



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 307**

51 Int. Cl.:
B41M 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07785875 .1**

96 Fecha de presentación : **29.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2043876**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Material de registro termosensible.**

30 Prioridad: **12.07.2006 DE 10 2006 032 521**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.03.2011

73 Titular/es: **PAPIERFABRIK AUGUST KOEHLER AG.**
Hauptstrasse 2
77704 Oberkirch, DE

72 Inventor/es: **Horn, Michael y**
Brasch, Uwe

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 355 307 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 REGISTRO TERMOSENSIBLE

5 La invención se refiere a un material de registro termosensible con un soporte laminar, una capa termorreactiva dispuesta en al menos una cara del soporte laminar y una capa intermedia configurada entre el soporte laminar y la capa termorreactiva correspondiente y que contiene pigmentos de esfera hueca incorporados en un aglutinante, así como, dado el caso, con capas adicionales y/o capas superiores.

10 Del documento US-A-6759366 se desprende un material de registro termosensible del tipo antes mencionado. Éste presenta una capa termorreactiva en las caras superior e inferior del sustrato soporte, respectivamente. El sustrato soporte se basa preferentemente en celulosa. Es termoaislante. De este modo se garantiza que durante la impresión térmica de un símbolo, éste aparezca únicamente en la cara impresa. Entre el sustrato soporte y las capas termorreactivas está configurada preferentemente una capa de imprimación que sirve para mejorar la adhesión de las capas. Ésta también debe proteger la capa termorreactiva frente a la acción de componentes activos del sustrato. Las capas de imprimación se preparan a partir de una mezcla acuosa que contiene principalmente arcillas. El material de registro termosensible conocido puede presentar las denominadas capas de acabado, que confieren propiedades deseables adicionales al material.

15 El material de registro termosensible conocido por el documento US-A-6759366 presenta diversos inconvenientes: Así, las propiedades aislantes antes mencionadas no son satisfactorias. Cuando se usa un sustrato soporte fino con una capacidad aislante normal, es necesario configurar las capas de imprimación con un elevado peso de aplicación, puesto que de lo contrario se produciría un traspaso no deseado de una cara a la otra. Si se eligiera un sustrato soporte más grueso, el resultado serían mayores costes, una elevada rigidez no deseada del material y un mal ajuste del cabezal térmico a la superficie del sustrato. Además, cuando las capas intermedias con contenido en arcilla se configuran simultáneamente, pueden surgir problemas al aplicar las masas para extensión correspondientes, por lo que deben regularse selectiva y costosamente las propiedades reológicas de las masas para extensión. Otros inconvenientes residen en que, por la configuración simultánea económica de las capas intermedias con contenido en arcilla, existen limitaciones a la hora de elegir el procedimiento de aplicación cuando se trata de conseguir capas intermedias con una superficie muy lisa que favorezca especialmente las propiedades de impresión. Por último, la velocidad máxima de aplicación está limitada debido al comportamiento reológico problemático de la masa para extensión con contenido en arcilla.

20 Por lo tanto, la invención se propone el objetivo de variar el material de registro antes indicado de manera que se supriman los inconvenientes mencionados. En especial, se pretende garantizar un efecto aislante satisfactorio con capas intermedias con un peso por metro cuadrado lo más bajo posible y un soporte laminar con un peso por metro cuadrado reducido, así como una capacidad fijadora adsorptiva suficiente para los materiales presentes en estado fundido. Las capas intermedias deben favorecer la opacidad de todo el material de registro de manera que se excluya en gran medida el traspintado de las inscripciones correspondientes de ambas caras del material de registro. Debe posibilitarse una alta densidad óptica deseable, una buena capacidad de avance en la impresora térmica, especialmente sin deposición o adhesión a la impresión térmica durante la aplicación, así como una apariencia homogénea o uniforme de la impresión térmica. El material de registro debe ser económico de fabricar. En especial, debe existir la posibilidad de configurar simultáneamente las capas intermedias en ambas caras y/o las capas termorreactivas con una elevada velocidad de recubrimiento.

25 Este objetivo se alcanza de acuerdo con la invención mediante un material de registro termosensible del tipo descrito al principio, en el que los pigmentos de esfera hueca están presentes en forma de pigmentos compuestos en los que están adheridas partículas de pigmento nanoscópicas a la superficie de un pigmento orgánico de esfera hueca.

30 La esencia de la invención consiste en la configuración especial de la capa intermedia entre la capa termorreactiva y el soporte laminar, en la que al menos una capa intermedia contiene pigmentos compuestos del tipo descrito en un aglutinante adecuado, es decir, que se trata de un pigmento compuesto cuyo núcleo es un pigmento orgánico de esfera hueca a cuya superficie están adheridas partículas de pigmento nanoscópicas.

