

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 855**

51 Int. Cl.:

**G03C 1/00** (2006.01)

**G03C 1/73** (2006.01)

**G03C 1/79** (2006.01)

**G03F 7/032** (2006.01)

**G03F 7/105** (2006.01)

**G03F 7/004** (2006.01)

**G03F 7/20** (2006.01)

**G03F 7/00** (2006.01)

**G03F 7/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2009 E 12006562 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2541322**

54 Título: **Composición, proceso de preparación y método de aplicación y exposición para papel de formación de imágenes mediante luz**

30 Prioridad:

**15.10.2008 US 196127 P**

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

**02.12.2015**

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL PAPER COMPANY (100.0%)  
6400 Poplar Avenue  
Memphis, TN 38197, US**

72 Inventor/es:

**WILLIAMS, RICHARD C.;  
FABER, RICHARD D.;  
GRINEVICH, OLEG;  
MALPERT, JOHN;  
MEJIRITSKI, ALEXANDRE y  
NECKERS, DOUGLAS C.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 552 855 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, proceso de preparación y método de aplicación y exposición para papel de formación de imágenes mediante luz

### ANTECEDENTES

#### 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a composiciones de formación de imágenes de energía dual que pueden utilizarse con un sustrato. La presente invención también se refiere en general a sustratos tratados por uno o ambos lados con una composición de formación de imágenes de energía dual. La presente invención también se refiere en general la formación de imágenes sobre sustratos que utilizan una composición de formación de imágenes de energía dual. La presente invención también se refiere en general a un proceso para fabricar una composición de formación de imágenes de energía dual. La presente invención también se refiere en general a la aplicación de una composición de formación de imágenes de energía dual a uno o ambos lados de un sustrato.

#### Técnica anterior

La electrofotografía proporciona una tecnología de impresión sin impacto para las industrias reprográficas actuales. Un proceso electrofotográfico de impresión o copia representativo normalmente crea imágenes sobre un sustrato polimérico recubierto en cinco etapas. Estas etapas incluyen: (1) depositar una carga eléctrica uniforme sobre un tambor fotoconductor; (2) crear una imagen electrostática latente sobre el fotoconductor mediante la exposición del fotoconductor a un haz estrecho oscilante de láser que se enciende y apaga digitalmente o a una matriz estacionaria de luces LED que se encienden y apagan digitalmente; (3) exponer el fotoconductor a partículas de tóner de modo que las partículas de tóner que tienen la polaridad correcta se adhieren a la imagen latente expuesta; (4) hacer pasar el medio que se va a imprimir entre el fotoconductor y una corona de transferencia para provocar que las partículas de tóner se transfieran del fotoconductor al medio; y (5) fijar (por ejemplo, fusionar) las partículas de tóner transferidas sobre el medio.

Por ejemplo, una forma de impresión electrofotográfica es la impresión láser. En la impresión láser, hay esencialmente cinco etapas. En la primera etapa (carga), un primer rodillo de carga proyecta una carga electrostática sobre el fotoreceptor, un tambor o correa fotosensible giratorio, que es capaz de mantener una carga electrostática sobre su superficie siempre que no haya sido expuesto a radiación electromagnética de ciertas longitudes de onda. En la segunda etapa (escritura), un chip de procesamiento de imágenes de trama (RIP, Raster Image Processor) convierte las imágenes entrantes en una imagen rasterizada adecuada para el escaneo sobre el fotoreceptor. Se apunta un láser (o diodo láser) hacia un espejo móvil, que dirige el haz láser a través de un sistema de lentes y espejos hasta el fotoreceptor de modo que en lugar donde incide el láser la carga del fotoreceptor se invierte, creando así una imagen electrofotográfica latente sobre la superficie del fotoreceptor. En la tercera etapa (revelado), la superficie que contiene la imagen latente se expone al tóner, siendo las partículas de tóner cargadas atraídas electrostáticamente hacia el fotoreceptor donde el láser escribió la imagen latente. En la cuarta etapa (transferencia), el fotoreceptor es presionado o enrollado sobre un papel, transfiriendo así la imagen formada por las partículas de tóner cargadas. En la quinta etapa (fusionado), el papel con la imagen transferida pasa a través de una unidad de fusión que tiene rodillos que aplican calor y presión para fusionar o pegar las partículas de tóner de la imagen formada al papel.

En lugar de impresión electrofotográfica, como la impresión láser, se pueden utilizar impresoras de inyección de tinta. Existen esencialmente tres tipos de impresoras de inyección de tinta. La primera categoría, las impresoras térmicas de impresión de tinta o de impresión de burbuja, funcionan gracias a que tienen un cartucho de impresión con una serie de diminutas cámaras calentadas eléctricamente fabricadas mediante fotolitografía. Para producir una imagen, la impresión envía un pulso de intensidad a través de los elementos de calentamiento, lo que provoca que el vapor de una cámara forme una burbuja, que entonces impulsa una gota de tinta (normalmente basada en agua, basada en pigmento, o basada en tinte) sobre el papel. La tensión superficial de la tinta provoca la entrada de otra carga de tinta en la cámara a través de un pequeño canal conectado a un depósito de tinta.

Una segunda categoría, las impresoras piezoeléctricas de impresión de tinta, utilizan un material piezoeléctrico en una cámara llena de tinta detrás de cada boquilla en lugar del elemento de calentamiento. Cuando se aplica un voltaje, el cristal cambia su forma o tamaño, lo que genera un pulso de presión en el fluido, forzando así la salida de una gota de tinta por la boquilla. Se trata esencialmente del mismo mecanismo que en la impresora térmica de inyección de tinta, aunque general el pulso de presión utilizando un principio físico diferente.

Una tercera categoría, las impresoras continuas de inyección de tinta, utiliza una bomba de alta presión que dirige la tinta líquida desde un depósito a través de una boquilla microscópica, creando así un flujo continuo de gotas de tinta. Un cristal piezoeléctrico provoca que el flujo de líquido se rompa en gotas a intervalos regulares, que luego son sometidas a un campo electrostático creado por un electrodo de carga cuando se forman. El campo varía de acuerdo con el grado de deflexión de la gota que se desea, lo que da como resultado una carga electrostática variable y controlada en cada gota. Las gotas cargadas son dirigidas (deflectadas) entonces hacia el material receptor que se va a imprimir por medio de unas placas electrostáticas de deflexión, o bien se deja que continúen sin

ser deflectadas hasta un depósito de recogida para su reutilización.

Los avances tecnológicos en la electrofotografía y las impresoras de inyección de tinta han conducido a un aumento en la popularidad de las impresoras y copiadoras electrofotográficas a color, así como las impresoras a color de inyección de tinta. A diferencia de una impresora o copiadora monocromo donde sólo se utiliza un único tóner o cartucho de inyección de tinta, es decir, un tóner o un cartucho de inyección de tinta negro, la impresión o copia a todo color puede requerir hasta cuatro tóneres o cartuchos de tinta que proporcionan los colores amarillo, magenta, cian y negro. Como pueden ser necesarios procesos de formación de imágenes diferentes para cada uno de los cuatro tóneres o cartuchos de tinta, las impresoras y copiadoras a color pueden ser mucho más lentas y mucho más caras que sus equivalentes en monocromo. También puede ser que el medio de grabación adecuado para las impresoras y copiadoras a color deba cumplir requisitos más estrictos para proporcionar una reproducción en color veraz del original.

Copiar e imprimir utilizando procesos electrolitográficos o de inyección de tinta tiene algunas desventajas, especialmente en términos de los tóneres y tintas utilizados para crear las imágenes resultantes. En la impresión o copia electrográfica, las partículas de tóner pueden no fusionarse adecuadamente, creando así un producto sucio que puede pegarse a las manos, ropa, etc. Dependiendo de qué parte del papel tiene la imagen, puede haber algunas partes de las partículas de tóner que no se adhieren al papel, sino que se recogen como un residuo que eventualmente hay que desechar. En la impresión por inyección de tinta, existen requisitos incompatibles para un agente colorante que se mantiene sobre la superficie, pero que a la vez genera una rápida dispersión de la portadora. La mayoría de los cartuchos de impresión por inyección de tinta utilizan tintas acuosas (por ejemplo, basadas en una mezcla de agua, glicol y algunos tintes o pigmentos) que pueden ser difícil de controlar sobre la superficie del medio de impresión, y por tanto requieren medios especialmente recubiertos.

En consecuencia, sería deseable desarrollar un método para formar una imagen sobre una banda de papel u otro sustrato que proporcione imágenes de calidad a alta velocidad sin las deficiencias de los métodos de impresión electrofotográfico y de inyección de tinta.

## COMPENDIO

De acuerdo con un primer aspecto general de la presente invención, se proporciona un artículo que comprende: una partícula de formación de imágenes que comprende una matriz de material polimérico y que contiene: uno o más agentes de formación de imágenes; y un agente foto-oxidante, donde la partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por el interior de la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula se expone a una temperatura mayor que el  $T_g$  del material polimérico, donde las partículas tienen un diámetro de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  o menos y donde el agente foto-oxidante es activado por luz con una longitud de onda en el rango desde alrededor de 20 hasta alrededor de 450 nm para provocar así que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes cuando el agente foto-oxidante se difunde.

De acuerdo con un segundo aspecto general de la invención, se proporciona una composición de formación de imágenes que comprende:

un disolvente; y

una pluralidad de partículas de formación de imágenes dispersadas en el disolvente, donde cada partícula comprende una matriz de material polimérico y contiene:

uno o más agentes de formación de imágenes; y

un agente foto-oxidante;

donde cada partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula es expuesta a una temperatura mayor que la  $T_g$  del material polimérico; donde las partículas tienen un diámetro de alrededor de 10  $\mu\text{m}$  o menos

donde el agente foto-oxidante es activado por la luz con una longitud de onda dentro del rango desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 450 nm para provocar así que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes cuando el agente foto-oxidante se difunde.

De acuerdo con un tercer aspecto general de la invención, se proporciona un artículo que comprende:

un sustrato que tiene una primera y segunda superficies; y

una pluralidad de partículas de formación de imágenes aplicadas a al menos una de entre la primera y segunda superficies, donde cada partícula comprende una matriz de material polimérico y contiene;

uno o más agentes de formación de imágenes; y

un agente foto-oxidante;

5 donde cada partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula es expuesta a una temperatura mayor que la  $T_g$  del material polimérico; donde las partículas tienen un diámetro de alrededor de 10  $\mu\text{m}$  o menos

10 donde el agente foto-oxidante es activado por una luz con una longitud de onda dentro del rango de desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 450 nm para provocar así que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes en o sobre el sustrato cuando el uno o más agentes de formación de imágenes se exponen a la luz que activa el agente foto-oxidante cuando se difunde.

De acuerdo con un cuarto aspecto general de la invención, se proporciona un proceso para fabricar una composición de formación de imágenes de energía dual que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar un disolvente; y

15 (b) dispersar una pluralidad de partículas de formación de imágenes en el disolvente para formar una composición de formación de imágenes de energía dual, donde cada partícula de entre la pluralidad de partículas comprende una matriz de material polimérico y contiene:

uno o más agentes de formación de imágenes; y un agente foto-oxidante;

20 donde cada partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula se expone a una temperatura mayor que el  $T_g$  del material polimérico;

25 donde el agente foto-oxidante es activado por la luz con una longitud de onda dentro del rango desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 450 nm para provocar así que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes cuando el agente foto-oxidante se difunde; y

donde las partículas tienen un diámetro de 10 micras o menor.

