



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 451**

51 Int. Cl.:
B41M 5/333 (2006.01)
B41M 5/327 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07017263 .0**
96 Fecha de presentación : **04.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2033799**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.10.2011

73 Titular/es:
mitsubishi hitec paper europe GmbH
Niedernholz 23
33699 Bielefeld, DE

72 Inventor/es: **Stork, Gerhard y**
Schreiber, Annette

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 451 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de registro termosensible

5 El presente invento se refiere a un material de registro termosensible con un sustrato, opcionalmente con una capa intermedia pigmentada aplicada sobre el sustrato así como con una capa de registro termosensible que contiene agentes cromógenos (formadores de color) y agentes aceptores de color. El presente invento se refiere igualmente a la utilización del material de registro termosensible, propuesto de tal manera, como un tique o respectivamente como un billete de viajero.

10 Unos materiales de registro termosensibles del tipo descrito al comienzo, con por ejemplo un pliego de papel, un pliego de papel sintético o una lámina de material sintético como sustrato, se conocen desde los años anteriores unos materiales de registro que reaccionan químicamente y gozan de una popularidad constantemente creciente, lo cual ha de ser atribuido, entre otras cosas, a que su utilización, en particular como tique para los que expenden los tiques, está vinculada con grandes ventajas. Puesto que los componentes cromógenos en el caso del procedimiento de registro termosensible se insertan por sí mismos en el material de registro, se pueden montar en gran número las impresoras sin tóner ni cartuchos de tinta, que en su funcionamiento ya no necesitan ser controlados por nadie. Así
15 esta técnica innovadora se ha impuesto en particular en el tráfico público de pasajeros, en el caso de autobuses y trenes, así como en el tráfico aéreo, en cajas de estadios deportivos y museos así como en expendedores de comprobantes de aparcamiento.

20 Con la meta de mejorar los materiales de registro termosensibles, en particular en su utilización como tiques, en lo que se refiere a su resistencia frente a las influencias del medio ambiente tales como el calor y la humedad, se introdujeron constantemente innovaciones en la química que constituye el fundamento y en la técnica de producción para la fabricación de tales materiales de registro.

25 Para el aumento de las estabildades de las impresiones térmicas formadas frente al agua, frente a soluciones acuosas de alcoholes y frente a agentes plastificantes, el documento de solicitud de patente alemana **DE 10 2004 004 204 A1** propone un material de registro termosensible, cuya capa de registro termosensible tiene unos usuales compuestos precursores de colorantes, así como la combinación de un revelador del color sobre la base de fenoles y de un revelador del color sobre la base de compuestos de urea y uretano.

30 Unos compuestos de urea y uretano como reveladores, que se pueden utilizar para el aumento de la densidad de impresión de las impresiones térmicas formadas, también en combinación generalmente con una sulfonilurea, son conocidos a partir del documento de solicitud de patente europea **EP 1 116 713 A1** así como a partir del documento de patente alemana **DE 692 04 777 T2** sin que de estos documentos se pueda obtener ninguna mención acerca del sobresaliente efecto de la N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea.

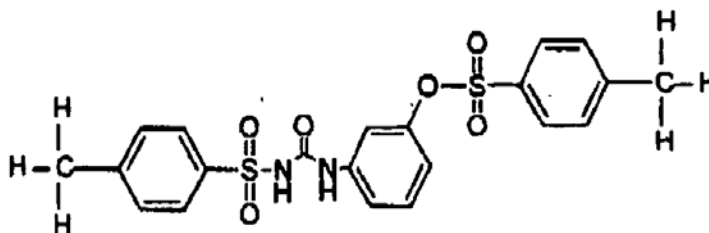
35 Es objeto del documento de solicitud de patente de los EE.UU. **US 2005/0148457 A1** un material de registro termosensible que, para la formación de una imagen impresa irreversible, contiene por lo menos los componentes de dos sistemas cromógenos, siendo uno de los sistemas del tipo de quelatos y el otro un sistema convencional de colorantes leuco. Para un primer revelador se mencionan un gran número de sulfonilureas, entre otras también la N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea, que se puede(n) combinar en una forma de realización en una combinación con compuestos de urea y uretano como segundo revelador.

40 Es desventajosa en los materiales de registro, de modo correspondiente a los documentos antes discutidos, en particular en el primer caso una estabilidad demasiado pequeña frente a los agentes plastificantes así como una estabilidad ausente frente a nieblas de rociadura a partir de líquidos que contienen glicoles, lo cual está vinculado con una muy pequeña blancura del material de registro, así como los procesos de producción demasiado costosos y complicados, que excluyen con frecuencia el uso de las propuestas que se hacen en la vida cotidiana.

