y de rociado. Pero es de preferencia la aplicación mediante una técnica de impresión del primer plano de aplicación la capa de protección. La aplicación del como mínimo segundo plano de aplicación de la capa de protección opuesta a la capa de registro, se realiza de acuerdo con la invención mediante un sistema de impresión.

45 De preferencia se aplica la capa de protección en esa forma de realización, con una primera aplicación con una masa relacionada con la superficie en un rango de 0,5 a 4,5 g/m². En el caso de dos planos de aplicación, la masa relacionada con la superficie de la capa de protección completa se ubica de preferencia en un rango de 1,2 a 6 g/m² y en especial en un rango entre 1,5 y 4 g/m².

50 Es de preferencia cuando la capa de protección en la forma de realización se aplica en un plano de aplicación en la totalidad de la superficie sobre la capa de registro termosensible y por lo tanto cubre esta por completo. Si la capa de protección se dispuso en como mínimo dos planos de aplicación, de preferencia como mínimo un plano de aplicación de la capa de protección cubre por completo la capa de registro termosensible. De ese modo es posible recubrir áreas especialmente sensibles o muy exigidas del material de registro termosensible con como mínimo dos planos de aplicación de la capa de protección. En especial se propone,

55 ● sólo cubrir con dos planos de aplicación de la capa de protección las áreas provistas de la capa de impresión que contiene pigmentos; en ese caso la capa impresa que contiene pigmentos puede haberse aplicado directamente sobre la capa de registro: el primer plano de aplicación de la capa de protección cubre las áreas provistas de la capa de impresión que contiene pigmentos, mientras que el segundo plano de aplicación de la capa de protección se ha aplicado en toda la superficie.

60 ● aplicar el primer plano de aplicación de la capa de protección sólo en las áreas de la capa de registro, sobre las que después se aplican las áreas de la capa de impresión que contiene pigmentos; el segundo plano de aplicación de la capa de protección se conforma en la superficie completa para cubrir totalmente las capas situadas debajo de la misma.

65 ● conformar en la superficie completa el primer plano de aplicación de la capa de protección para la cobertura total de la capa de registro ubicada por debajo; sólo las áreas de la capa de impresión que contiene pigmentos aplicadas sobre la misma, son cubiertas por el segundo plano de aplicación de la capa de protección.

ES 2 304 621 T3

Mediante las dos variantes propuestas en último término, es posible incluir componentes en la capa de impresión que contiene pigmentos que no armonicen con la capa de registro termosensible y eventualmente puedan producir cambios de color o bien decoloraciones en la capa de registro termosensible.

5 Después de la aplicación de la capa de protección o bien después de realizar una primera aplicación de la capa de protección se realiza, eventualmente después de una breve fase de ventilación, la irradiación con radiación energética, de preferencia con radiación UV. Como fuente de radiación se utilizan de preferencia, fuentes de radiación UV con emisiones en el rango de longitud de onda de 180 a 420 nm, en especial de 200 a 400 nm. Son ejemplo de tales fuentes de radiación-UV, radiadores de mercurio a alta presión, a presión media y baja presión, tubos de descarga gaseosa, como por ejemplo, lámparas de xenón de baja presión, láser UV, emisores de raciones UV puntuales, como por ejemplo diodos emisores de UV y tubos de luz negra.

15 La capa impresa que contiene pigmentos en una posible variante de realización comprende pigmentos fluorescentes como característica de seguridad en prueba de autenticación. Estos pigmentos fluorescentes son protegidos por la capa de protección o bien como mínimo por un estrato de la capa de protección de un contacto directo con la cabeza termoimpresora durante el proceso de termoimpresión. Un contacto tal podría de otro modo reducir o destruir el efecto de los pigmentos fluorescentes. Sólo debido a la estructura de acuerdo con la invención del material de registro que se propone aquí, es posible el uso irrestricto de los pigmentos fluorescentes.