De acuerdo con un quinto aspecto general de la invención, se proporciona un proceso para fabricar una composición de formación de imágenes de energía dual que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar un disolvente;

30 (b) dispersar una pluralidad de partículas de formación de imágenes en el disolvente para formar una pasta húmeda, donde cada partícula comprende una matriz de material polimérico y contiene:

uno o más agentes de formación de imágenes; y un agente foto-oxidante; donde cada partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula se expone a una temperatura mayor que el  $T_g$  del material polimérico;

35 donde el agente foto-oxidante es activado por la luz con una longitud de onda dentro del rango desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 450 nm para provocar así que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes cuando el agente foto-oxidante se difunde; y

40 (c) moler la pasta húmeda hasta que las partículas tienen alrededor de 10 micras o menos de diámetro para formar así la composición de formación de imágenes.

### Breve descripción de las figuras

La invención se describirá en conjunto con las figuras adjuntas, en las que:

45 La FIG. 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra realizaciones de un proceso para preparar una composición de formación de imágenes de energía dual, para recubrir una banda de papel con la composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con realizaciones de la presente invención utilizando una prensa de encolado de película predosificada por varilla, y para formar una imagen sobre el papel recubierto; y

La FIG. 2 es un diagrama esquemático que ilustra una realización de un método para recubrir una banda de papel con una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención utilizando una prensa de encolado de película predosificada por varilla.

50

**Descripción detallada**

Es ventajoso definir varios términos antes de describir la invención. Se debe apreciar que se utilizan las siguientes definiciones a lo largo de esta solicitud:

**Definiciones**

5 Donde la definición de los términos sea diferente del significado del término comúnmente utilizado, el solicitante tiene la intención de utilizar las definiciones que se proporcionan a continuación, a no ser que se especifique lo contrario.

10 En lo que respecta a la presente invención, el término "sustrato" hace referencia a cualquier material que pueda ser tratado con partículas o composiciones de formación de imágenes comprendiendo el mismo para proporcionar artículos que puedan formar imágenes cuando son expuestos a la luz y se active el agente foto-oxidante. Los sustratos pueden incluir bandas, hojas, tiras, etc., puede estar en la forma de un rollo continuo, una hoja discreta, etc., y puede comprender varios materiales o combinaciones de materiales, incluyendo, por ejemplo, plásticos (polímeros), bandas de papel, materiales no tejidos, etc.

15 En lo que respecta a la presente invención, el término "banda de papel" hace referencia a una banda fibrosa que puede formarse, crearse, producirse, etc., a partir de una mezcla de fibras de papel más cualquier otro aditivo opcional para la fabricación de papel, como por ejemplo materiales de relleno, agentes de resistencia en húmedo, agentes de abrillantamiento óptico (o agente fluorescente blanqueante), etc. Las bandas de papel pueden incluir una banda de papel no recubierta, banda de papel recubierta, etc. La banda de papel puede estar en la forma de un rollo continuo, una hoja discreta, etc. En lo que respecta a la presente invención, el término "fibras de papel" hace  
20 referencia a fibras vegetales derivadas de, por ejemplo, fibras leñosas y no leñosas, y que pueden comprender celulosa, derivados de celulosa, etc. Véase también G. A. Smook, Handbook for pulp and paper technologists (2nd Edition, 1992), páginas 2-8, para una descripción general de las fibras de papel y sus fuentes.

25 En lo que respecta a la presente invención, el término "sustrato tratado" hace referencia a un sustrato, (por ejemplo, banda de papel) que tiene una carga suficiente (por ejemplo, un peso de recubrimiento de al menos alrededor de 22,68 kg/ton (50 lbs/ton), por ejemplo, al menos alrededor de 45,36 kg/ton (100 lbs/ton)) de partículas de formación de imágenes de energía dual presentes en una o ambas caras o superficies del sustrato (por ejemplo, banda de papel) de modo que se puedan formar una o más imágenes a partir de las partículas. En una realización, la carga de partículas de formación de imágenes de energía dual puede estar presente en una cantidad de hasta 226,80 kg/ton (500 lbs/ton) (por ejemplo, hasta alrededor de 90,72 kg/ton (200 lbs/ton)) sobre una o ambas caras o superficies del  
30 sustrato (por ejemplo, banda de papel).

En lo que respecta a la presente invención, el término "sustrato no tratado" hace referencia a un sustrato (por ejemplo, banda de papel) que tiene una carga 0 o sustancialmente 0 de partículas de formación de imágenes de energía dual presentes en una o ambas caras o superficies del sustrato.

35 En lo que respecta a la presente invención, el término "sustrato tratado por una sola cara" hace referencia a un sustrato (por ejemplo, banda de papel) que tiene partículas de formación de imágenes de energía dual presentes en una, pero no ambas, caras o superficies del sustrato.

En lo que respecta a la presente invención, el término "sustrato tratado por ambas caras" hace referencia a un sustrato (por ejemplo, banda de papel) que tiene partículas de formación de imágenes de energía dual presentes en ambas caras o superficies del sustrato.

40 En lo que respecta a la presente invención, el término "papel satinado" hace referencia a una banda de papel que ha sido sometido a satinado para, por ejemplo, suavizar la superficie del papel para permitir la formación de imágenes sobre el papel, y para aumentar el brillo de la superficie del papel. Por ejemplo, el satinado puede incluir un proceso de uso de presión para estampar una superficie suave sobre la superficie todavía rugosa del papel. El satinado de papel puede llevarse a cabo en un satinador que puede comprender una serie de rollos en el extremo de una  
45 máquina de fabricación de papel (en línea), o bien separado de la máquina de fabricación de papel (fuera de línea).

50 En lo que respecta a la presente invención, el término "partícula" hace referencia a una partícula sólida relativamente diminuta o pequeña que puede tener una forma esférica, ovalada, que puede tener una forma regular y/o irregular, y que puede variar de tamaño desde menos de alrededor de 10 nm hasta más de 100 micras de diámetro y que comprende una matriz de material polimérico, y opcionalmente otros componentes, como por ejemplo plastificadores, agentes suavizantes, agentes adherentes, agentes texturizadores, coadyuvantes de dispersión, y que contiene, encapsula tiene embebidos o dispersos en su interior, uno o más agentes de formación de imágenes, un agente foto-oxidante.

55 En lo que respecta a la presente invención, el término "partícula de formación de imágenes" hace referencia a aquellas partículas que comprenden o están compuestas por una matriz de material polimérico y que contienen al menos uno o más agentes de formación de imágenes y un agente foto-oxidante. Cuando se exponen a una temperatura mayor que el  $T_g$  del material polimérico de la partícula y cuando el agente foto-oxidante difundido es

expuesto a la luz que activa el agente foto-oxidante, el uno o más agentes de formación de imágenes forman así una o más imágenes.

En lo que respecta a la presente invención, el término "composición de formación de imágenes de energía dual" hace referencia a una composición de partículas de formación de imágenes que comprende un material foto-oxidante y un material de formación de imágenes que se mantienen separados uno de otro en una matriz polimérica donde la composición se puede utilizar para formar una o más imágenes cuando la composición se expone a una luz dentro del rango de activación del material foto-oxidante bien después o bien simultáneamente con la exposición de la composición a una temperatura mayor que el  $T_g$  del material polimérico. Además de las partículas de formación de imágenes, las composiciones de formación de imágenes de energía dual pueden adicionalmente comprender disolventes, agentes dispersantes, agentes de suspensión, y que pueden formar o crear una o más imágenes. Estas composiciones de formación de imágenes de energía dual pueden impartir otras propiedades a un sustrato (por ejemplo, una banda de papel) además de formar o crear una o más imágenes, por ejemplo, propiedades relativas al tamaño del papel opacidad, brillo. Para obtener tales otras propiedades, una composición de formación de imágenes de energía dual puede incluir otros aditivos opcionales para papel, como por ejemplo aglutinantes de almidón para papel, pigmentos, co-aglutinantes papel, agentes de abrillantamiento óptico (o agentes blanqueadores fluorescentes), agentes catiónicos de fijación de tintes, agentes anti-estática, agentes anti-rayado y anti-deterioro, agentes de volumen. La composición de formación de imágenes de energía dual puede formularse como una solución, una suspensión, una dispersión o una emulsión, y puede comprender completamente o parcialmente agua, por ejemplo una solución, suspensión, dispersión o emulsión acuosa.

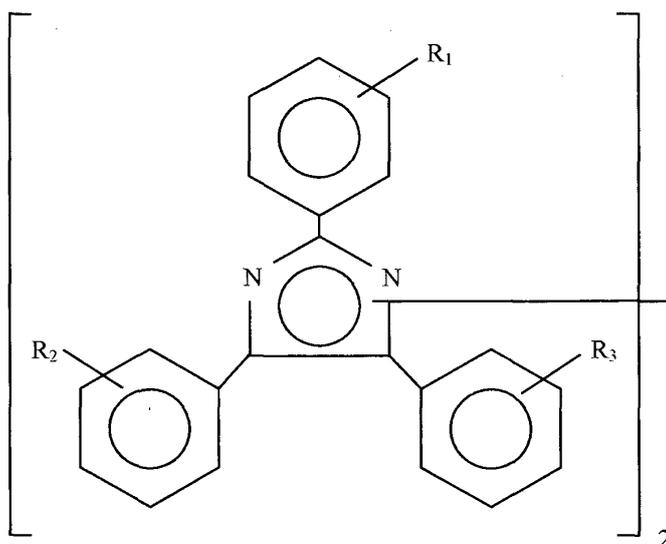
En lo que respecta a la presente invención, el término "material polimérico" se refiere a uno o más polímeros que se utilizan para formar la partícula de la partícula de formación de imágenes, y que puede incluirse opcionalmente en la composición de formación de imágenes de energía dual para espesar la formulación, para adherir la formulación al sustrato (por ejemplo, banda de papel), para servir como una matriz para la composición de formación de imágenes de energía dual, para su uso, por ejemplo, en conjunto con un aglutinante de almidón como agente de encolado del papel, o cualquier combinación de los mismos. Materiales poliméricos adecuados pueden incluir polímeros sintéticos o naturales (o una combinación de diferentes polímeros), por ejemplo látex poliméricos como los látex de goma de estireno butadieno, látex poliméricos acrílicos, látex de acetato de polivinilo, látex de copolímero acrílico de estireno, adhesivos proteínicos como, por ejemplo, proteínas de soja o caseína; un alcohol de polivinilo (PVOH) o una combinación de los mismos. Ejemplos son la etil celulosa, alcohol de polivinilo, cloruro de polivinilo, poliestireno, acetato de polivinilo, poli-(metil, propil o butil metacrilato), acetato de celulosa, butirato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, nitrato de celulosa, goma clorada, copolímeros de los monómeros de vinilo anteriores. El material polimérico puede estar presente en una cantidad de, por ejemplo, desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 200 partes en peso por parte del peso combinado del agente de formación de imágenes, por ejemplo, tinte leuco. Generalmente se pueden utilizar desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20 partes en peso. Los polímeros acrílicos, como los polímeros de poliacrilato, pueden ser materiales poliméricos particularmente adecuados para su uso en este caso.