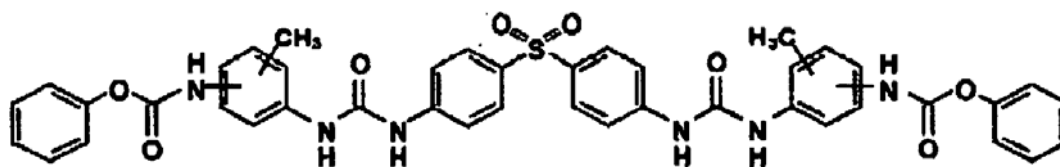
45 El presente invento tiene, por lo tanto, la misión de poner a disposición un material de registro termosensible, en particular apropiado como tique y/o como billete de viajero, que a causa de las altas cantidades vendidas se debe poder producir en un mercado enormemente competitivo con pequeños costos de producción y por lo tanto ha de disponer de una estructura sencilla. En particular, el nuevo material de registro no debe necesitar ninguna capa protectora adicional para el cubrimiento de la capa de registro termosensible, puesto que una tal capa protectora es demasiado cara tanto en lo que se refiere a las materias primas necesarias para ella así como también en lo que se refiere a las máquinas y energías de tratamiento que se necesitan para ella. Al mismo tiempo, el nuevo material de registro debe, sin embargo, tener una estabilidad excelente frente a soluciones de etanol, frente al agua, frente
50 agentes plastificantes e idealmente también frente a nieblas de líquidos que contienen glicoles. También se plantean unas exigencias para el nuevo material de registro en lo que se refiere a una aptitud de estampillado y una aptitud de desvalorización buenas, por cuyo concepto, en el sentido de la misión que constituye el fundamento de este invento ha de entenderse en que los signos de desvalorización estampillados no pueden ser eliminados totalmente por
55 frotamiento ni en seco ni en húmedo.

El problema planteado por la misión antes establecida se resuelve con un material de registro termosensible, que comprende un sustrato y una capa de registro termosensible que contiene agentes cromógenos y agentes aceptores de color, realizándose que

- 5 los agentes cromógenos se seleccionan entre la lista que comprende 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano,
- la capa de registro termosensible tiene dos agentes aceptores de color, que son: N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la siguiente fórmula (1):



así como un compuesto de urea y uretano de acuerdo con la siguiente fórmula (2)



- 15 estando situada la relación de los dos agentes aceptores de color, referida al % en peso en la capa de registro termosensible, de la n-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)urea según la fórmula (1) al compuesto de urea y uretano según la fórmula (2), en un intervalo de (1 : mayor que 1) a (1 : 3).

En una forma preferida de realización, la relación de los dos agentes aceptores de color, referida al % en peso en la capa de registro termosensible, de la n-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)urea según la fórmula (1) al compuesto de urea y uretano según la fórmula (2) está situada en un intervalo de 1 : 1,5 a 1 : 2,8.

El presente invento se extiende en la misma medida a la utilización de un material de registro termosensible descrito de esta manera como un tique o respectivamente como un billete de viajero.

El material de registro termosensible conforme al invento tiene preferentemente unos valores de la estabilidad porcentual de una prueba de impresión térmica

- situados en un intervalo de 94,5 % a 98,5 % frente a una solución de etanol al 25 %,
- situados en un intervalo de 98,5 % a 99,5 % frente al agua,
- 25 - situados en un intervalo de 93,5 % a 98,5 % frente a un agente plastificante (TESA® Grafik-Film 57331).

De manera muy especialmente preferida, el material de registro termosensible conforme al invento tiene una estabilidad porcentual de una prueba de impresión térmica frente a una rociadura con un líquido que contiene glicoles, situada en un intervalo de 15 a 30 %.

30 Para la determinación por la técnica de mediciones de la estabilidad porcentual de una prueba de impresión térmica se establecen en cada caso unas pruebas de impresión térmica estructuradas en cada caso de modo cuadrado en blanco y negro, con un aparato del tipo Atlantek 400 de la entidad Printrex (EE.UU.), pasando a emplearse una cabeza térmica con una resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 16 mJ/mm². Para cada determinación individual de la estabilidad porcentual de una prueba de impresión térmica frente a etanol o frente al agua, se mide en primer lugar, en el caso de una prueba de impresión térmica, en tres sitios la densidad de impresión de la superficie coloreada de negro, con el densitómetro Gretag MacBeth TIPO D19C NB/U (de la entidad Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Suiza). A continuación, se efectúa el respectivo tratamiento de la prueba de impresión térmica.