20 La capa impresa que contiene pigmentos en una variante de realización alternativa comprende pigmentos cromáticos como por ejemplo pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina y/o pigmento blanco, como por ejemplo (di)óxido de titanio. Tales pigmentos pueden tener un fuerte efecto abrasivo y en caso de un contacto directo con la cabeza termoimpresora, pueden producirle daños importantes o destruir la misma. Al cubrir la capa impresa que contiene pigmentos con la capa de protección o bien como mínimo con un estrato de la capa de protección, la cabeza termoimpresora se mantiene alejada de los pigmentos abrasivos, por lo que se hace posible su uso irrestricto en la capa de impresión que contiene pigmentos.

30 En otra variante de realización del material de registro termosensible que se propone en este caso, se previó tanto una capa de impresión que contiene pigmentos con pigmentos fluorescentes, como también una capa de impresión que contiene pigmentos con pigmentos cromáticos. Las dos capas de impresión que contienen pigmentos pueden

- estar ambas aplicadas directamente sobre la capa de registro y a continuación haberse cubierto con como mínimo una primera aplicación de la capa de protección.
- estar cubiertas con una primera aplicación de la capa de protección entre sí y/o por separado de la capa de registro y cubiertas a continuación con como mínimo otra mano de aplicación de la capa de protección; en ese caso la capa de protección también puede comprender tres planos de aplicación: la primera aplicación se ubica entre la capa de registro y la primera capa de impresión que contiene pigmentos, por ejemplo, los pigmentos fluorescentes, la segunda mano de aplicación se ubica entre la primera y la segunda capa de impresión que contiene pigmentos, por ejemplo, los pigmentos cromáticos, la tercera mano de aplicación de la capa de protección cubre la segunda capa impresa que contiene pigmentos.

45 La conformación de una capa de protección que eventualmente se realizó en varios estratos que cubre la capa de registro termosensible, así como la como mínimo una capa de impresión que contiene pigmentos, produce un aumento de distancia entre la capa de registro termosensible y la cabeza térmica de la termoimpresora generadora de la imagen impresa. Al aumentar la distancia entre la capa de registro y la cabeza térmica necesariamente empeora la resolución, siendo que la resolución presenta una resolución inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre la capa de registro y la cabeza térmica. En estas circunstancias es de especial importancia una capa de registro termosensible, que contrarreste de manera eficaz este efecto físico, al garantizar una resolución optimizada, así como una dinámica de impresión especialmente buena, ello significa una rápida reacción incluso en casos de una escasa acción térmica. Básicamente, la capa de registro termosensible puede incluir todos los formadores de colores conocidos, así como los correspondientes receptores de colores en cada caso, en especial los receptores de colores orgánicos. Pero de preferencia especial los formadores de colores se seleccionan del grupo de los compuestos de fluorano, y sus correspondientes receptores orgánicos de colores se seleccionan del grupo que comprende

- 55 - 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propanos,
- 4-[(4-(1-metiletoksi)fenil)sulfonil]fenoles,
60 - 4,4'-dihidroxi-difenilsulfonas,
- N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfonil-oxi-fenil)-carbamatos,
- 2,4'-dihidroxi-difenilsulfonas,
65 - N-(2-hidroxifenil)-2-[(4-hidroxifenil)tio]acetamida,

ES 2 304 621 T3

naturalmente sin limitarse a los receptores de colores mencionados. Para los formadores de colores se recomienda un tamaño medio de partículas en un rango mayor que $0,3 \mu\text{m}$ a como máximo $1 \mu\text{m}$, en especial de $0,45 \mu\text{m}$ a $0,9 \mu\text{m}$. Los límites máximos y mínimos son predeterminan en el rango superior por una sensibilidad demasiado reducida y en el rango inferior por una tendencia demasiado pronunciada del material de registro termosensible a tornarse gris.

5 Como dispositivo de recubrimiento para aplicar la capa de registro termosensible son especialmente adecuados los sistemas con racla rotativo, con cuchilla extendedora, de revestimiento o con cepillo de aire dosificador. De acuerdo con una forma de realización preferida la masa de recubrimiento utilizada para la conformación de la capa de registro, es acuosa. El posterior secado de la capa de recubrimiento puede efectuarse mediante radiación con microondas. 10 Un procedimiento que es habitual y de probada eficacia, es aquel por el que se suministra calor, como a través del secador suspendido de aire caliente o también el secador por contacto. También es posible una combinación de de los procedimientos de secado indicados. La masa en relación con la superficie de la capa de registro termosensible se ubica de preferencia entre 2 y 6 g/m^2 y mejor aún entre $2,3$ y $5,8 \text{ g/m}^2$.