35 El aglutinante de la capa intermedia preferentemente está presente en forma de un polímero sintético y/o natural. En este aspecto, la invención permite esencialmente la libre elección, siempre que no se altere la termorreacción deseada. Se prefiere un aglutinante en forma de almidones hidrosolubles, derivados de almidón, hidroxietilcelulosas, poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, copolímeros de acrilamida/(met)acrilato y/o terpolímeros de acrilamida/ acrilato/ metacrilato. Este tipo de materiales proporcionan un recubrimiento hidrosoluble. Por otra parte, además de este tipo de materiales están presentes también aquellos que durante la configuración de las capas intermedias conducen a una estructura insoluble en agua. En este caso se trata, por ejemplo, de látex, tales como poli(acrilato)éster, copolímeros de estireno/ acrilatoéster, copolímeros de estireno/ butadieno, poliuretanos, copolímeros de acrilato/ butadieno, poli(acetatos de vinilo) y/o copolímeros de acrilonitrilo/ butadieno y similares. El aglutinante sirve en especial para unir las capas intermedias ventajosamente con el soporte laminar, pero también para asegurar una unión segura con la capa siguiente. El experto podrá recurrir en el caso individual a un aglutinante o mezcla de aglutinantes especialmente adecuado.

40 Los pigmentos orgánicos de esfera hueca que constituyen el núcleo de los pigmentos compuestos usados de acuerdo con la invención son conocidos en el estado de la técnica. Hasta la fecha no se conocen aquellos pigmentos orgánicos de esfera hueca a cuya superficie están adheridas partículas de pigmento nanoscópicas, como se usan en el

marco de la invención en forma de "pigmentos compuestos". En la configuración de las capas intermedias del material de registro de acuerdo con la invención se pueden usar dispersiones acuosas del pigmento compuesto tras incluir aglutinantes adecuados. En el curso del procedimiento para la preparación del material de registro, en el que se desarrollan procesos de secado, se evapora la proporción acuosa de la dispersión de los pigmentos compuestos, con el resultado de que se evapora la fase acuosa presente en el interior de las esferas huecas de los pigmentos compuestos, quedando en el pigmento compuesto esferas huecas llenas de aire. El pigmento compuesto presenta preferentemente un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 1 a 10 μm , en especial de aproximadamente 1,5 a 2,5 μm . Las esferas huecas contenidas en él presentan preferentemente un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 0,7 a 5 μm , en especial de aproximadamente 0,8 a 1,5 μm . Resulta especialmente ventajoso que los pigmentos orgánicos de esfera hueca presenten un volumen de cavidad de aproximadamente 20 a 70%, en especial de aproximadamente 20 a 55%. El material de pared de los pigmentos orgánicos de esfera hueca está configurado de manera que, por una parte, presente la resistencia necesaria y, por otra, permita la salida de la fase acuosa contenida originalmente en él, lo que se consigue con una porosidad suficiente. La preparación de tales pigmentos orgánicos de esfera hueca es usual en el estado de la técnica. Su material de pared se compone en general de polímeros orgánicos basados, en especial, en resinas de estireno/ acrílico. El experto podrá recurrir igualmente a otros materiales de pared, siempre que no se altere la termorreacción deseada. Por consiguiente, en el marco de la invención no se recurre a pigmentos orgánicos de esfera hueca puros, conocidos en el estado de la técnica, sino a pigmentos orgánicos de esfera hueca modificados en la superficie.

No le supondrá ningún problema al experto preparar el pigmento compuesto usado de acuerdo con la invención a partir de los pigmentos orgánicos de esfera hueca del estado de la técnica para cumplir los requisitos de la presente invención. Así, por ejemplo, es posible calentar ligeramente los pigmentos de esfera hueca usados de manera que su superficie se reblandezca en cierta medida, para después adherir a ella, en un proceso de mezclado, las partículas de pigmento nanoscópicas. Los pigmentos orgánicos de esfera hueca también se pueden aplicar en medios acuosos sobre la superficie de los pigmentos orgánicos de esfera hueca. Esto se puede llevar a cabo incluyendo un adhesivo adecuado. A la hora de elegir los adhesivos el experto tampoco está sujeto a ninguna limitación esencial. Se trata, en particular, de un copolímero que proviene de la reacción de uno o varios ácidos dicarboxílicos como monómero y uno o varios monómeros en forma de diamina, triamina, dialcanolamina y/o trialcanolamina. Entre estas aminas se prefiere el monómero de diamina en forma de dietanolamina y/o trietanolamina. En principio resulta especialmente ventajoso un copolímero basado en una poliamida formada por ácidos dicarboxílicos $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, en especial en forma de ácido adípico, y la amina mencionada. Preferentemente, la preparación del pigmento compuesto se lleva a cabo íntegramente en una dispersión acuosa, sujeta a las medidas de homogenización habituales. También se puede realizar un procedimiento de molienda, en cuyo caso se recomienda recurrir a coadyuvantes de dispersión y/o de molienda. En la dispersión acuosa aplicada en último lugar se incorpora además el aglutinante ya mencionado. No obstante, la dispersión acuosa aplicada para la configuración de las capas intermedias puede contener aditivos adicionales para su optimización.