Este tratamiento prevé, en el caso de la estabilidad porcentual frente a una solución de etanol al 25 %, la inmersión de la prueba de impresión térmica en un baño de etanol (solución al 25 % en volumen, 23°C) durante 20 minutos. La

impresión, a continuación, se seca cuidadosamente con un papel secante y luego se deja reposar durante 24 horas a 23°C y con una humedad del aire de 50 %.

5 En el caso de la estabilidad porcentual frente al agua, la prueba de impresión térmica es colocada durante 20 minutos en un baño de agua (agua desionizada, a 23°C). Las operaciones de secar y dejar en reposo se efectúan a continuación igual que en el caso del tratamiento con etanol.

En el caso de la estabilidad porcentual frente a un líquido que contiene glicoles, la prueba de impresión térmica se rocía de modo saturado con el líquido, hasta que se forme una película cerrada de líquido sobre la prueba. La prueba se encierra luego durante 20 minutos de un modo estanco al aire mediante un aparato desecador y luego se deja reposar durante 1 hora a 23°C y una humedad del aire de 50 %.

10 Después de haber dejado reposar, se efectúa de nuevo la determinación de la densidad dinámica de impresión en tres sitios de las superficies de color negro con el densitómetro Gretag MacBeth TIPO D19C NB/U. Se forman los respectivos valores medios de las mediciones delante/detrás del baño en la solución de etanol o respectivamente en el agua o respectivamente antes o después de la rociadura con un líquido que contiene glicoles, y el valor medio
15 detrás/después del baño/de la rociadura se refiere porcentualmente al valor medio delante/antes del baño/de la rociadura.

Para cada determinación individual de la estabilidad porcentual de una prueba de impresión térmica frente a agentes plastificantes, se pega primeramente, sobre una prueba de impresión térmica establecida mediante el aparato del tipo Atlantek 400 de la entidad Printrex (EE.UU.), un trozo de una película TESA® Grafik-Film 57331 con una longitud de 10 cm. A continuación se mide inmediatamente en tres sitios la densidad de impresión de las superficies
20 de color negro con el densitómetro Gretag MacBeth TIPO D19C NB/U. La impresión se deja reposar luego durante 24 horas a 23°C y con una densidad del aire de 50 %. Después de haber dejado reposar, se efectúa de nuevo la determinación de la densidad de impresión en tres sitios de las superficies de color negro con el densitómetro Gretag MacBeth TIPO D19C NB/U. Se forman los respectivos valores medios de las mediciones antes/después de haber dejado reposar, y el valor medio después de haber dejado reposar se refiere al valor medio antes de dejar
25 reposar.

Si unas muestras del material de registro termosensible conforme al invento, sobre las cuales no se ha formado ninguna impresión térmica, se rocían con un líquido que contiene glicoles, en los sitios rociados se llega a una reacción de los agentes cromógenos con los dos agentes aceptores de color, que conduce a un agrisamiento visible de las pruebas, aquí denominado "agrisamiento del fondo". Este agrisamiento se puede determinar por la técnica de
30 mediciones, rociando de un modo saturado las muestras sin impresión térmica con el líquido que contiene glicoles hasta que se forme sobre la muestra una película cerrada de líquido. Las muestras se encierran luego de un modo estanco al aire mediante un aparato desecador durante 20 minutos y luego se dejan reposar durante 1 hora a 23°C y con una humedad del aire de 50 %. A continuación, en los sitios con unas superficies agrisadas uniformemente se llevan a cabo en total tres mediciones de la densidad óptica mediante el densitómetro Gretag MacBeth TIPO D19C
35 NB/U y se forma el valor medio a partir de los tres valores de medición registrados. Preferiblemente, el material de registro conforme al invento tiene una densidad óptica del fondo, determinada de esta manera, que está situada en un intervalo de 0,12 a 0,25 ODU.

Los materiales de registro conformes al invento tienen además una densidad de impresión de una prueba de impresión térmica, realizada con una cabeza impresora térmica con una resolución de 300 dpi y una energía por
40 unidad de superficie de 9 mJ/mm², que está situada en un intervalo de 0,6 a 9,95 ODU = acrónimo de Optical Density Units = unidades de densidad óptica, de acuerdo con la norma DIN 16536-1, edición de Mayo de 1997). Unos valores situados dentro de este intervalo son todavía aceptables en lo que respecta al usuario, si éste quiere disponer de un material de registro termosensible extremadamente insensible frente a soluciones de etanol, frente al agua y en particular frente a agentes plastificantes.