En lo que respecta a la presente invención, el término "agente de formación de imágenes" hace referencia a un agente que es capaz de formar una(s) imagen(es) sobre un sustrato (por ejemplo, una banda de papel) cuando se expone a una luz de longitud de onda adecuada, y en la presencia de un agente foto-oxidante. La imagen formada puede ser texto (por ejemplo, una letra y/o un número), gráfico, objeto, foto, cuadro. Los agentes de formación de imágenes pueden incluir uno o más tintes, por ejemplo, tintes leuco, otras tintas activadas por la luz, colorantes activados por la luz, pigmentos activados por la luz. La cantidad de agente de formación de imágenes utilizada que proporcione características de formación de imágenes adecuadas dependerá de varios factores, incluyendo el uso del agente, el sustrato con el cual se utiliza el agente, las condiciones particulares de formación de imágenes. Por ejemplo, en el caso de tintes leuco, se pueden utilizar cantidades desde alrededor de 0,1 hasta alrededor del 10% (por ejemplo, desde alrededor de 1 hasta alrededor de 5%) de partículas sólidas.

En lo que respecta a la presente invención, el término "tinte leuco" hace referencia a compuestos que normalmente son incoloros o ligeramente coloreados, pero que cuando se oxidan pueden formar o son capaces de formar diferentes colores que abarcan casi toda la región visible. Los tintes leuco que se pueden utilizar en las realizaciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, aquellos descritos en la patente US 3,445,234 (Cescon et al) concedida el 20 de mayo de 1969, y a continuación se ilustran algunos ejemplos de los mismos: (1) aminotriarilmetanos; (2) aminoxantenos; (3) aminotioxantenos; (4) amino-9,10 dihidroacridinas; (5) aminofenoxacinas; (6) aminofenotiaccinas; (7) aminodihidroncinas; (8) aminodifenilmetanos (9) leucoindaminas, (10) ácidos aminohidrocínamicos (cianoetano, leucometina); (11) hidracinas; (12) tintes leucoindigoides; (13) amino-2,3-dihidroantraquinones; (14) tetrahalo-p,p'-bifenoles; (15) 2-(p-hidroxifenil)-4,5-difenilimidazoles; y (16) fenetilnilinas. De estos tintes leuco, de (1) a (9) forman tintes cuando pierden un átomo de hidrógeno, y de (10) a (16) tintes cuando pierden dos átomos de hidrógeno. Tintes leuco ilustrativos pueden incluir el Violeta Cristal, tris(4-dietilamino-o-tolil)metano, bis(4-dietilamino-o-tolil)fenilmetano, bis(4-dietilamino-o-tolil)-tienil-2-metano, bis(2-cloro-4-dietilaminofenil)fenilmetano, 2-(2-clorofenil)amino-6-N, N-dibutilamino-9-(2-metoxicarbonil)fenilxanteno, 2-N,N-dibenzilamino-6-N, N-dietilamino-9-(2-metoxicarbonil)fenilxanteno, benzo[a]-6-N,N-dietilamino-9-(2-metoxicarbonil)fenilxanteno, 2-(2-cloro-fenil)-amino-6-N,N-dibutilamino-9-(2-metilfenilcarboxamida)fenilxanteno, 3,6-dimetoxi-9-(2-metoxicarbonil)fenilxanteno, 3,6-dietoxietil-9-(2-metoxicarbonil)fenilxanteno, azul benzoil leucometileno, 3,7-bis-dietilaminofenoxacina, etc. Aminotriarilmetanos adecuados pueden incluir, por ejemplo, las sales ácidas de

aminotriarilmetanos, donde al menos dos de los grupos aril son grupos fenil que tienen: (a) un N-sustituyente  $R_1$   $R_2$  en la posición *para* con relación al enlace al átomo de carbono del metano donde  $R_1$  y  $R_2$  son grupos seleccionados de hidrógeno,  $C_1$  a  $C_{10}$  alquil, 2-hidroxi-etil, 2-ciano-etil, bencil, etc.; y (b) un grupo *orto* con relación al átomo de carbono del metano que se selecciona de entre alquil ( $C_{1-4}$ ) inferior, alcoxi ( $C_{1-4}$ ) inferior, fluoruro, cloruro, bromuro, etc.; y el tercer grupo aril puede ser el mismo o diferente de los dos primeros, y cuando es diferente puede seleccionarse de entre: (a) fenil que puede sustituirse por alquil inferior, alcoxi inferior, cloro, difenilamina, ciano, nitro, hidroxilo, fluoro; bromo, etc.; (b) naftil que puede sustituirse por amino, alquilamino di-inferior, alquilamino, etc.; (c) piridil que puede sustituirse por alquil, etc.; (d) quinolil; (e) indolinileno que puede sustituirse por alquil, etc.  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser hidrógeno, alquil de 1-4 átomos de carbono, etc. Las tintas leuco pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso, como por ejemplo desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso, de los sólidos en la composición de formación de imágenes de energía dual. Con la forma leuco de los tintes que tienen grupos amino o sustituidos por amino en la estructura del tinte y que están caracterizados como tintes catiónicos, se puede emplear un ácido mineral amino de formación de sal, ácido orgánico, o un ácido de un compuesto que suministra el ácido. La cantidad de ácido puede variar, por ejemplo, dentro del rango de desde aproximadamente 0,33 hasta alrededor de 1 mol por mol de amino nitrógeno en el tinte. En algunas realizaciones, la cantidad de ácidos está en el rango de, por ejemplo, desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 0,9 moles por mol de amino nitrógeno. Ácidos representativos que forman las amino sales requeridas pueden incluir ácido hidrociorhídrico, ácido hidrobromico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfónico, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético, ácido perfluoroheptanoico, etc. Otros ácidos como el "ácido Lewis" o fuentes ácidas que se pueden utilizar en la presencia de agua o humedad pueden incluir cloruro de cinc, bromuro de cinc, cloruro férrico, etc. Sales de tinte leuco representativas pueden incluir tris-(4-dietilamino-o-tolil) metano cinc cloruro, tris-(4-dietilamino-o-tolil) metano oxalato, tris-(4-dietilamino-o-tolil) metano p-tolueno-sulfonato, etc.

En lo que respecta a la presente invención, el término "agente foto-oxidante" hace referencia a un agente o agentes que pueden ser capaces de generar radicales cuando son irradiados con una luz que a su vez puede oxidar el agente de formación de imágenes (por ejemplo, un tinte leuco). Según se describe en la patente US 4,252,887 (Dessauer), concedida el 24 de febrero de 1981. Algunos ejemplos de agentes foto-oxidantes incluyen compuestos de dímero lofina como los dímeros 2,4,5-triarilimidazola (ver la fórmula más abajo) según se describe en la patente US 4,247,618 (Dessauer et al), concedida el 27 de enero de 1981, y la patente US 4,311,783 (Dessauer), concedida el 19 de enero de 1982; compuestos de ázida como el 2-azidobenzoxazola, benzoilazida y 2-azidobenzimidazola, como se describe en la patente US 3,282,693 (Sagura et al), concedida el 1 de noviembre de 1966; compuestos de piridinio como el 3'-etil-1-metoxi-2-piridotiacionina perclorato, 1-metoxi-2-metipiridinio-p-toluenosulfonato, compuestos halógenos orgánicos como el N-bromosuccinimida, tribromometil fenil sulfona, difeniliodida, 2-triclorometil-5-(p-butoxiestiril)-1,3,4-oxadiazola, 2,6-di-triclorometil-4-(p-metoxifenil)triacina, etc., según se describe en la patente US 3,615,568 (Jenkins), concedida el 26 de octubre de 1971; polímeros de ázida según se describe en Nihon Shashin Gakkai 1968-nen Syunki Kenkyu Happyokai Koenyoshisyu, p 55 (1968). De estos compuestos, se pueden usar los compuestos de dímero lofina y los compuestos halógenos orgánicos, proporcionando las combinaciones de estos compuestos una gran sensibilidad, por ejemplo, una combinación de: A) un dímero 2,4,5-trifenilimidazolil de la fórmula:



donde  $R_1$  es 2-bromo, 2-cloro, 2-fluor, 2-alkil de 1 a 4 átomos de carbono, 2,4-dicloro, etc.;  $R_2$  es 2-bromo, 2-cloro, 2-fluor, 4-cloro, 2-alkil de 1 a 4 átomos de carbono, 2-ciano, 2-alkoxi, etc., donde el radical alquil es de 1 a 4 átomos de carbono;  $R_3$  es 3,4-dimetoxi, 3,4-dietoxi, 2,3-dimetoxi, 2,4,6-trimetoxi, 4-alkoxi, donde el radical alquil es de 1 a 4 átomos de carbono, 3,4-metilenodioxi; teniendo el dímero imidazolil un coeficiente de extinción determinado en el cloruro de metileno a alrededor de desde  $10^{-5}$  hasta alrededor de  $10^{-3}$  mol/litro a alrededor de 350 nm de al menos

alrededor de 4000 litros/mol-cm y a alrededor de 400 nm de al menos 250 litros/mol-cm; y al menos un compuesto tomado del grupo que consiste en (B1) un tinte leuco que es oxidable a tinte por los radicales imidazolil; y (B2) un compuesto monomérico insaturado etilénicamente polimerizable. Las partículas de formación de imágenes de la presente invención pueden contener los dímeros 2,4,5-trifenilimidazolil específicos y bien un tinte en su forma leuco, o, en caso de que el agente de formación de imágenes sea fotopolimerizable, un compuesto que tenga insaturación etilénica. Tanto el tinte leuco como el compuesto etilénicamente insaturado pueden estar contenidos en la partícula de formación de imágenes. Las partículas de formación de imágenes que contienen el dímero 2,4,5-trifenilimidazolil y el tinte leuco específicos son estabilizadas para evitar la formación de color en áreas donde no hay imagen. Se pueden utilizar los siguientes procesos para conseguir dicha estabilización: tratamiento con una solución que contiene una trampa de radical libre, por ejemplo, hidroquinona, fenidona, etc.; inclusión de precursores de hidroquinona que conducen a su generación por calor, por ejemplo, dihidropirano aducto de diterciaributilhidroquinona; la inclusión de quinonas (oxidantes fotoactivables) y compuestos de donador de hidrógenos (componentes reductores) que pueden emplearse para generar hidroquinonas por la exposición a la luz, por ejemplo, a una longitud de onda diferente de la exposición de formación de imágenes; compuestos fotopolimerizables que actúan como plastificadores para promover la formación de imágenes hasta que se polimerizan, cuando limitan la difusión de especies que forman imágenes y evitan la formación de imágenes. Componentes adicionales que pueden estar presentes en las partículas de formación de imágenes pueden incluir: agentes anti-bloqueantes, tintes, y pigmentos blancos y coloreados que no actúan como sensibilizadores. En una composición fotopolimerizable que contiene el dímero específico 2,4,5-trifenilimidazolil y un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable añadido puede haber un agente donador de hidrógeno donador de electrones productor de radicales libres (donador de hidrógeno), por ejemplo, aminas orgánicas, mercaptanos, ciertos compuestos que contienen halógenos, compuestos de metileno activo. Los dímeros de trifenilimidazolil específicos pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10,0% en peso, como por ejemplo desde alrededor de 1 hasta alrededor de 5% en peso, de los sólidos en las composiciones de formación de imágenes de energía dual. Al preparar las realizaciones de las formulaciones de formación de imágenes de la presente invención, el tinte leuco y el agente foto-oxidante pueden mezclarse en una proporción (es decir, radio molar) de desde aproximadamente 0,2:1 hasta aproximadamente 5:1, por ejemplo desde aproximadamente 0,5:1 hasta aproximadamente 2:1.