15 Una capa intermedia que contiene pigmentos ubicada entre el sustrato y la capa de registro termosensible, puede además influenciar positivamente el comportamiento de reacción de la capa de registro al calor suministrado por la cabeza termoimpresora, por lo que es de especial preferencia una capa intermedia de ese tipo. Si en la capa intermedia además de los pigmentos inorgánicos también se incluyen pigmentos orgánicos, así llamados pigmentos de cuerpo hueco que presentan aire en su interior y, por lo tanto, constituyen un buen termoaislamiento, dicha capa intermedia 20 produce un efecto reflector de calor que concentra el calor emitido por la cabeza térmica, que pasa a través de la capa de registro y previamente a través de las capas de protección y de impresión que la cubren, en la capa de registro termosensible. Además de un aumento del comportamiento de reacción, también puede aumentarse la capacidad de resolución de la capa de registro termosensible.

25 Los pigmentos orgánicos de la capa intermedia presentan un tabique de resina termoplástica que de preferencia comprende el copolímero de (met)acrilnitrilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, poliestireno, acrilato de estireno, poliacrilonitrilo o ésteres de ácido poliacrílico. Pueden ser factibles las mezclas de pigmentos de diferentes pigmentos orgánicos.

30 La capa intermedia considerada una forma de realización preferida puede además realizar un aporte positivo para la igualación de la superficie del sustrato, con lo que se reduce la cantidad de masa de recubrimiento que debe aplicarse necesariamente sobre la capa de registro termosensible. Por esta razón son aptas para la aplicación de la capa intermedia sistemas de recubrimiento igualadores, como por ejemplo sistemas expendedoros con rodillos, con cuchillas 35 extendedores o con raclas (rotativos). Si como pigmentos inorgánicos se incluyen pigmentos absorbedores de aceite en la capa intermedia, pueden absorber durante la conformación del gráfico, los componentes de cera de la capa de registro termosensible fluidificados por la acción del calor de la cabeza térmica y favorecen así un funcionamiento más seguro y rápido del registro inducido por el calor, lo que es de especial importancia, como ya se indicó previamente, debido a las capas de protección y de impresión que recubren la capa de registro y absorben la energía.

40 Como pigmentos inorgánicos de la capa intermedia resultan de preferencia aquellos seleccionados del grupo, que comprende caolín calcinado, óxido de silicio, bentonita, carbonado de calcio, así como óxido de aluminio y aquí en especial boemita. También son factibles mezclas de varios pigmentos inorgánicos de distinto tipo.

45 La relación de cantidad entre el pigmento orgánico e inorgánico absorbedor de aceite es una adecuación de los efectos ocasionados por ambos tipos de pigmentos que se resuelve de manera especialmente ventajosa, cuando la mezcla de pigmentos se compone de 15 a 50% en peso, mejor aún de 25 a 40% en peso, de pigmentos orgánicos y de 85 a 50% en peso y mejor aún de 75 a 60% en peso de pigmentos inorgánicos.

50 El tamaño de partículas determinada como valor D_{50} de los pigmentos orgánicos existentes en la capa intermedia se ubican en un rango de $0,75 \mu\text{m}$ hasta menor que $1,5 \mu\text{m}$, de preferencia en un rango de $0,8 \mu\text{m}$ a $1,1 \mu\text{m}$. Debido a las dificultades del procesamiento reológico no es posible emplear tamaños de partículas menores que $0,75 \mu\text{m}$. Los tamaños de partículas mayores que $1,5 \mu\text{m}$ demuestran ser de un tamaño demasiado grande e impiden un efecto preferido de igualación de la capa intermedia. Para los pigmentos inorgánicos, el tamaño de partículas de manera ideal es menor que $2 \mu\text{m}$, determinado como el valor D_{50} . Resultaron ventajosos los pigmentos, en los que la distribución 55 de tamaño de partículas es de 34 a 40% en peso menores que $1 \mu\text{m}$ y de 57 a 63% en peso menores que $2 \mu\text{m}$.