También existe la posibilidad de proveer las superficies de los pigmentos orgánicos de esfera hueca de grupos funcionales. Se puede tratar, por ejemplo, de grupos carboxilato. Mediante un enlace químico con las partículas de pigmento nanoscópicas, especialmente seleccionadas en cada caso, los grupos funcionales hacen que éstas se adhieran con suficiente fuerza a la superficie de los pigmentos orgánicos de esfera hueca. El pigmento compuesto obtenido finalmente no está sujeto a ninguna restricción crítica respecto a su diámetro. Se ha constatado que el pigmento compuesto presenta preferentemente un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 1 a 10 μm , en especial de 1,5 a 2,5 μm .

En cuanto a las partículas de pigmento nanoscópicas, por medio de las cuales los pigmentos orgánicos de esfera hueca conocidos se modifican en la superficie y se optimizan respecto a las propiedades superficiales, cabe señalar lo siguiente: Se trata, en especial, de carbonatos alcalinotérreos, en particular de carbonato cálcico y/o de magnesio, dolomita, hidróxido de aluminio cristalino y/o amorfo, feldespatos sintéticos y/o naturales, sulfato cálcico y/o de magnesio, dióxido de titanio, arcillas calcinadas, arcillas, talco, mica, óxido de cinc, pigmentos de hierro transparentes, pigmentos colorantes, pigmentos sintéticos basados en poliestireno y/o basados en resinas de urea/ formaldehído. Se prefiere especialmente que el carbonato cálcico esté presente en forma de carbonato cálcico precipitado y/o natural, en particular con una estructura cristalina calcítica, vaterítica o aragonítica, y/o en forma de carbonato cálcico natural molido. En cuanto al diámetro esférico equivalente de las partículas de pigmento nanoscópicas, la invención no está sujeta a ninguna restricción crítica. Se prefiere que su diámetro esférico equivalente ascienda a entre aproximadamente 20 y 500 nm, en especial a entre aproximadamente 150 y 300 nm.

En cuanto a la expresión "pigmento compuesto" en forma de pigmentos orgánicos de esfera hueca modificados en la superficie cabe añadir lo siguiente: Cuando en la presente memoria se habla de "esferas huecas", debe entenderse básicamente esto. Por una parte se cuentan entre ellas expresamente formas redondas o esféricas y, por otra, también partículas similares a esferas huecas, como las que presentan una estructura semiesférica hueca. En especial, es decisivo para los fines pretendidos que las "esferas huecas" o las formas correspondientes permitan obtener, por inclusión de aire, la capacidad aislante deseada en el material de registro termosensible y proporcionen, además, las

amplias propiedades modificadoras mediante la aplicación de partículas nanoscópicas en su superficie. Por consiguiente, se ajustan así propiedades superficiales positivas.

Se ha constatado que con la integración de los pigmentos compuestos mencionados se alcanza de forma óptima el objetivo planteado, mencionado anteriormente. Resulta sorprendente que durante todo el proceso de preparación, bajo la notable acción de fuerzas de cizallamiento, no se altere su efecto, tampoco durante la aplicación con la prensa de laminación, usada ventajosamente. Sorprendentemente, el alisado alcanzado de las capas intermedias es elevada también sin la ayuda de medidas de alisado adicionales, lo que repercute ventajosamente en la calidad de la imagen impresa.

Se prefiere que ambas capas intermedias del material de registro termosensible de acuerdo con la invención contengan los pigmentos compuestos mencionados. La incorporación cuantitativa de estos pigmentos no está sujeta a ninguna restricción crítica. Sin embargo, al menos una de las capas intermedias contiene los pigmentos compuestos en una cantidad de 5 a 90% en peso, en especial de aproximadamente 80 a 50% en peso, respecto a la masa seca del material de la capa intermedia. De este modo resulta especialmente ventajoso que el soporte laminar del material de registro presente en ambas caras una capa termorreactiva con capas intermedias que contienen pigmentos compuestos. Para favorecer las propiedades se pueden integrar además, según lo juzgue el experto, aditivos adicionales, en especial blanqueadores ópticos, en el material de registro de acuerdo con la invención.

En casos aislados ha resultado ser conveniente que al menos una de las capas intermedias contenga pigmentos adicionales para regular la porosidad y la capacidad de adsorción de la capa intermedia. La optimización de la porosidad y del comportamiento de adsorción repercute ventajosamente en la calidad de la imagen impresa y en la capacidad de avance en la impresora térmica. Así, la imagen impresa se fija de manera especialmente ventajosa optimizando la porosidad. Los pigmentos adicionales que pueden estar contenidos en la capa intermedia están presentes en forma de carbonato cálcico natural o precipitado, arcillas o arcillas calcinadas, tierras de diatomeas, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, ácidos silícicos, silicatos de magnesio y/o carbonatos de magnesio. También se pueden considerar pigmentos orgánicos, como, por ejemplo, condensados de urea/ formaldehído y similares. Los pigmentos adicionales se optimizan ventajosamente en cuanto al diámetro esférico equivalente y se ajustan a un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 0,1 a 10 μm , en especial de aproximadamente 1 a 5 μm .