En lo que respecta a la presente invención, el término "agente donador de electrones (donador de hidrógeno)" se refiere a un agente que tiene un átomo reactivo, normalmente hidrógeno, que se puede quitar y que en la presencia del radical del dímero 2,4,5-trifenilimidazolil sustituido da como resultado un radical que reacciona con el compuesto monomérico para iniciar el crecimiento de cadenas poliméricas. Agentes donadores de electrones productores de radicales libres y compuestos de metileno activos que se pueden utilizar en las composiciones de formación de imágenes de energía dual se describen en, por ejemplo, la columna 2, línea 50 hasta la columna 3, línea 3 de la patente US 3,479,185 (Chambers, Jr), concedida el 18 de noviembre de 1969. Ejemplos de compuestos donadores de electrones o hidrógeno adecuados incluyen compuestos que forman una composición estable con el compuesto hexafenilbiimidazola en la oscuridad. El agente puede ser una amina, por ejemplo una amina terciaria. Los tintes leuco sustituidos por amina pueden ser útiles, por ejemplo aquellos que tienen al menos un grupo dialquilamino. También, se puede utilizar cualquier tinte leuco trifenilamina o varias sales del tinte, por ejemplo, la sal HCl del tinte leuco azul. Tintes ilustrativos pueden incluir tris-(4-N,N-dietilamino-o-tolil)metano trihidrocloruro, bis(4-N,N-dietilamino-o-tolil)trifenilmetano, bis(4-N,N-dietilamino-o-tolil)metilenedioxifenilmetano, tinte leuco shase neutral, es decir, bis(4-N,N-dietilamino-o-tolil)-benzil trifenilmetano, Verde Leuco Malaquita (C.I. Verde Básico 4), formas leuco de Violeta Cristal, Verde Brillante (C.I. Verde Básico 1), Verde Victoria 3B (C.I. Verde Básico 4), Verde Ácido GG (C.I. Verde Ácido 3), Violeta Metil (C.I. Violeta Básico 1), Rosalinina (C.I. Violeta Básico 14), etc. Son preferidas para su uso las formas salinas del tinte leuco, por ejemplo, sal HCl, sales con un ácido Lewis, sales de ácido sulfúrico, sales ácidas sulfónicas de p-tolueno, etc. Agentes donadores de electrones adecuados adicionales que se pueden utilizar en solitario o en combinación incluyen anilina, N-metilaniлина, N,N-dietilaniлина, N,N-dietilcresidina, trietanolamina, ácido ascórbico, 2-alitiourea, sarcosina, N,N-dietilglicina, trihexilamina, dietilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, dietilaminoetanol, etilaminoetanol, ácido N,N,N',N'-etilendiaminotetracético, N-metilpirrolidona, N,N,N',N''-pentametildietilentriamina, N,N-dietilxilideno, N,N'-dimetil-1,4-piperacina, N-β-hidroxiethylpiperidina, N-etilmorfolina, y compuestos amino relacionados. Aunque las aminas terciarias, y especialmente las aminas terciarias aromáticas que tienen al menos un grupo CH<sub>2</sub> adyacente a los átomos de nitrógeno, pueden ser útiles, también puede ser útil una combinación de dos agentes generadores de radicales como una amina terciaria, por ejemplo, N,N-dimetilaniлина, y una amina secundaria, por ejemplo, N-fenilglicina. En una composición de formación de imágenes de energía dual que contiene el compuesto monomérico hexafenilbiimidazola y un agente donador de electrones, la sensibilidad a la luz, velocidad, o grado de polimerización pueden ser dependientes de la concentración de hexafenilbiimidazola y el agente donador de electrones. Las composiciones de formación de imágenes de energía dual útiles pueden estar limitadas en parte por las solubilidades de los componentes. Cuando se utiliza un tinte leuco como agente donador de electrones, una relación molar de tinte leuco a hexafenilbiimidazola de, por ejemplo, desde alrededor de 1,0 hasta alrededor de 1,4 puede proporcionar los mejores resultados en lo que respecta a fotovelocidad y estabilidad.

En lo que respecta a la presente invención, el término "plastificante" hace referencia al significado convencional de este término como un agente que reblandece el material polimérico, proporcionando así flexibilidad, durabilidad, etc. Plastificantes adecuados pueden incluir glicoles de polietileno como las carboceras disponibles comercialmente, y

materiales relacionados, como aductos de óxido fenoletileno sustituidos, por ejemplo, poliéteres obtenidos a partir de o-, m- y p-cresol, o-, m-, y p-fenilfenol, y p-nonilfenol, incluyendo materiales disponibles comercialmente como los etanoles alquil, fenoxi polioxi-etileno "Igepal", (por ejemplo, nonilfenoxipoli(etilenoxi)-etanol); acetatos, propionatos, butiratos y otros ésteres de carboxilato de etileno glicol, dietileno glicol, glicerol, pentaeritrol y otros alcoholes polihídricos; alquil ftalatos y fosfatos como el ftalato dimetil, ftalato dietil, ftalato dioctil, fosfato tributil, fosfato trihexil, fosfato trioctil, fosfato trifenil, fosfato tricresil y fosfato cresil difenil; sulfonamidas como el N-etil-p-toluensulfonamida; etc. Los plastificadores pueden utilizarse en una concentración dentro del rango de, por ejemplo, desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 5:3, como por ejemplo desde aproximadamente 1:5 hasta aproximadamente 1:2, basándose en el peso del material polimérico utilizado.

10 En lo que respecta a la presente invención, el término "disolvente", a no ser que se especifique lo contrario, se refiere no sólo un líquido en el que se disuelve un soluto, sino también a un líquido en el que hay sólidos suspendidos. Un disolvente es cualquier líquido, incluyendo una solución líquida, en el que hay dispersados sólidos de acuerdo con la presente invención. Disolventes adecuados para su uso en la invención incluyen disolventes acuosos (por ejemplo, agua, o agua con otro solvente miscible en agua).

15 En lo que respecta a la presente invención, el término "porción de sólidos" de una composición de formación de imágenes de energía dual hace referencia a las partículas de la presente invención y a cualquier cosa contenida en o ligada a las partículas de la presente invención. La porción de sólidos puede incluir materiales poliméricos, plastificadores, agentes foto-oxidantes, agentes de formación de imágenes (por ejemplo, tintes leuco), ácidos/acopladores, etc. Las partículas de la presente invención pueden disolverse o suspenderse en un disolvente  
20 líquido para formar un recubrimiento que se aplica a una o ambas caras de un sustrato (por ejemplo, una banda de papel).

En lo que respecta a la presente invención, el término "rango reactivo" hace referencia al rango de longitudes de onda de la luz a una temperatura específica que provocará que los contenidos de una partícula de formación de imágenes según la presente invención reaccionen para formar una(s) imagen(es) sobre un sustrato (por ejemplo,  
25 una banda de papel).

En lo que respecta a la presente invención, el término "rango no-reactivo" hace referencia al rango de longitudes de onda a una temperatura dada o específica que no provocará que los contenidos de una partícula de formación de imágenes de acuerdo con la presente invención reaccionen para formar una(s) imagen(es) sobre un sustrato (por ejemplo, banda de papel). Es importante que la partícula de formación de imágenes tenga un rango no-reactivo a las  
30 temperaturas a las que el sustrato tratado (por ejemplo, banda de papel) es procesado o almacenado para evitar que el sustrato tratado acabe coloreado accidentalmente por la composición de formación de imágenes.

En lo que respecta a la presente invención, el término "materiales de relleno para papel" hace referencia comúnmente a productos minerales (por ejemplo, carbonato cálcico, como carbonato cálcico precipitado (PPC, carbonato cálcico granulado (GCC), arcilla caolín, etc.) que pueden utilizarse en la fabricación de papel para reducir  
35 el coste de los materiales por unidad de masa del papel, aumentar la opacidad, aumentar la suavidad, etc. Estos productos minerales pueden dividirse finamente, por ejemplo, en el rango de tamaños de hasta 20 micras (por ejemplo, desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 5 micras). Véase también G. A. Smook, Handbook for pulp and paper technologists (2nd Edition, 1992), página 225, para una descripción general de los materiales de relleno para papel que pueden ser útiles de acuerdo con el presente documento.

40 En lo que respecta a la presente invención, el término "aglutinante de almidón para papel" hace referencia a un agente aglutinante para bandas de papel que comprende almidón, un derivado del almidón, etc., o una combinación de los mismos. Aglutinantes de almidón adecuados pueden derivarse a partir del almidón natural, por ejemplo, almidón natural obtenido a partir de una fuente vegetal conocida, por ejemplo, trigo, maíz, patata, tapioca, etc. El aglutinante de almidón puede ser modificado (es decir, un almidón modificado) por uno o más tratamientos químicos  
45 conocidos en la técnica de los aglutinantes de almidón para papel, por ejemplo, mediante oxidación para convertir algunos de los grupos  $-CH_2OH$  en grupos  $-COOH$ , etc. En algunos casos, el aglutinante de almidón puede tener una pequeña proporción de grupos acetil. Alternativamente, el aglutinante de almidón puede estar químicamente tratado para hacer que sea catiónico (es decir, un almidón catiónico) o anfotérico (es decir, un almidón anfotérico), es decir, con ambas cargas catiónica y aniónica. El aglutinante de almidón también puede ser un almidón convertido en un éter de almidón, o un almidón hidroxialcalizado mediante la sustitución de algunos grupos  $-OH$  por, por ejemplo, grupos  $-OCH_2CH_2OH$ , grupos  $-OCH_2CH_3$ , grupos  $-OCH_2CH_2CH_2OH$ , etc. Otra clase de aglutinantes de almidón químicamente tratados que se pueden utilizar son conocidos como fosfatos de almidón. Alternativamente, se puede hidrolizar almidón crudo por medio de un ácido diluido, una enzima, etc., para producir aglutinante de almidón en forma de una goma de tipo dextrina. Véase también G. A. Smook, Handbook for pulp and paper technologists (2nd  
50 Edition, 1992), página 285, para una descripción general de los aglutinantes de almidón que pueden ser útiles en la presente invención.

En lo que respecta a la presente invención, el término "pigmento para papel" hace referencia a un material (por ejemplo, material en partículas finamente dividido) que puede utilizarse o puede concebirse su uso para afectar a las propiedades ópticas de la banda de papel. Los pigmentos de papel también pueden funcionar como materiales de relleno para papel (o viceversa), y pueden incluir dióxido de titanio, PCC pigmentado, GCC pigmentado, etc. Véase  
60

también G. A. Smook, Handbook for pulp and paper technologists (2nd Edition, 1992), páginas 286-88, para una descripción general de los pigmentos de papel que pueden ser útiles en la presente invención.

5 En lo que respecta a la presente invención, el término "agentes catiónicos de fijación de tinte" hace referencia a sales catiónicas que pueden unirse a tintes aniónicos para formar un aglomerado, complejo, agregado, etc. Estas sales catiónicas pueden incluir sales metálicas, como sales metálicas alcalinas, sales metálicas alcalino-térreas, sales metálicas de transición de, por ejemplo, hálidos, sulfatos, silicatos, etc., como el cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de aluminio, sulfato de sodio, sulfato de aluminio, cloruro de potasio, sulfato de aluminio, cloruro de vanadio, sulfato de magnesio, silicatos de sodio, etc.