La masa en relación a la superficie de la capa intermedia pigmentada se ubica de preferencia entre 5 y 20 g/m^2 y aún mejor entre 6 y 10 g/m^2 .

60 Aunque el sustrato utilizado no se limita al papel, este y aquí especialmente un papel soporte para estucado sin tratamiento de superficie es el sustrato más utilizado en el mercado, también en vista a la buena tolerancia ambiental debido a la óptima capacidad de reciclado, y el que es de preferencia en el sentido de la invención. Debe entenderse por un papel soporte para estucado sin tratamiento de superficie un papel soporte para estucado que no fue tratado en una prensa encoladora o en un dispositivo de recubrimiento. Para la invención pueden usarse en la misma medida como 65 sustrato, láminas por ejemplo de poliolefina y papeles recubiertos con poliolefina, sin que tal realización presente un carácter excluyente.

ES 2 304 621 T3

Para que el producto sea de mayor valía para el usuario final, se requiere en mayor medida superficies brillantes del material de registro termosensible y en este caso especial de las etiquetas. El brillo de preferencia se ubica en un rango de 70 a 80% medido de acuerdo con las disposiciones de la ISO 8254, parte 1. Es de preferencia, proveer el material de registro de acuerdo con la invención en especial en el caso del uso previsto como etiqueta, adicionalmente de un esmalte brillante aplicado sobre la capa de protección, que presenta un brillo en el rango antes indicado de 70 a 80% (ISO 8254, parte 1). En un caso tal, de preferencia se conforman en una impresora flexográfica en los primeros pasos de impresión, la capa de protección que eventualmente presenta varios estratos y la como mínimo una capa de impresión que contiene pigmentos, mientras que en la misma etapa del proceso también se aplica el esmalte brillante, por ejemplo en el último paso de impresión de la impresora flexográfica.

En una realización especial, el material de registro termosensible de acuerdo con la invención se realiza en forma de etiqueta con una capa (auto)adhesiva posterior. Según necesidad la capa adhesiva puede estar cubierta con un material de liberación, como por ejemplo un papel antiadhesivo que contiene siliconas, o la capa de protección externa o bien la capa brillante del material de registro de acuerdo con la invención se provee de una capa antiadhesiva adicional que de preferencia está impresa, de manera ideal mediante impresión flexográfica. La capa antiadhesiva presenta, en ese caso, antiadherentes sobre la base de aceite siliconado y/o grasa siliconada. Debido a la forma de realización de la capa antiadhesiva, como terminación del material de registro en su primer lado, con aceite siliconado y/o grasa siliconada, el material de registro propuesto con capa autoadherente posterior puede enrollarse en un rodillo sin necesidad de papel antiadhesivo, de modo que en el rodillo se contactan la capa autoadherente y la capa antiadhesiva, sin que se produzca una adhesión permanente.

En una realización de preferencia especial la capa antiadhesiva puede templarse o bien reticularse bajo la acción de radiación energética, como por ejemplo radiación UV o de electrones. En tanto la capa antiadhesiva ha de templarse mediante rayos-UV, los monómeros o bien los prepolímeros utilizados para la preparación de esta capa deben contener de manera usual el agregado de fotoiniciadores. Mediante el templado por radiación de electrones podría lograrse una capa antiadhesiva conformada, es decir, templada de manera especialmente uniforme.

La presente invención también reivindica el uso del material de registro termosensible propuesto en forma de etiqueta, en especial para la identificación de productos comestibles en general, productos de vitrinas refrigeradas y en especial de productos congelados. A este efecto el material de registro de acuerdo con la invención debe disponer de una estabilidad ambiental especialmente amplia respecto del agua.

Los datos indicados en la descripción y las reivindicaciones respecto de la masa relacionada con la superficie, del porcentaje en peso (% en peso) y de partes en peso (partes en peso) se refieren en cada caso al peso exento de humedad, es decir, partes en peso absolutamente secas. En las realizaciones de los pigmentos orgánicos de la capa intermedia que contiene pigmentos se calcularon los respectivos datos numéricos del peso seco al aire, es decir, partes en peso secas al aire, menos la proporción en peso de agua alrededor y en el interior de los pigmentos en su forma de entrega.