Tampoco la elección del material del soporte laminar es crítica. Así, puede tratarse de un soporte de papel basado en fibras de celulosa, un soporte de papel sintético cuyas fibras, en especial, se componen total o parcialmente de fibras sintéticas, pero también de una hoja de plástico.

El soporte laminar, las capas intermedias y las capas termorreactivas se optimizan preferentemente en cuanto a su peso por metro cuadrado. Así, se prefiere que el soporte laminar presente un peso por metro cuadrado de aproximadamente 20 a 600 g/m^2 , en especial de aproximadamente 40 a 300 g/m^2 , las capas intermedias un peso por metro cuadrado de aproximadamente 1 a 10 g/m^2 , en especial de aproximadamente 2 a 6 g/m^2 , y/o las capas termorreactivas un peso por metro cuadrado de 1 a 8 g/m^2 , en especial de aproximadamente 2 a 6 g/m^2 . El peso por metro cuadrado del material de registro termosensible de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente entre aproximadamente 30 y 650 g/m^2 , en especial entre aproximadamente 40 y 100 g/m^2 , para cumplir los requisitos prácticos.

En el marco de la invención es posible prever capas adicionales. Así, por ejemplo, se puede tratar de una capa exterior que realiza la función de una capa protectora. Ésta se compone ventajosamente de polímeros formadores de película, tales como poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, poliacrilatos y poliuretanos, en los que se han incorporado pigmentos, siendo conveniente reticular el polímero formador de película. La función de la capa protectora se realiza de forma especialmente ventajosa cuando el polímero formador de película está extensamente reticulado. La reticulación se produce en general por integración de agentes que favorecen la reticulación durante el secado de la masa para extensión usada para la configuración de la capa protectora.

La elección del formador de color y del revelador cromógeno para las capas termorreactivas del material de registro de acuerdo con la invención no está sujeta a restricciones relevantes. Preferentemente se usan formadores de color en forma de 2-anilino-3-metil-6-dietilamino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilamino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-, N-p-toluidino-amino)-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-metil-, N-propil-amino)-fluorano y/o 3,3-bis-(4-dimetilaminofenil)-6-dimetil-amino-ftalida, y reveladores cromógenos en forma de derivados de fenol, tales como 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, 4-hidroxi-4'-iso-propoxidifenil-sulfona, bis-(3-alil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-4-metil-pentano, N-(bencenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea, sales cinc de derivados del ácido salicílico, y aglutinantes en forma de almidones hidrosolubles, derivados de almidón, hidroxietilcelulosas, poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de acrilamida/(met)acrilato, terpolímeros de acrilamida/acrilato/ metacrilato y/o látex, tales como poliacrilatos, ésteres del ácido poli(met)acrílico, copolímeros de estireno/butadieno, poliuretanos, copolímeros de acrilato/ butadieno. La capa termorreactiva también puede contener diversas otras sustancias y/o coadyuvantes que favorezcan las propiedades. Se puede tratar, por ejemplo, de coadyuvantes de fusión sensibilizadores, lubricantes, coadyuvantes reológicos, sustancias fluorescentes y similares.

Los coadyuvantes de fusión sensibilizadores están presentes, por ejemplo, en forma de 2-benciloxi-naftaleno (BON), p-bencilbifenilo (PBBP), éster dibencílico del ácido oxálico, éster di-(p-metilbencílico) del ácido oxálico, 1,2-bis-(fenoximetil)-benceno, 4-(4-toliloxi)-bifenilo, éter difenílico de etilenglicol, éter m-tolílico de etilenglicol y 1,2-bis-(3,4-dimetilfenil)-etano, los lubricantes en forma de amidas de ácido graso, como, por ejemplo, amida del ácido esteárico, alcanolamidas de ácido graso, como, por ejemplo, metilamida del ácido esteárico, etilen-bis-alcanolamidas, como, por ejemplo, etilen-bis-estearoilamida, ceras sintéticas, como, por ejemplo, ceras de parafina con diferentes puntos de fusión, ceras esterificadas de diferentes pesos moleculares, ceras etilénicas, ceras propilénicas de diferentes durezas o también ceras naturales, como, por ejemplo, cera de carnauba y/o jabones metálicos de ácido graso, como, por ejemplo, estearato de cinc, estearato de calcio o también sales behenato, los coadyuvantes reológicos en forma de hidrocoloides hidrosolubles, como, por ejemplo, almidones, derivados de almidón, alginatos sódicos, poli(alcoholes vinílicos), metilcelulosas, hidroxietil- o hidroxipropilmetilcelulosas, carboximetil-celulosas, poli(met)acrilatos, los blanqueadores ópticos en forma de avivadores fluorescentes, por ejemplo de los grupos de sustancias del ácido diaminoestilbeno-disulfónico, los diestiril-bifenilos, los derivados de benzoxazol, las sustancias fluorescentes en forma de pigmentos fluorescentes a la luz del día con diferentes tonos de color o fibras fluorescentes, los agentes protectores contra el envejecimiento en forma de fenoles impedidos estéricamente, como, por ejemplo, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)-butano, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terc.-butilfenil)-butano, 1,1'-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-terc.-butilfenil)-butano y 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano.