10 En lo que respecta a la presente invención, el término "agentes anti-estática" hacen referencia a materiales conductores que disminuyen la resistividad superficial y volumétrica. "Agentes anti-estática" adecuados pueden incluir agentes anti-estática catiónicos cuaternarios de tipo salino, por ejemplo, metales alcalinos y sales de amonio de poli-(ácido estireno sulfónico), copolímero de anhídrido estirénico/maleico sulfonatado, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(vinil fosfato), y ácidos libres de los mismos, copolímeros de cloruro de dimetil alil amonio y diacetona acrilamida, acrílicos cuaternarios, copolímeros de cloruro de dimetil dialil amonio y N-metilacrilamida, 15 cloruro de amonio poli(dimetil dialil), acetato de celulosa cuaternario, etc. Estos agentes anti-estáticos pueden estar incluidos en las composiciones de recubrimiento en cantidades de desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 25% e peso, más típicamente en cantidades de desde alrededor de 1 hasta alrededor de 10% en peso.

20 En lo que respecta a la presente invención, el término "brillo" hace referencia a la reflectividad difusa del pal, por ejemplo, a una longitud de onda media de luz de 458 nm. Según se utiliza en el presente documento, el brillo de la banda de papel puede medirse en, por ejemplo, términos de Brillo GE o Brillo ISO. Los papeles que se utilizan en el presente documento tienen un brillo de alrededor de 75 o mayor.

25 En lo que respecta a la presente invención, el término "opacidad" hace referencia a la capacidad de un papel para ocultar cosas, como imágenes en hojas subsiguientes o impresiones en la cara posterior, por ejemplo, para minimizar, evitar, etc., que se transparenten, etc. Según se utiliza en el presente documento, la opacidad de la banda de papel se puede medir mediante, por ejemplo, los términos de la opacidad y transparencia TAPPI. La opacidad TAPPI se puede medir mediante T425 om-91.

30 En lo que respecta a la presente invención, el término "calidad de impresión" hace referencia a aquellos factores, características, etc., que pueden influir, afectar, controlar, etc., la apariencia, forma, etc., de la imagen formada sobre el papel. Según se emplea en el presente documento, la calidad de impresión de la banda de papel puede medirse, por ejemplo, según los términos de uno o más de entre: (1) densidad/contraste de impresión (por ejemplo, para BN/color/monocromo); (2) gama de colores o riqueza de colores; (3) brillo de la impresión o marcas de la impresión; (4) etc. Por ejemplo, la densidad óptica de impresión en negro puede medirse mediante el método TAPPI 1213 sp-03. Las marcas de la impresión se pueden medir basándose en los segundos valores cian de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente publicada US 20060060317 (Roding et al), publicada el 23 de marzo de 2006. Los 35 papeles que se utilizan en el presente documento tienen una calidad de impresión de 0,65 o mayor, por ejemplo alrededor de 0,8 o mayor o alrededor de 1,0 o mayor.

40 En lo que respecta a la presente invención, el término "suavidad del papel" hace referencia a la magnitud que la superficie del papel se desvía de una superficie plana o sustancialmente plana, según sea la profundidad del papel, la anchura del papel, en número de veces que se desvía de dicha superficie plana, etc. Según se emplea en el presente documento, la suavidad de una banda de papel se puede medir, por ejemplo, en términos de suavidad Sheffield. La suavidad Sheffield puede medirse por medio del método de test TAPPI T 538 om-01, en Unidades Sheffield (USs). Los papeles empleados en el presente documento pueden tener una suavidad de alrededor de 450 SUs o mayor.

45 En lo que respecta a la presente invención, el término "líquido" hace referencia a una composición, compuesto, material, etc. fluido no gaseoso, que puede fluir fácilmente a la temperatura de uso (por ejemplo, temperatura ambiente) sin ninguna tendencia, o una tendencia pequeña, a dispersarse y con una compresibilidad relativamente alta. Las porciones de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de la presente invención están dispersos en un líquido.

50 En lo que respecta a la presente invención, el término "dispersión" hace referencia bien a una solución o a una suspensión de sólidos en un líquido.

55 En lo que respecta a la presente invención, el término "prensa de encolado" hace referencia a un dispositivo, equipo, máquina, etc., que se puede utilizar para tratar, aplicar, recubrir, etc., composiciones de formación de imágenes de energía dual sobre una o más caras o superficies del sustrato (por ejemplo, banda de papel), por ejemplo justo después de que la banda de papel se haya secado por primera vez. Las prensas de encolado pueden incluir una prensa de encolado de puddle, una prensa de encolado de película predosificada, etc. Véase también G. A. Smook, Handbook for pulp and paper technologists (2nd Edition, 1992), páginas 283-86, para una descripción general de prensas de encolado que pueden ser útiles en la presente invención.

En lo que respecta a la presente invención, el término "prensa de encolado de pellizco húmedo" hace referencia a

una prensa de encolado que tiene un pellizco húmedo, al que también se hace referencia como " prensa de encolado de puddle". Las prensas de encolado de pellizco húmedo pueden incluir prensas de encolado verticales, prensas de encolado horizontales, etc.

5 En lo que respecta a la presente invención, el término "prensa de encolado de película predosificada" hace referencia a una prensa de encolado que incluye un componente para extender, medir, etc., un recubrimiento depositado, aplicado, etc. de una composición de formación de imágenes de energía dual sobre una cara o lado de un sustrato (por ejemplo, una banda de papel). Las prensas de encolado de película predosificada pueden incluir una prensa de encolado de película predosificada por varilla, una prensa de encolado de película predosificada por rodillo con compuerta, una prensa de encolado de película predosificada por cuchilla, etc.

10 En lo que respecta a la presente invención, el término "prensa de encolado de película predosificada por varilla" hace referencia a una prensa de encolado de película predosificada que utiliza una varilla para extender, medir, etc., un recubrimiento de una composición de formación de imágenes de energía dual sobre la superficie del sustrato (por ejemplo, una banda de papel). La varilla puede ser estacionaria o móvil con relación al sustrato.

15 En lo que respecta a la presente invención, el término "prensa de encolado de película predosificada por rodillo con compuerta " hace referencia a una prensa de encolado de película predosificada que puede utilizar un rodillo con compuerta, rodillo de transferencia, rodillo aplicador suave, etc. El rodillo con compuerta, rodillo de transferencia, rodillo aplicador, etc., puede ser estacionario con relación al sustrato (por ejemplo, banda de papel), puede rotar con relación al sustrato, etc.

20 En lo que respecta a la presente invención, el término "prensa de encolado de película predosificada por cuchilla " hace referencia a una prensa de encolado de película predosificada que puede utilizar una cuchilla para extender, medir, etc., un recubrimiento de una composición de formación de imágenes de energía dual sobre la superficie del sustrato (por ejemplo, banda de papel).

En lo que respecta a la presente invención, el término "temperatura ambiente" hace referencia al significado comúnmente aceptado de temperatura ambiente, es decir, una temperatura ambiente de entre 20 ° y 25 °C.

25 En lo que respecta a la presente invención, el término "tratar" con referencia a la composición de formación de imágenes de energía dual puede incluir depositar, aplicar, pulverizar, recubrir, embadurnar, extender, cubrir, introducir, difundir, donde la composición puede permanecer (total o parcialmente) sobre la superficie del sustrato (por ejemplo, banda de papel), puede (total o parcialmente) penetrar en la superficie, es decir, impregnar el sustrato y difundirse por el interior del sustrato (por ejemplo, banda de papel).

30 En lo que respecta a la presente invención, el término "recubrimiento" hace referencia a una o más capas, cubiertas, láminas, pieles, formadas, creadas, preparadas, a partir de una composición de formación de imágenes de energía dual que permanece predominantemente sobre la(s) superficie(s) del sustrato (por ejemplo, banda de papel).

35 En lo que respecta a la presente invención, el término "permanece predominantemente sobre la(s) superficie(s) del sustrato (por ejemplo, banda de papel) hace referencia a un recubrimiento de una composición de formación de imágenes de energía dual que permanece principalmente sobre la superficie del sustrato, y que no es absorbido por o hacia el interior del sustrato (por ejemplo, banda de papel).

### Descripción

Las realizaciones de la presente invención pueden incluir partículas de formación de imágenes que comprenden una matriz de material polimérico y que comprenden: uno o más agentes de formación de imágenes; un agente foto-oxidante, donde la partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda dentro de la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula es expuesta a una temperatura mayor que la  $T_g$  del material polimérico y donde el agente foto-oxidante es activado por una luz con una longitud de onda dentro del rango de desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 450 nm para así provocar que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una(s) imagen(es) cuando se difunde el agente foto-oxidante. Realizaciones de la presente invención también pueden comprender composiciones de formación de imágenes de energía dual que comprenden un disolvente y una pluralidad de partículas de formación de imágenes presentes en el disolvente. Las realizaciones de la presente invención también pueden implicar un proceso para tratar al menos un lado o superficie de un sustrato (por ejemplo, una banda de papel) con dichas partículas de formación de imágenes de energía dual. Las realizaciones de la presente invención también pueden comprender un sustrato (por ejemplo, una banda de papel) tratado (por ejemplo, recubierto) con estas partículas de formación de imágenes al menos por una cara o superficie del sustrato. Las realizaciones de la presente invención pueden también implicar un método donde un sustrato (por ejemplo, una banda de papel) es tratado (por ejemplo, recubierto) con estas partículas de formación de imágenes sobre al menos un lado o superficie del sustrato, son secuencialmente o simultáneamente expuestas a una temperatura mayor que la  $T_g$  del material polimérico y a una longitud de onda dentro del rango de desde alrededor de 200 hasta alrededor de 450 nm cuando la temperatura de las partículas es mayor que la  $T_g$  del material polimérico, para provocar así que el uno o más agentes de formación de imágenes de cada uno de los sustratos cuando el agente foto-oxidante se difunde formen una o más imágenes, por ejemplo, sobre la superficie del sustrato (por ejemplo, papel) tratado. Realizaciones de la presente invención también pueden implicar procesos para fabricar

la composición de formación de imágenes de energía dual.

Realizaciones de las partículas de formación de imágenes, composiciones de formación de imágenes, procesos, métodos, etc., de la presente invención pueden proporcionar múltiples propiedades y beneficios ventajosos, incluyendo: (1) desarrollo de una formulación UV sensible de formación de color, que desarrolla color cuando recibe simultáneamente un calor moderado y exposición a UV y permanece sin color si no se aplican simultáneamente estas dos condiciones; (2) una formulación de formación de imágenes que comprende partículas poliméricas de formación de imágenes que pueden ser procesadas de manera económica y eficiente; (3) la capacidad de las partículas poliméricas de formación de imágenes de la formulación de formación de imágenes de dispersarse en agua o una mezcla de almidón/agua; (4) la capacidad para proporcionar una reducción adecuada del tamaño de partícula de las partículas poliméricas de formación de imágenes en la formulación de formación de imágenes; (5) aplicar (por ejemplo, recubrir) la formulación de formación de imágenes con tamaño reducido de partículas sobre una o ambas caras o superficies de un sustrato (por ejemplo, banda de papel); (6) la capacidad para provocar la formación controlada de imágenes sobre la superficie de un sustrato (por ejemplo, papel), por ejemplo, donde el papel recubierto con las partículas de formación de imágenes es calentado moderadamente y luego expuesto a luz UV al mismo tiempo, es decir, simultáneamente.

La combinación de las propiedades y ventajas anteriores, y la capacidad de utilizar estas realizaciones en un proceso de fabricación de papel en línea puede permitir la producción de, por ejemplo, un papel singular con un conjunto de propiedades únicas, que puede ser muy beneficioso para la creación de imágenes sobre la superficie del papel en ausencia de transferencia de tinta. Las realizaciones de la presente invención también pueden permitir la sustitución de la impresión térmica en aplicaciones de punto de venta, reduciendo así la energía necesaria para imprimir, mejorando la calidad del recibo impreso en términos de su durabilidad y almacenamiento en archivo, etc. Las realizaciones de la presente invención también pueden permitir su uso en oficinas compartidas o oficinas en casas, sustituyendo potencialmente las impresoras tradicionales de láser e inyección de tinta.