El siguiente ejemplo ha de explicar la invención:

En una máquina de fabricación de papel de criba longitudinal se produce como sustrato una vía de papel de celulosa molida y blanqueada de madera de frondosas y de coníferas, con una masa relacionada con la superficie de 67 g/m², con el agregado de las sustancias usuales de adición en las cantidades usuales. Del lado frontal se aplica con una cuchilla extendidora una capa intermedia de 8 g/m² que se compone principalmente de

- látex de estirenbutadieno como ligante,
- almidón como coligante y
- una mezcla de pigmentos constituida por un pigmento orgánico de espacio hueco con tabique de poliestireno y por caolín calcinado. Sobre la capa intermedia secada de manera convencional mediante suministro de calor se aplican en este orden mediante racle rotativo una capa de registro termosensible que contiene formadores de color y receptores de color con una masa de 4,5 g/m² respecto de la superficie, así como después de su secado mediante el procedimiento de impresión flexográfica una capa impresa en forma de texto con pigmentos azoicos y una capa de protección de 2 g/m² reticulable bajo radiación UV, que cubre completamente la capa impresa inferior y la capa de registro. Para ello se utiliza una composición que se preparó anteriormente según la siguiente receta:

Se mezclan 40% en peso de pentacrilato de dipentaeritritol con 40% en peso de acrilato de poliéter de baja viscosidad modificado con amino, así como una combinación de 10% en peso de derivado de benzofenona y 8,5% en peso de hidroxiclohexilfenacetona. A esta mezcla, se le añade 1,5% en peso de cera de polietileno modificada con PTFE y se mezclan homogéneamente entre sí. Resulta una composición relativamente libre de diluyente con bajo contenido residual de ácido acrílico. Después de la aplicación de la composición como impresión, esta es reticulada mediante un emisor puntual de rayos UV.

La invención ha de explicarse en mayor detalle mediante la siguiente Figura 1:

Una forma de realización reivindicada del material de registro termosensible de acuerdo con la invención (1) prevé aquí un sustrato (2) de un papel no recubierto. En un primer lado del sustrato (2) se aplicaron en este orden:

ES 2 304 621 T3

- una capa intermedia (3) que contiene pigmentos y cubre por completo el sustrato (2), que se extendió mediante un sistema de aplicación de racle rotativo;
- 5 • una capa de registro termosensible (4) aplicada en toda la superficie mediante un sistema de aplicación de racle rotativo;
- 10 • una primera aplicación (7) de una capa de protección (9) que cubre por completo la capa de registro termosensible (4) que se aplicó mediante el sistema de impresión de la impresora flexográfica y se reticuló mediante radiación UV;
- 15 • una primera capa impresa que contiene pigmentos (5) aplicada mediante el sistema de impresión de la impresora flexográfica con pigmentos incoloros fluorescentes, en este caso para la conformación de un logotipo de seguridad en forma de un texto;
- 20 • una segunda capa impresa que contiene pigmentos (6) aplicada mediante el sistema de impresión de la impresora flexográfica con pigmentos cromáticos para la conformación de un texto informativo en colores, en este caso en forma de un vale a canjear;
- 25 • una segunda mano de aplicación (8) de la capa de protección (9) que cubre en su totalidad las capas impresas anteriores (5, 6) que se aplicó mediante el sistema de impresión de la impresora flexográfica y se reticuló mediante radiación UV;
- una capa antiadhesiva (11) que cubre toda la superficie y contiene antiadherentes sobre la base de aceite siliconado y grasa siliconada, que se aplicó mediante el sistema de impresión de la impresora flexográfica y se reticuló mediante radiación UV.

En un segundo lado del sustrato (2) opuesto al primer lado del sustrato (2) se aplicó una capa autoadhesiva (12).