Con la configuración del material de registro termosensible de acuerdo con la invención que se ha descrito anteriormente se dispone, desde un principio, de un material funcional. En casos aislados es conveniente configurar capas adicionales en línea o fuera de línea sobre la capa termorreactiva como capa protectora y/o como capa que favorece la imprimibilidad.

El experto dispone de múltiples procedimientos para preparar el material de registro termosensible de acuerdo con la invención. Así, por ejemplo, se pueden proveer simultáneamente en línea, en la máquina papelera, ambas caras del sustrato soporte de la masa para extensión para la configuración de las capas intermedias. También es posible proveer primero una y luego la otra cara del sustrato soporte de capas intermedias. El procedimiento de aplicación correspondiente no está sujeto, pues, a ninguna restricción y se puede efectuar de manera habitual. Lo mismo es válido para la configuración de la capa termorreactiva, en la que se aplica y se seca de manera habitual una dispersión acuosa que contiene los componentes necesarios y favorecedores. Por lo tanto, el experto no necesita instrucciones técnicas adicionales.

Las ventajas relacionadas con la presente invención se pueden resumir básicamente de la siguiente manera: Las dos capas termorreactivas están excelentemente aisladas durante el proceso de impresión térmica. Esto proporciona impresiones de alta calidad. Esto se logra con un bajo peso por metro cuadrado de las capas intermedias. Las capas intermedias favorecen en gran medida la opacidad del material de registro, de manera que se reduce o excluye en gran medida el traspintado de las inscripciones correspondientes de ambas caras del material de registro. El material de registro se puede preparar de forma económica y técnicamente sencilla. Esto se puede llevar a cabo a altas velocidades de recubrimiento, lo que es válido para todas las capas. Además, la modificación química de la superficie de los pigmentos orgánicos de esfera hueca con partículas nanoscópicas da lugar a una estructura porosa de la capa intermedia y favorece de este modo la adsorción de la masa fundida que se forma en la capa térmica durante la aplicación, lográndose de esta manera una capacidad de avance óptima en la impresora térmica, especialmente sin depósitos ni adhesiones al cabezal de impresión térmica, así como una apariencia homogénea de la impresión térmica. Se mejora la nitidez de contornos de la impresión y la legibilidad mecánica de un código de barras. Además, gracias al buen efecto termoaislante de los pigmentos compuestos usados de acuerdo con la invención en la capa intermedia, se impide la disipación de energía calorífica de la capa térmica, obteniéndose así un material de registro con una elevada sensibilidad dinámica.

Por último, cabe destacar una ventaja fundamental que se obtiene en comparación con una simple mezcla de pigmentos orgánicos de esfera hueca y partículas nanoscópicas. Las partículas nanoscópicas tienden a formar aglomerados. Esto reduce la superficie reactiva. Por otra parte, una mezcla de este tipo, cuando se aplica en forma de dispersión acuosa, hace que se produzca un alto grado de disgregación al aplicar la dispersión sobre el soporte laminar. Las partículas inorgánicas más pesadas se depositan abajo mientras que los pigmentos orgánicos de esfera hueca flotan más o menos. En ensayos comparativos, que se abordarán a continuación, se ha observado que los pigmentos compuestos de acuerdo con la invención muestran, en cuanto a los efectos físicos pretendidos, una clara superioridad frente a tales mezclas simples.

La invención se explicará en detalle a continuación mediante ejemplos no limitantes. Todos los datos en peso se refieren a porcentajes SH (secado al horno) en peso.

Ejemplos

1. Preparación de las masas para extensión para la configuración de las capas intermedias

Tabla I

Fórmula 1	Masa húmeda 100% kg	SH kg
Agua	0,21	---
Látex Dow (48,5%)* ¹	15,12	7,34
Ropaque HP-1055 (26,5%)* ²	75,22	19,93
PVA de baja viscosidad, altamente saponificado (20%)	8,95	1,79
Leukophor UO (31,3%)* ³	0,27	0,08
Coadyuvante reológico (25%)* ⁴	0,23	0,06
Masa aplicada	100	29,2

Notas:

- 5 *¹ Aglutinante de tipo látex de estireno/ butadieno
- *² Pigmento de esfera hueca de la empresa Rohm & Haas (polímero de estireno/ acrilato), diámetro medio: aproximadamente 1 µm, diámetro de la pared: aproximadamente 0,1 µm
- *³ Blanqueador óptico (derivado de estilbena aniónico) (empresa Clariant)
- *⁴ Tipo Sterocoll (empresa BASF) (copolímero de ésteres de ácido acrílico y ácidos carboxílicos)
- 10 Valor de pH: 7,7; viscosidad Brookfield (100 rpm, husillo 3, 20°C): 550 mPas; cantidad aplicada: aproximadamente 3 g/m²