Realizaciones de las partículas de formación de imágenes de energía dual que son útiles en las realizaciones de las composiciones de formación de imágenes de energía dual de la presente invención pueden comprender matrices de partículas termoplásticas o termoendurecibles. Las partículas de formación de imágenes pueden comprender una matriz polimérica (por ejemplo, una cubierta, esfera, sustrato) en la que están contenidos (por ejemplo, embebidas, incorporadas, encapsuladas, asociadas) los agentes de formación de imágenes, por ejemplo, tintes (por ejemplo, tintes leuco), agentes foto-oxidantes, plastificantes, ácidos/acopladores, agentes donadores de electrones, etc. Las partículas pueden fluir libremente; es decir, no se aglomeran y están separadas una de otra. En una realización de la presente invención, las partículas también pueden fundirse o entrelazarse unas con otras y/o con una matriz circundante.

En una realización, las partículas de formación de imágenes de energía dual pueden prepararse a partir de un polímero, co-polímero, o mezcla de polímeros diluida en un disolvente apropiado, y luego combinarse con los agentes de formación de imágenes y agentes foto-oxidantes asociados, etc. Opcionalmente, se pueden añadir a la mezcla agentes de entrecruzamiento, catalizadores, plastificadores, estabilizadores, y otros aditivos deseables. La mezcla puede entonces atomizarse en el aire, u homogeneizarse en un segundo líquido inmiscible para producir gotas microscópicas. Bien por evaporación o por extracción líquido-líquido, el disolvente puede entonces extraerse de las gotas, precipitando el polímero de la solución y solidificando de manera efectiva las gotas en unas partículas poliméricas de pared dura que contienen los agentes de formación de imágenes y otros aditivos opcionales.

Las partículas de formación de imágenes pueden producirse por medio de una primera solución formadora que comprende el polímero o mezcla de polímeros que va a formar la matriz de las partículas, los agentes de formación de imágenes y agentes foto-oxidantes asociados, aditivos opcionales para promover el entrecruzamiento u otras propiedades deseables, y un disolvente adecuado. El polímero formador de matriz puede ser un termoplástico, un termoestable, un elastómero, o una mezcla de polímeros, opcionalmente mezclados con agentes de entrecruzamiento (es decir, precursores termoendurecibles), plastificantes, u otros aditivos deseables. Un "disolvente adecuado" puede ser un disolvente capaz de disolver el polímero para formar una solución polimérica que es homogénea en una escala macroscópica y que fluye libremente. El polímero puede diluirse hasta una concentración, por ejemplo, entre alrededor de 0,5 % en peso y alrededor de 90% en peso. Por ejemplo, el polímero puede diluirse a la concentración más alta posible en la que la atomización o pulverización de la solución en gotas sea posible, como por ejemplo por medio de la atomización o suspensión y agitación en un segundo líquido inmiscible. Esto puede llevar a soluciones con un contenido de polímero, por ejemplo de entre alrededor de 10% en peso y alrededor de 50% en peso.

La cantidad según la cual los otros componentes permanecen en las gotas durante la extracción del disolvente puede depender de la volatilidad de los componentes, la compatibilidad con el polímero, y la difusividad en el polímero, entre otras cosas. Componentes como agentes de entrecruzamiento, catalizadores, plastificantes, pigmentos, etc., generalmente permanecerán en la gota cuando se extrae el disolvente, ya que estos agentes típicamente tienen volatilidades bajas.

En una realización de la presente invención, la formación de gotas puede conseguirse atomizando la solución polimérica en una atmósfera de gas de secado donde la extracción de disolvente se produce por simple secado por

evaporación. En esta realización, las gotas pueden enfriarse automáticamente cuando el disolvente se evapora debido al calor latente de vaporización asociado a dicho cambio de fase. Por tanto, los gases calentados pueden utilizarse para facilitar el secado de las gotas sin elevar excesivamente la temperatura de las partículas. Dichas técnicas de atomización pueden incluir, por ejemplo, la atomización a alta presión, la atomización con dos fluidos, la atomización rotativa, la atomización ultrasónica, etc. El tipo de técnica utilizada, así como los parámetros de operación, dependerán de la distribución deseada del tamaño de las partículas y de la composición de la solución que se está atomizando.

La formación de gotas se puede conseguir alternativamente introduciendo la solución de disolvente polimérico en un segundo líquido inmiscible en el que el polímero es inmiscible y el disolvente polimérico sólo es ligeramente soluble. Con la agitación, la solución polimérica se romperá en gotas finamente dispersadas, formando una suspensión de gotas de solución polimérica esféricas distribuidas dentro del segundo líquido. El segundo líquido se puede elegir de modo que no sea un disolvente para el polímero, y que sea hasta cierto punto incompatible con el disolvente del polímero, de modo que la solución polimérica global se pueda dispersar como gotas discretas con el segundo líquido. El segundo líquido debería proporcionar una solubilidad razonable para el disolvente polimérico, de modo que el disolvente polimérico se extraiga de las gotas de un modo análogo al secado evaporativo. Es decir, a medida que las gotas entran en contacto con el segundo líquido inmiscible y se dispersan en el mismo, el disolvente polimérico se extrae de las gotas en sus superficies. Una vez se ha extraído suficiente disolvente, el polímero pasará a otra fase y formará una cubierta de polímero en la superficie de las gotas, como en el caso del secado evaporativo. Seguir extrayendo el disolvente a través de la pared polimérica da como resultado partículas que comprenden un material polimérico. La magnitud según la cual otros componentes (agentes de formación de imágenes, agentes foto-oxidantes, etc.) permanecen en las gotas durante la extracción del disolvente dependerá de la difusividad de los componentes en el polímero y la compatibilidad con el polímero, etc. Aditivos como agentes de entrecruzamiento, catalizadores, plastificantes, pigmentos, etc., permanecerán generalmente dentro de la gota cuando se extrae el disolvente, ya que estos agentes se eligen típicamente para ser compatibles con el polímero o disolvente polimérico. Cuando las partículas se han solidificado suficientemente, pueden recogerse por filtración, centrifugación, sedimentación, flotación, u otros métodos de separación conocidos en la técnica.

Este segundo líquido ventajosamente es agua, ya que muchos disolventes poliméricos son inmiscibles y sólo ligeramente solubles en agua. Otros ejemplos incluyen líquidos hidrofóbicos como los fluorocarburos y fluidos de silicona. También se pueden añadir agentes emulsionadores al segundo líquido o a la solución polimérica para promover y estabilizar la suspensión y la distribución de los tamaños de las partículas en las gotas de solución polimérica.

Al utilizar estas realizaciones de este proceso, se puede obtener un producto final que comprende partículas de formación de imágenes de energía dual que tienen características fluidas, sin residuos, en forma de dispersión, termoplásticas o termoendurecibles. El polímero, co-polímero o mezcla de polímeros se puede elegir a partir de polímeros existentes, suponiendo que exista un disolvente capaz de disolver el polímero. Las partículas pueden tener funciones reactivas, bien incluidas dentro de las cadenas del polímero o añadidas a la formulación en forma de grupos de entrecruzamiento u otros grupos reactivos que permiten que las partículas se unan unas a otras o a una matriz del entorno durante el uso subsiguiente.

En las FIGS. 1-2 se ilustran con mayor detalle realizaciones de un proceso de acuerdo con la presente invención. Haciendo referencia a la FIG. 1, se muestra una realización de un proceso que ilustra las etapas para preparar una composición de formación de imágenes de energía dual, para recubrir una banda de papel con una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención utilizando una prensa de encolado de película predosificada por varilla, y para formar una imagen sobre el papel recubierto, como se indica en general mediante el 100. El proceso 100 incluye la etapa inicial 102 de formar una solución polimérica. Esta solución polimérica de la etapa 102 puede utilizarse para formar un polímero sólido en forma de una lámina, film, etc., de polímero, como se indica mediante el 104, o puede pulverizarse, como se indica mediante el 106, para formar partículas de polímero que pueden después dispersarse en almidón en una mezcla de agua, como se indica en la etapa 108. El polímero 104 sólido puede molerse ligeramente, como se indica en la etapa 112, dispersar en un disolvente (por ejemplo, agua), como se indica en la etapa 116, para formar una pasta, y luego moler la pasta húmeda, como se indica en el paso 120. Alternativamente, un polímero 104 sólido, después del ligero molido de la etapa 112, puede someterse a molido criogénico, como se indica en la etapa 124, y luego dispersar en un disolvente (por ejemplo, agua), como se indica en la etapa 128. Como se muestra con mayor detalle en la FIG. 1, la pasta húmeda de partículas poliméricas molidas del paso 120, las partículas poliméricas dispersadas y molidas criogénicamente de la etapa 128, o las partículas poliméricas dispersadas de la etapa 108 pueden recubrirse, como se indica en la etapa 132, por una o ambas caras o superficies con una banda de papel utilizan, por ejemplo, una prensa de encolado de película predosificada por varilla. Esta banda de papel recubierto puede luego exponerse, como se indica en la etapa 136, para formar una o más imágenes sobre la banda de papel recubierto.

En la FIG. 2 se ilustra con mayor detalle una realización del método de la presente invención para recubrir una banda de papel con una composición de formación de imágenes de energía dual. Haciendo referencia a la FIG. 2, se ilustra una realización de un sistema para llevar a cabo una realización del método de la presente invención, que puede estar en forma de, por ejemplo, una prensa de encolado de película predosificada por varilla indicada en general como 200. La prensa de encolado 200 puede utilizarse para recubrir una banda de papel, indicada

generalmente con 204. La banda 204 se desplaza en la dirección indicada por la flecha 206, y tiene un par de caras o superficies opuestas indicadas, respectivamente, como 208 y 212.

5 La prensa de encolado 200 incluye una primera unidad, indicada en general con un 214, para aplicar la composición de formación de imágenes de energía dual a la superficie 208. La unidad 214 incluye un primer depósito, que se indica en general como 216, dotado de un suministro de una composición de formación de imágenes de energía dual, como se indica en general mediante un 220. Un primer rodillo receptor, indicado generalmente como 224, que puede rotar en el sentido opuesto de las agujas del reloj, como se indica por medio de una flecha curvada 228, recoge una cantidad de la composición de formación de imágenes de energía dual del suministro 220. Esta cantidad de composición de formación de imágenes de energía dual que se ha recogido al rotar el rodillo 224 pueden entonces transferirse a un primer rodillo aplicador, que se indica en general como 232, que rota en el sentido opuesto, el sentido de las agujas del reloj, como se indica mediante una flecha curvada 236. (La posición del primer rodillo receptor 224 que se muestra en la FIG. 2 es simplemente ilustrativo y el rodillo 224 puede estar ubicado de diferentes modos con relación al primer rodillo 232 aplicador, de modo que la composición de formación de imágenes de energía dual se transfiera a la superficie del rodillo 232 aplicador). La cantidad de composición de formación de imágenes de energía dual que se transfiere al primer rodillo 232 aplicador puede controlarse mediante la varilla de dosificación 244, que extiende la composición transferida sobre la superficie del rodillo 232 aplicador, proporcionando así un grosor relativamente uniforme y consistente de un primer recubrimiento de formación de imágenes de energía dual, como se indica mediante el 248, cuando se aplica sobre la primera superficie 208 de la banda 204 por medio del rodillo 232 aplicador.