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 304 621 T3

REIVINDICACIONES

1. Material de registro termosensible (1) con

5 - un sustrato (2), que presenta un primer lado y un segundo lado opuesto al primero,

- una capa de registro termosensible (4) ubicada en el primer lado del sustrato (2), que presenta como mínimo un precursor del colorante y como mínimo un receptor de color, donde el precursor del colorante y el receptor de color reaccionan entre sí formando el color bajo la acción del calor,

10 - una capa de protección (9) impresa que cubre la capa de registro (4) reticulable y reticulada bajo la acción de radiación energética, sobre la base de (met)acrilatos, **caracterizado** porque

15 - la capa de protección (9) contiene

- de 65 a 95% en peso de uno o varios (met)acrilatos, seleccionados del grupo que comprende poliéter (met)acrilato, (met)acrilato de epoxi así como (met)acrilato de uretano,
- de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores y
- de 0,5 a 20% en peso de cera,

25 donde como mínimo un (met)acrilato del grupo mencionado es un (met)acrilato modificado con amino y donde se suman las cantidades de % en peso, con el resultado de 65,5 a 100% en peso de la capa de protección (9),

- la capa de protección (9) se imprimió de una fase no acuosa,

30 - entre la capa de registro (4) y la capa de protección (9) y/o en caso de una capa de protección (9) realizada en varias capas, entre los como mínimo dos estratos de la capa de protección (9), se aplicó como mínimo una capa de impresión que contiene pigmentos (5, 6).

2. Composición no acuosa para una capa de protección que puede imprimirse sobre una capa de registro termosensible y reticularse mediante radiación energética, **caracterizada** porque la composición contiene

35 - 65 a 95% en peso de uno o varios (met)acrilatos seleccionados del grupo que comprende: poliéter (met)acrilato, (met)acrilato de epoxi y (met)acrilato de uretano,

- 0 a 20% en peso de fotoiniciadores y

40 - 0,5 a 20% en peso de cera,

donde como mínimo un (met)acrilato del grupo mencionado es un (met)acrilato modificado con amino y donde se suman las cantidades de % en peso, con el resultado de 65,5 a 100% en peso de la composición.

45 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque la radiación energética para la reticulación de la capa de protección es radiación UV y la composición contiene 2 a 20% en peso de fotoiniciadores.

50 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizada** porque la composición puede imprimirse sobre la capa de registro termosensible mediante impresión analógica.

5. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la radiación energética para la reticulación de la capa de protección (9) es radiación UV y la capa de protección (9) contiene de 2 a 20% en peso de fotoiniciadores.

55 6. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 5, **caracterizado** porque la capa de protección (9) se imprimió mediante impresión analógica.

60 7. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 5 y 6, **caracterizado** porque la capa de protección (9) se compone de como mínimo de un primer plano de aplicación (7) orientado hacia la capa de registro (4) y de un segundo plano de aplicación (8) opuesto a la capa de registro (4) que recubre al menos parcialmente el primer plano de aplicación (7).

65 8. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque como mínimo un plano de aplicación (7, 8) de la capa de protección (9) recubre por completo la capa de registro termosensible (4).

9. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 5 a 8, **caracterizado** porque entre el sustrato (2) y la capa de registro (4) se conformó una capa intermedia que contiene pigmentos (3).

ES 2 304 621 T3

10. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 5 a 9, **caracterizado** porque la como mínimo una capa de impresión que contiene pigmentos (5) incluye pigmentos incoloros y fluorescentes bajo la luz UV como característica de seguridad en prueba de autenticación.

5 11. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 5 a 10, **caracterizado** porque la como mínimo una capa de impresión que contiene pigmentos (6) incluye pigmentos cromáticos para reproducir información.

10 12. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 5 a 11, **caracterizado** porque sobre la capa de protección (9) se imprimió un barniz brillante.

13. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 5 a 11, **caracterizado** porque
15 - del segundo lado del sustrato (2) se aplicó una capa autoadhesiva (12) y
- sobre la capa de protección (9) se imprimió una capa antiadhesiva (11).

14. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque la capa antiadhesiva (11) puede reticularse bajo la acción de radiación energética.

20 15. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 y 14, **caracterizado** porque la capa antiadhesiva (11) contiene antiadherentes sobre la base de aceite siliconado y/o grasa siliconada.

25 16. Uso de un material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 5 a 15 como etiqueta.

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

(1)