Tabla II

Fórmula 2	Masa húmeda 100% kg	SH kg
Agua	1,88	---
Látex Dow (48,5%)* ¹	5,03	2,44
VP Komposit* ²	83,99	29,4
PVA de baja viscosidad, altamente saponificado (20%)	8,62	1,72
Leukophor UO (31,3%)* ³	0,31	0,1
Coadyuvante reológico (25%)* ⁴	0,17	0,04
Masa aplicada	100	33,7

Notas:

- 15 *¹ Aglutinante de tipo látex de estireno/ butadieno
- *² Pigmento compuesto de Ropaque HP-1055 y carbonato cálcico nanoscópico (75% : 25% SH), empresa Omya AG
- *³ Blanqueador óptico (derivado de estilbena aniónico) (empresa Clariant)
- *⁴ Tipo Sterocoll (empresa BASF) (copolímero de ésteres de ácido acrílico y ácidos carboxílicos)
- 20 Valor de pH: 8,2; viscosidad Brookfield (100 rpm, husillo 3, 20°C): 400 mPas; cantidad aplicada: aproximadamente 3 g/m²

Tabla III

Fórmula 3	Masa húmeda 100% kg	SH kg
Agua	1,88	---
Látex Dow (48,5%)* ¹	5,03	2,44
Mezcla de Ropaque HP-1055 y carbonato cálcico* ²	83,99	29,4
PVA de baja viscosidad, altamente saponificado (20%)	8,62	1,72
Leukophor UO (31,3%)* ³	0,31	0,1
Coadyuvante reológico (25%)* ⁴	0,17	0,04
Masa aplicada	100	33,7

Notas:

*¹ Aglutinante de tipo látex de estireno/ butadieno

5 *² Mezcla física de Ropaque HP-1055 y carbonato cálcico nanoscópico (75% : 25% SH), empresa Omya AG

*³ Blanqueador óptico (derivado de estilbeno aniónico) (empresa Clariant)

*⁴ Tipo Sterocoll (empresa BASF) (copolímero de ésteres de ácido acrílico y ácidos carboxílicos)

Valor de pH: 8,4; viscosidad Brookfield (100 rpm, husillo 3, 20°C): 400 mPas; cantidad aplicada: aproximadamente 6 g/m²

10 Fórmula 4:

Análoga a la fórmula 2 pero con una cantidad aplicada de aproximadamente 5 g/m²

Fórmula 5:

Análoga a la fórmula 2 pero con una cantidad aplicada de aproximadamente 7 g/m²

2. Configuración de la capa intermedia

15 La aplicación de una suspensión de aplicación para la configuración de la capa intermedia de un papel termosensible se llevó a cabo en línea por una sola cara en la máquina papelera con una prensa de laminación a una velocidad de funcionamiento de 1.000 m/min sobre una banda de papel con un peso por metro cuadrado de 65 g/m². Tras aplicar la suspensión de aplicación acuosa se realizó de manera habitual el proceso de secado del soporte de papel recubierto.

20 3. Preparación de la masa para extensión para la configuración de la capa termosensible

Se prepara una dispersión de recubrimiento A por molienda de 25 partes en peso de 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-, N-isopentilamino)-fluorano con 45 partes en peso de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 15% en un molino de bolas para obtener un tamaño medio de partícula de 1,5 µm.

25 Se prepara una dispersión de recubrimiento B por molienda de 50 partes en peso de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano junto con 35 partes en peso de éter bencil-naftílico, 90 partes en peso de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 15% y 24 partes en peso de agua en un molino para obtener un tamaño medio de partícula de 1,5 µm.

Se preparó una dispersión de recubrimiento termosensible según la fórmula siguiente, usando las dispersiones A y B.

Tabla IV

	Masa húmeda 100% kg	SH kg
PVA de alta viscosidad, altamente saponificado (10%)	32,3	3,23
Leukophor UO (31,3%)* ¹	0,77	0,24
Suspensión PCC (55%)* ²	18,25	10,04
Dispersión B	21,64	10,71
Dispersión de amida del ácido esteárico* ³	12,92	3,23
Dispersión de estearato de Zn* ³	5,65	1,13
Dispersión A	7,66	3,45
Coadyuvante reológico (25%)* ⁴	0,65	0,16
Agua	0,16	---

Notas:

*¹ Blanqueador óptico (derivado de estilbena aniónico) (empresa Clariant)

5 *² d₅₀: 1,0 µm, tipo calcita

*³ Empresa Chukyo

*⁴ Tipo Sterocoll (empresa BASF) (copolímero de ésteres de ácido acrílico y ácidos carboxílicos)

Contenido seco aproximadamente 32,2% en peso; valor de pH: 8,6; viscosidad Brookfield (100 rpm, husillo 3, 20°C): 420 mPas; tensión superficial (método de anillo estático según Du Noüy) 47 mN/m.