20 Como se muestra en la FIG. 2, la prensa de encolado 200 también puede estar dotada de una segunda unidad indicada en general como 252, para aplicar la composición de formación de imágenes de energía dual a la superficie 212. La unidad 252 incluye un depósito indicado en general como 256, dotado de un segundo suministro de una composición de formación de imágenes de energía dual, indicado en general como 260. Un segundo rodillo receptor, indicado en general como 264, que puede rotar en el sentido de las agujas del reloj, como indica la flecha curvada 268, recoge una cantidad de la composición de formación de imágenes de energía dual del suministro 260. Esta cantidad de composición de formación de imágenes de energía dual que es recogida por el rodillo 264 rotativo se puede entonces transferir a un segundo rodillo receptor, que se indica en general como 272, que rota en el sentido opuesto, el sentido opuesto a las agujas del reloj, como indica la flecha curvada 276. Como se indica en la FIG. 2 mediante el cuadro de línea discontinua y la flecha 280, el segundo rodillo receptor 264 puede estar situado en diferentes posiciones con relación al segundo rodillo aplicador 272 de modo que la composición de formación de imágenes de energía dual se transfiera a la superficie del rodillo aplicador 272. La cantidad de composición de formación de imágenes de energía dual que se transfiere al segundo rodillo aplicador 272 puede estar controlada por una segunda varilla de dosificación 284 extiende la composición transferida sobre la superficie del rodillo 272 aplicador, proporcionando así un grosor relativamente uniforme y consistente del segundo recubrimiento de formación de imágenes de energía dual, como se indica mediante el 288, cuando se aplica sobre la segunda superficie 212 de la banda 204 por medio del rodillo aplicador 272.

Se debe apreciar que las realizaciones ilustradas en las FIGS. 1 a 2 se proporcionan para ilustrar las enseñanzas de la presente invención.

40 En una realización de la presente invención, el material polimérico puede ser un polímero acrílico. En una realización, el aglutinante puede comprender desde alrededor de 40 hasta alrededor de 99% de la porción de sólidos de la composición de formación de imágenes de energía dual de la presente invención. En otra realización, el aglutinante puede comprender alrededor de 50 hasta alrededor de 99% de la porción de sólidos de la composición de formación de imágenes de energía dual.

45 En una realización, el material polimérico, con o sin un plastificante, tiene una  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) de al menos 2 °C (35 °F). En otra realización, el plastificador tiene una  $T_g$  de al menos 7°C (45 °F).

50 Las partículas de formación de imágenes de la presente invención pueden o no incluir un plastificante. En una realización, un plastificante puede comprender hasta alrededor del 45% de la porción de sólidos de la composición de formación de imágenes de energía dual de la presente invención. En una realización, un plastificante puede comprender hasta alrededor del 25% de la porción de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención.

En una realización, un agente foto-oxidante puede comprender alrededor desde 1 hasta alrededor del 40% de la porción de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de la presente invención. En otra realización, un agente foto-oxidante puede comprender alrededor de 8 hasta alrededor de 35% de la porción de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención.

55 En una realización, uno o más tintes leuco pueden comprender colectivamente alrededor de 0,1 hasta alrededor del 10% de la porción de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención. En una realización, uno o más tintes leuco pueden comprender colectivamente alrededor del 1 hasta alrededor del 5% de la porción de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención.

5 En una realización, los ácidos/acopladores pueden comprender colectivamente alrededor del 0,1 hasta alrededor del 20% de la porción de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención. En una realización, los ácidos/acopladores pueden comprender colectivamente alrededor del 1 hasta alrededor del 10% de la porción de sólidos de una composición de formación de imágenes de energía dual de acuerdo con la presente invención.

10 En una realización, un papel recubierto de acuerdo con la presente invención es expuesto a una temperatura de alrededor de 2 - 93,3 °C (alrededor de 35° hasta alrededor de 200 °F) a la vez que es expuesto a una luz UV para formar una o más imágenes sobre el papel recubierto. En otra realización, un papel recubierto de acuerdo con la presente invención es expuesto a una temperatura de 1,7-37,8°C (alrededor de 45 °F hasta alrededor de 100 °F) a la vez que se expone a luz UV para formar una(s) imagen(es) sobre el papel recubierto.

15 En una realización, la composición de formación de imágenes de acuerdo con la presente invención es activada por una luz que tiene una longitud de onda de alrededor de 200 hasta 450 nm. En otra realización, la composición de formación de imágenes de acuerdo con la presente invención es activada por una luz que tiene una longitud de onda de alrededor de 250 hasta 400 nm.

20 En una realización, la composición de formación de imágenes de acuerdo con la presente invención tiene un rango no-reactivo de alrededor de 450 nm o mayor a cualquier temperatura y un rango no-reactivo de alrededor de 380 nm o mayor a temperatura ambiente.

En una realización, al menos algunas de las partículas pueden tener un diámetro de 10 micras o menos. En otra realización, al menos algunas de las partículas pueden tener un diámetro de alrededor de 5 micras o menos. En aún otra realización, al menos algunas de las partículas pueden tener un diámetro de alrededor de 3 micras o menos.

En una realización de acuerdo con la presente invención, las partículas de formación de imágenes pueden prepararse a partir de la formulación que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1

	Rango útil (%)	Rango típico (%)
Materiales poliméricos	40-99	50-80
Plastificantes	0-45	10-20
Agentes oxidantes	1-10	2-6
Tintes leuco	0,1-10	1-3
Ácidos/acopladores	0,1-20	1-6
Donadores H (Agentes donadores de electrones)	4-20	8-15
Agentes reductores	0,2-6	1-3

25 En una realización de la presente invención, las partículas de formación de imágenes pueden prepararse a partir de la formulación de la siguiente tabla:

30 En una realización de la presente invención, las partículas de formación de imágenes pueden prepararse utilizando un disolvente orgánico para homogeneizar todos los ingredientes mostrados en la tabla anterior y para proporcionar una solución del mismo. Esta solución puede luego colarse para separar el disolvente, formando así partículas poliméricas grandes. Estas partículas más grandes pueden entonces romperse, molerse en húmedo en una pasta de agua/almidón para obtener al menos un tamaño de partícula más fino (por ejemplo, alrededor de 10 micras o menos, por ejemplo alrededor de 5 micras o menos, o alrededor de 3 micras o menos) de las partículas poliméricas que tienen la formulación sensible con color para proporcionar la composición de formación de imágenes. Esta dispersión de la composición de formación de imágenes se puede utilizar para tratar (por ejemplo, recubrir), la superficie de un sustrato (por ejemplo, la superficie de una banda de papel) utilizando una prensa de encolado de película predosificada por varilla, seguida de un secado. Este sustrato tratado (por ejemplo, banda de papel recubierto) puede entonces someterse a un primer calentamiento (es decir, a una temperatura mayor que la T<sub>g</sub> del material polimérico que comprende las partículas, por ejemplo ~ 60 °F) para provocar o permitir la difusión del agente foto-oxidante dentro de las partículas, seguido de la aplicación al sustrato tratado (por ejemplo, banda de papel recubierto) de una luz con una longitud de onda activante (por ejemplo, dentro del rango de desde alrededor de 200 hasta 450 nm) para provocar así la formación de imágenes sobre la superficie del sustrato (por ejemplo, banda de papel).

**EJEMPLOS****Ejemplo 1**

Las partículas de formación de imágenes de energía dual pueden prepararse como sigue:

5 Equipo de pulverización: Las partículas pueden pulverizarse utilizando uno de entre dos tipos de equipos de pulverización. Para pequeñas cantidades de material (por ejemplo, 20 gramos de sólidos disueltos en 200 gramos de disolvente), se puede utilizar una pistola de spray Preval #267 portátil (Precision Valve Corporation, Yonkers, NY). Este dispositivo manual que utiliza un pulverizador de aerosol puede presurizar la solución a través de una boquilla de 0,8 mm, produciendo partículas dentro del rango de tamaños 20-50 (también hay presentes partículas de un tamaño mayor).

10 Para cantidades mayores de material (por ejemplo, 1 kilogramo de sólidos en 10 kilogramos de disolvente), se puede utilizar una pistola de spray HVLP. Esta pistola puede presurizarse utilizando un compresor de aire, y la presión del sistema puede modificarse. Se ha descubierto que una presión máxima del sistema (aproximadamente 45 PSI) puede proporcionar los mejores resultados. La solución se puede pulverizar, por ejemplo, durante un período de 15 segundos, y luego puede ser necesaria una pausa de 45 segundos para permitir que la presión del sistema vuelva a los 45 PSI. La pistola de spray HVLP puede emplear una boquilla de 1,4 mm, y puede proporcionar partículas dentro del rango de tamaños de 10-20 micras con partículas ocasionales más grandes (20-50 micras). La pistola de spray puede también proporcionar un mecanismo para regular la proporción entre líquido y aire cuando la solución se introduce en la boquilla. Ajustando este mando, es posible producir partículas dentro del rango de las 10 micras virtualmente sin partículas mayores de 20 micras. Utilizar estos parámetros de líquido/aire puede requerir grandes cantidades de aire con relación al líquido, lo que exige mayores tiempos de operación.

20 Para aplicaciones a mayor escala, se puede utilizar el método de pulverización anteriormente mencionado. Este método es conocido como el método de "espray de boquilla de dos fluidos". Otro tipo de método de pulverización que se puede utilizar a escala industrial es denominado "método de atomización rotativa". Esta técnica emplea una alimentación a presión principal que sale a través de un atomizador redondo que gira a alta velocidad.

25 Disolvente: Para pulverizar pequeñas cantidades de material, se puede utilizar cloruro de metileno como disolvente. Los ingredientes empleados en las formulaciones se pueden disolver en cloruro de metileno. Para pulverizaciones a pequeña escala con una pistola Preval desechable, se puede utilizar el cloruro de etileno, ya que el aerosol puede acabarse antes de que el disolvente pueda dañar apreciablemente la pistola de spray. Cuando se pulverizan mayores cantidades de material, se puede utilizar acetona como disolvente. La acetona disuelve los componentes bastante bien, y se puede obtener un polvo adecuado después de la pulverización.

30 La acetona puede reaccionar con el ácido p-toluenosulfónico (PTSA) debido a la condensación de la acetona catalizada por el ácido. Para minimizar las probabilidades de que esto ocurra el PTSA puede ser el último ingrediente añadido cuando se está preparando la mezcla. Manteniendo temperaturas más bajas, manteniendo la concentración de PTSA al mínimo y limitando el tiempo que los dos ingredientes están en contacto uno con otro, se puede evitar esta reacción potencial.

35 Contenedor para recoger el pulverizado: Para cantidades a pequeña escala, se puede utilizar una caja de cartón recubierta con papel de aluminio para recoger el pulverizado. La caja que se utiliza para recoger el pulverizado de la pistola manual de Preval puede tener, por ejemplo, una altura de 38,1 cm (15 pulgadas), una anchura de 50,8 cm (22 pulgadas) y una longitud de 55,9 cm (20 pulgadas). La caja puede colocarse en una campana de gases, y se puede pulverizar la solución horizontalmente hacia el interior de la caja. Alternativamente, la caja puede tener, por ejemplo, una altura de 121,9 cm (48 pulgadas), una anchura de 55,9 cm (22 pulgadas), y una profundidad de 78,7 cm (31 pulgadas). Esta caja más alta permite un mayor "tiempo de vuelo" de la gota, dando al disolvente más tiempo para evaporarse. El resultado es que se puede recoger un polvo seco del fondo de la caja, en lugar de una pasta consistente en disolvente y polvo. Una vez se ha producido el polvo seco, se puede recoger rascando para separar el material.