10 4. Configuración de una capa termosensible

15 La suspensión de recubrimiento termosensible así obtenida se usó para preparar un material de registro termosensible en forma de un papel termosensible. La aplicación se llevó a cabo con aproximadamente 5,0 g/m² (SH) con la ayuda de un equipo de extensión y aplicación por cortina dispuesto en línea. La velocidad de aplicación ascendió a 1.200 m/min. Después de la aplicación de la dispersión de aplicación acuosa se efectuó de manera conocida el proceso de secado del soporte de papel recubierto.

Mediante el recubrimiento del papel soporte con las dispersiones de aplicación para la capa intermedia según las fórmulas 1 a 5 y la aplicación siguiente de la capa termosensible se obtienen los papeles termosensibles (ejemplos 1 a 5) de la tabla 1. Antes de la impresión se ajustaron alisados comparables (350 ± 30 Bekks) en todos los papeles.

20 Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de papel tomadas antes del recubrimiento con la capa termosensible ilustran la diferente calidad de la superficie de las capas intermedias con la fórmula 1 (fig. 1), la fórmula 2 (fig. 2) y la fórmula 3 (fig. 3).

5. La evaluación de la eficacia del estucado preliminar se llevó a cabo mediante pruebas técnicas de aplicación en el material de registro termosensible (tabla V):

1. Sensibilidad dinámica

25 2. Legibilidad de códigos de barras

3. Deposición en la cinta térmica

Las impresiones térmicas se generaron con una impresora térmica de ensayo Atlantek, modelo 200 (empresa Atlantek EE.UU.). Se usó un cabezal térmico Kyocera de 200 dpi.

30 Sensibilidad dinámica: La densidad de imagen dinámica (densidad óptica) se midió con un densitómetro Gretag Macbeth, modelo D19C, en un dibujo en tablero de ajedrez generado con la impresora de ensayo Atlantek a 0,25 mJ/punto y 0,50 mJ/punto.

Legibilidad de códigos de barras: Con la impresora de ensayo Atlantek se generó un dibujo de código de barras (código UPC-A y código 39) a una energía de 0,60 mJ/punto.

5 La valoración se llevó a cabo con el aparato de comprobación de códigos de barras REA PC-Scan (REA Elektronik Deutschland) según la norma ISO 15416. El explorador láser trabaja a una longitud de onda de 670 nm. La evaluación se llevó a cabo según las clases de perfil de reflectancia de lectura (calidad decreciente del código de barras): A (4), B(3), C(2), D(1), E(0).

10 Deposición en la cinta térmica: En un papel térmico de 5 m se imprimió de forma continua un dibujo en tablero de ajedrez con dos impresoras térmicas comerciales: Epson TM-T88 II (impresora A) y Mettler LP (impresora B), usando los ajustes del fabricante. La cinta térmica se evaluó visualmente respecto a depósitos y suciedad y se calificó de la manera siguiente: 0 = ninguno, 1 = apreciable/ ligero, 2 = medio, 3 = intenso/ inaceptable.

Tabla V

Dibujo	Densidad óptica		Deposición cinta térmica		Clase de perfil de reflectancia*
	0,25 mJ/punto	0,50 mJ/punto	A	B	
Ejemplo 1	1,23	1,36	1-2	2	D(1), E(0), D(1)
Ejemplo 2	1,26	1,40	0	0-1	C(2), D(1), C(2)
Ejemplo 3	1,25	1,36	1-2	2	D(1), E(0), D(1)
Ejemplo 4	1,30	1,41	0	0-1	C(2), D(1), B(3)
Ejemplo 5	1,29	1,43	0	0-1	C(2), D(1), B(3)

Nota:

* Valoración de tres códigos de barras diferentes: longitudinal - transversal - longitudinal

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de registro termosensible con un soporte laminar, una capa termorreactiva dispuesta sobre al menos una cara del soporte laminar y una capa intermedia configurada entre el soporte laminar y la capa termorreactiva correspondiente y que contiene pigmentos de esfera hueca incorporados en un aglutinante, así como, dado el caso, con capas adicionales y/o capas superiores, caracterizado porque los pigmentos de esfera hueca están presentes en forma de pigmentos compuestos en los que están adheridas partículas de pigmento nanoscópicas a la superficie de un pigmento orgánico de esfera hueca.
- 10 2. Material de registro según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de pigmento nanoscópicas constituyen carbonatos alcalinotérreos, en particular carbonato cálcico y/o de magnesio, dolomita, hidróxido de aluminio cristalino y/o amorfo, feldespatos sintéticos y/o naturales, sulfato cálcico y/o de magnesio, dióxido de titanio, arcillas calcinadas, arcillas, talco, mica, óxido de cinc, pigmentos sintéticos basados en poliestireno y/o basados en resinas de urea/formaldehído o mezclas de las partículas de pigmento mencionadas.
- 15 3. Material de registro termosensible según la reivindicación 2, caracterizado porque el carbonato cálcico está presente en forma de carbonato cálcico precipitado y/o natural, en particular con estructura cristalina calcítica, vaterítica o aragonítica, y/o en forma de carbonato cálcico natural molido.
- 20 4. Material de registro según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de pared de los pigmentos orgánicos de esfera hueca se basa en polímeros orgánicos, en particular en polímeros de estireno/ acrílico y/o poliestireno.
- 25 5. Material de registro según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los pigmentos orgánicos de esfera hueca del pigmento compuesto presentan un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 0,6 a 5 μm , en especial de aproximadamente 0,8 a 1,5 μm , y las partículas de pigmento nanoscópicas, un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 20 a 500 nm, en especial de aproximadamente 150 a 300 nm.
- 30 6. Material de registro según la reivindicación 5, caracterizado porque el pigmento compuesto presenta un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 1 a 10 μm , en especial de aproximadamente 1,5 a 2,5 μm .
- 35 7. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los pigmentos orgánicos de esfera hueca presentan un volumen de cavidad de aproximadamente 20 a 70%, en especial de aproximadamente 20 a 55%.
- 40 8. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque al menos una de las capas intermedias contiene el pigmento compuesto en una cantidad de 5 a 90% en peso, en especial de 50 a 80% en peso, respecto a la masa seca.
- 45 9. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la adhesión de las partículas de pigmento nanoscópicas a la superficie de los pigmentos orgánicos de esfera hueca se efectúa mediante un adhesivo.
- 50 10. Material de registro según la reivindicación 9, caracterizado porque el adhesivo constituye un copolímero que proviene de la reacción de uno o varios ácidos dicarboxílicos como monómero y uno o varios monómeros en forma de diaminas, triaminas, dialcanolaminas y/o trialcanolaminas.
- 55 11. Material de registro según la reivindicación 10, caracterizado porque el copolímero es una poliamida basada en ácidos dicarboxílicos $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, en especial en forma de ácido adípico, y las aminas mencionadas.
- 60 12. Material de registro según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el monómero de diamina es dietanolamina y/o trietanolamina.
- 65 13. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el soporte laminar del material de registro presenta en ambas caras una capa termorreactiva con capas intermedias que contienen pigmentos compuestos.
- 70 14. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al menos una de las capas intermedias contiene pigmentos adicionales para regular su porosidad o capacidad de absorción.
- 75 15. Material de registro según la reivindicación 14, caracterizado porque los pigmentos adicionales están presentes en forma de carbonato cálcico natural y/o precipitado, arcillas o arcillas calcinadas, tierras de diatomeas, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, ácido silícico, silicatos de magnesio y/o carbonatos de magnesio.
- 80 16. Material de registro según la reivindicación 14 ó 15, caracterizado porque los pigmentos adicionales presentan un diámetro esférico equivalente de aproximadamente 0,1 a 10 μm , en especial de aproximadamente 1 a 5 μm .

17. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para favorecer las propiedades están integrados aditivos adicionales, en particular blanqueadores ópticos.
- 5 18. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el soporte laminar es un soporte de papel basado en fibras de celulosa, un soporte de papel sintético cuyas fibras se componen total o parcialmente de fibras sintéticas o una hoja de plástico.
- 10 19. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el soporte laminar presenta un peso por metro cuadrado de aproximadamente 20 a 600 g/m², en especial de aproximadamente 40 a 300 g/m², la(s) capa(s) intermedia(s) correspondiente(s) un peso por metro cuadrado de aproximadamente 1 a 12 g/m², en especial de aproximadamente 2 a 7 g/m², y/o la(s) capa(s) termorreactiva(s) un peso por metro cuadrado de 1 a 8 g/m², en especial de aproximadamente 2 a 6 g/m².
20. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como capa superior presenta una capa protectora de polímeros formadores de película que contiene, en particular, pigmentos.
21. Material de registro según la reivindicación 20, caracterizado porque el polímero formador de película está reticulado.
- 15 22. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el peso por metro cuadrado del material de registro se encuentra entre aproximadamente 30 y 650 g/m², en especial entre aproximadamente 40 y 100 g/m².
23. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones 9 a 22, caracterizado porque por 1 parte en peso (peso seco) del pigmento compuesto se usa entre aproximadamente 0,25 y 9% en peso, en especial entre aproximadamente 0,5 y 6,5% en peso, de adhesivo.
- 20 24. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el aglutinante de la capa intermedia correspondiente constituye un polímero sintético y/o natural.
- 25 25. Material de registro según la reivindicación 24, caracterizado porque el aglutinante está presente en forma de almidones hidrosolubles, derivados de almidón, hidroxietilcelulosas, poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, copolímeros de acrilamida/(met)acrilato y/o látex, tales como, en particular, poliacrilatos, copolímeros de estireno/ butadieno, poliuretanos, copolímeros de acrilato/ butadieno, poli(acetatos de vinilo) y/o copolímeros de acrilonitrilo/ butadieno.