40 También se puede utilizar otra caja construida de láminas de acero inoxidable con la pistola de spray HVLP. Esta caja puede tener, por ejemplo, una anchura de 61,0 cm (24 pulgadas) y una altura de 121,9 cm (48 pulgadas) para proporcionar el tiempo de vuelo necesario para que la gota se evapore. Además, esta caja puede expandirse 101,6 cm (40 pulgadas) en longitud para acomodar el pulverizador HVLP. Con una longitud menor, el polvo puede adherirse a la pared posterior de la caja, ya que el empuje hacia adelante de la pistola HVLP es mayor que el de el pulverizador Preval.

45 Además, se puede construir un tubo de salida en la parte inferior del contenedor para permitir que el disolvente evaporado salga de la caja. Este tubo sale hacia una campana de gases para permitir una extracción segura de los vapores del disolvente. Esta tubería de salida es útil cuando se pulverizan grandes cantidades de material. De otro modo, la atmósfera dentro de la caja podría llegar a sobresaturarse de disolvente. El disolvente entonces se condensa en la parte inferior del contenedor, formando una pasta en lugar de un polvo. Otro modo de evitar estas condiciones supersaturadas es pulverizar la solución a intervalos.

5 A pequeña escala, se puede recoger el 35% de los sólidos pulverizados. Cuando se utiliza la pistola de spray HVLP, el rendimiento puede alcanzar el 75-80%. En general, es más fácil recuperar grandes cantidades de polvo, ya que se pierde un menor porcentaje que queda adherido a las paredes de la caja, etc. En una instalación a mayor escala, se pueden evaporar grandes cantidades de disolventes, y puede ser necesario extraer y reciclar estos vapores. También pueden ser necesarios condensadores a lo largo de la ruta de salida para asegurar que este proceso tiene lugar. También pueden ser necesarios filtros a lo largo del camino de salida para filtrar partículas de polvo más pequeñas, a la vez que se permite que escapen los vapores del disolvente.

## Ejemplo 2

10 La preparación y formación de imágenes de una banda de papel recubierto con una composición de formación de imágenes de energía dual se describen como sigue:

Etapa 1 - Disolución de la formulación en disolvente

15 Los componentes de la formulación se disuelven en el disolvente hasta que se obtiene una solución completamente homogénea. El disolvente puede elegirse basándose en la etapa subsiguiente de la solución homogénea para obtener tamaños de partícula más pequeño, mediante pulverización (Etapa 2, más abajo), colado y molido (Etapas 3, 4 y 6 o 7, más abajo). En condiciones de laboratorio pequeño, se puede elegir acetona para la pulverización (Etapa 2), mientras que se puede elegir cloruro de metileno para un colado del sólido polimérico (Etapa 3).

Etapa 2 - Producción de partículas poliméricas por pulverización

Se pueden variar parámetros como la presión del aire, la relación disolvente/sólidos y el diámetro de la boquilla de la pistola de spray para minimizar el tamaño de la gota. Se pueden obtener partículas de hasta 30-50 micras.

20 Etapa 3 - Producción de sólidos poliméricos para el molido subsiguiente

Se pueden producir capas de sólido polimérico que forman piezas grandes mediante el colado de la solución de la Etapa 1 y un secado al aire. Se deja un tiempo suficiente para la evaporación completa del disolvente. Se puede utilizar un tiempo adicional en vacío para asegurar que escapa todo el disolvente.

Etapa 4 - Molido basto del sólido polimérico obtenido en piezas grandes

25 Los sólidos obtenidos en el Etapa 3 se pueden moler de forma basta con un molinillo de café para reducir su tamaño por debajo de 1 mm.

Etapa 5 - Dispersión de partículas solidas

30 Las partículas tanto de la Etapa 2 como las partículas más gruesas de la Etapa 4 pueden dispersarse en una dispersión caliente (65 °C) de almidón/agua. No se produce aglomeración, pero las partículas pueden sedimentar debido a la gravedad, especialmente en el caso de la Etapa 4. Se puede revolver eficientemente durante la dispersión mientras la temperatura del almidón/agua excede de 75 °C. Las partículas se pueden opcionalmente dispersar en una mezcla de surfactante/agua con la adición posterior a una mezcla de almidón/agua.

El surfactante se utiliza en la mezcla surfactante/agua para evitar la coagulación del almidón.

Etapa 6A - Caminos para la reducción del tamaño de partícula - molido criogénico

35 Las partículas obtenidas en la Etapa 4 pueden reducirse de tamaño utilizando el molido criogénico. Las partículas secas se pueden moler en presencia de nitrógeno líquido. Si se utiliza molido criogénico, las partículas obtenidas pueden tener que volver a dispersarse para un suministro adecuado al molino (ver la etapa 6B más abajo).

Etapa 6B - Caminos para la reducción del tamaño de partícula - molido con pasta húmeda

40 Se puede llevar a cabo un molido en húmedo en presencia de medios cerámicos en un molino horizontal. El medio húmedo puede obtenerse a partir de una dispersión de almidón/agua según las Etapas 4 y 5. Utilizando molido en húmedo, se puede obtener una pasta de partículas/almidón/agua que está lista para ser suministrada al molino. Los parámetros del molido en húmedo pueden incluir: el tiempo en el molino, los medios cerámicos utilizados, la relación entre medios cerámicos/carga de partículas, la velocidad de rotación del molino.

45 Se puede llevar a cabo un molido en dos pasos si se utilizan partículas dispersadas de acuerdo con la Etapa 4. Comenzando con las partículas de la Etapa 4, se puede obtener en 4-5 horas una pasta donde al menos algunas de las partículas tienen un tamaño de partícula por debajo de las 10 micras (por ejemplo, por debajo de 5 micras).

Etapa 7 - Recubrimiento con una prensa de encolado de película predosificada por varilla

Se pueden recubrir partículas de la Etapa 6A o 6B sobre una banda de papel utilizando una prensa de encolado de película predosificada por varilla, dando como resultado un recubrimiento uniforme y suave sobre el papel.

Etapa 8 - Exposición

- 5 El papel recubierto en la Etapa 8 presenta una sensibilidad a la luz UV dentro del rango desde 200-390 nm a altas temperaturas. Se puede conseguir una alta temperatura con la ayuda de una fuente de luz o utilizando un elemento de calentamiento separado. Las imágenes se forman más fácilmente con longitudes de onda cortas, ya que las longitudes de onda cortas pueden requerir una menor intensidad luminosa para ser suministradas a la superficie del papel. Se puede obtener una alta densidad de impresión con fuentes luminosas "calientes", como una lámpara de arco de mercurio de media presión activada por radio frecuencia (Fusión "H") con una intensidad lineal de 300 Vatios/pulgada lineal. También se puede utilizar una lámpara con UV menos intensa (como una lámpara Promotocar), aunque en ese caso sería necesario un elemento de calentamiento separado.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende: una partícula que comprende una matriz de material polimérico y que contiene: uno o más agentes de formación de imágenes; y un agente foto-oxidante, donde la partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por el interior de la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula se expone a una temperatura mayor que el  $T_g$  del material polimérico, donde las partículas tienen un diámetro de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  o menos, y donde el agente foto-oxidante difundido es activado por luz que tiene una longitud de onda de entre 200 a 450 nm para así provocar que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes.
2. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el material polimérico comprende un polímero acrílico.
3. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, donde los agentes de formación de imágenes comprenden un tinte leuco.
4. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, donde la matriz de cada partícula además comprende un plastificante.
5. Una composición de formación de imágenes que comprende:  
un disolvente; y  
una pluralidad de partículas dispersadas en el disolvente, donde cada partícula comprende una matriz de material polimérico y contiene:  
uno o más agentes de formación de imágenes; y un agente foto-oxidante;  
donde la partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula se expone a una temperatura mayor que la  $T_g$  del material polimérico; donde las partículas tienen un diámetro de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  o menos;  
donde el agente foto-oxidante es activado por una luz que tiene una longitud de onda de 200 hasta 450 nm para así provocar que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes cuando el agente foto-oxidante se difunde.
6. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde el disolvente es un almidón en una mezcla de agua.
7. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde el material polimérico comprende un polímero acrílico.
8. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 7, donde el material polimérico comprende entre el 50 y el 99% de la porción de sólidos de la composición de formación de imágenes.
9. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde el  $T_g$  del material polimérico es de alrededor de 7,2 °C (45°F) o mayor.
10. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde el plastificante comprende entre el 8 y el 35% de la porción de sólidos de la composición de formación de imágenes.
11. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde el tinte leuco comprende entre el 1 y el 5% de la porción de sólidos de la composición de formación de imágenes.
12. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde los ácidos/acopladores comprenden colectivamente entre el 1 y el 10% de la porción de sólidos de la composición de formación de imágenes.
13. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde el agente foto-oxidante es activado a una longitud de onda en el rango de 250 a 400 nm.
14. La composición de formación de imágenes de acuerdo con la reivindicación 5, donde la composición de formación de imágenes tienen un rango no reactivo de alrededor desde 450 nm o más a cualquier temperatura y un rango no reactivo desde 380 nm o más a temperatura ambiente.
15. Un proceso para fabricar una composición de formación de imágenes de energía dual que comprende las siguientes etapas:  
(a) proporcionar un disolvente; y

(b) dispersar una pluralidad de partículas en el disolvente para formar una composición de formación de imágenes, donde cada partícula de entre la pluralidad de partículas comprende una matriz de material polimérico y contiene:

uno o más agentes de formación de imágenes; y

5 un agente foto-oxidante;

donde cada partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula se expone a una temperatura mayor que la  $T_g$  del material polimérico;

10 donde el agente foto-oxidante es activado por una luz que tiene una longitud de onda dentro del rango de desde 200 hasta 450 nm para provocar así que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes cuando el agente foto-oxidante se difunde; y

donde las partículas tienen un diámetro de 10  $\mu\text{m}$  o menos, comprendiendo además el proceso el paso de moler criogénicamente las partículas más grandes antes del paso (b) para formar partículas que tienen un diámetro de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  o menos.

15 16. Un proceso para fabricar una composición de formación de imágenes de energía dual que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar un disolvente;

(b) dispersar una pluralidad de partículas en el disolvente para formar una pasta húmeda, donde cada partícula de entre la pluralidad de partículas comprende una matriz de material polimérico y contiene:

20 uno o más agentes de formación de imágenes; y

un agente foto-oxidante;

donde la partícula permite que el agente foto-oxidante se difunda por la partícula en dirección al uno o más agentes de formación de imágenes cuando la partícula se expone a una temperatura mayor que la  $T_g$  del material polimérico;

25 donde el agente foto-oxidante es activado por una luz con una longitud de onda dentro del rango de desde 200 hasta 450 nm para así provocar que el uno o más agentes de formación de imágenes formen una o más imágenes cuando el agente foto-oxidante se difunde; y

30 (c) moler la pasta húmeda hasta que las partículas tienen un diámetro de 10  $\mu\text{m}$  o menos para así formar la composición de formación de imágenes, comprendiendo además el proceso el paso de moler criogénicamente las partículas más grandes antes del paso (b) para formar partículas que tienen un diámetro de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  o menos.

FIG. 1