45 Para la determinación por la técnica de mediciones de la densidad dinámica de impresión se establece una prueba de impresión térmica estructurada de modo cuadrulado en blanco y negro con un aparato del tipo Atlantek 400 de la entidad Printrex (EE.UU.), pasando a emplearse una cabeza térmica con una resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 9 mJ/mm². La densidad de impresión propiamente dicha de las superficies de color negro se mide con el densitómetro del tipo Gretag MacBeth TIPO D19C NB/U (entidad Gretag MacBeth, 8105
50 Regensdorf, Suiza), midiéndose para cada valor de medición las densidades dinámicas de impresión en tres sitios y formándose la media aritmética a partir de los tres valores individuales.

En una forma preferida de realización, es posible que la capa de registro termosensible tenga más de un agente cromógeno, seleccionado en cada caso a partir de los agentes cromógenos enumerados más arriba en el párrafo [0009] (= primer párrafo de la página 3 de esta traducción). El material de registro conforme al invento puede, sin embargo, contener, junto a estas sustancias indicadas como agentes cromógenos, además también uno o varios de
55 los siguientes compuestos que absorben en la región del infrarrojo próximo.

3,6-bis(dimetilamino)fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3,6-bis-(dimetilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dietetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3,3-bis-[2-(4-dimetilamino-fenil)-2-(4-metoxifenil)etenil-4,5,6,7-tetracloroftalida.

10 Para la consecución de los deseados grados de blancura de la capa de registro termosensible, es necesario calentar a 60 °C los compuestos de urea y uretano según la fórmula (2) antes de su mezclado con el otro agente aceptor de color y/o con otros componentes de la capa de registro termosensible, y proseguir este tratamiento térmico de manera ininterrumpida durante 24 horas.

15 Referido al peso total de la capa de registro, ambos agentes aceptores de color de la fórmula (1) y de la fórmula (2) pueden constituir hasta un 60 % en peso, pero de manera preferida una proporción situada en un intervalo de 45 a 55 % en peso de la capa de registro termosensible. El efecto, que produce la mezcla a base de los dos agentes aceptores de color en su totalidad, es una combinación, que se establece a partir de las particularidades de los dos agentes aceptores de color individuales: Mientras que la N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea según la fórmula (1) fue reconocida como agente aceptor de color después de numerosos ensayos individuales y
20 cruzados, lo que permite esperar una alta sensibilidad de la capa de registro termosensible al someterse a la acción de energía, los compuestos de urea y uretano según la fórmula (2) se pueden describir más bien como aquellos agentes aceptores de color, en los cuales la imagen impresa, inducida por la acción de energía, tiene una alta estabilidad frente a intentos de falsificación y a influencias del medio ambiente. Si ambos agentes aceptores de color se emplean en una cierta relación de mezclado en la capa de registro, como se reconoció por los autores del
25 invento, el resultado es un material de registro termosensible que responde rápidamente, el cual de manera sorprendente tiende a poco agrisamiento del fondo y presenta una imagen impresa inducida por calor, que es estable frente a las influencias del medio ambiente.

La capa de registro del material de registro termosensible conforme al invento, con el fin de aumentar la capacidad de respuesta térmica, puede contener preferiblemente también unos agentes sensibilizadores con un punto de
30 fusión situado idealmente en 60°C hasta 180°C, de manera especialmente preferida con un punto de fusión de 80°C a 140°C. Tales agentes sensibilizadores son por ejemplo: p-benciloxi-benzoato de bencilo, estearamida, N-metilol-estearamida, p-bencil-difenilo, 1,2-di(fenoxi)-etano, 1,2-di(m-metilfenoxi)-etano, m-terfenilo, oxalato de dibencilo, bencil-naftil-éter y difenil-sulfona, considerándose como preferidos el bencil-naftil-éter, la difenil-sulfona, el 1,2-di(m-metilfenoxi)etano y el di(fenoxi)-etano.

35 Unos agentes aglutinantes apropiados para la incorporación en la capa de registro termosensible son, por ejemplo, agentes aglutinantes solubles en agua, tales como un almidón, una hidroxietil-celulosa, una metil-celulosa, una carboximetil-celulosa, gelatina, caseína, poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, poli(acrilatos de sodio), copolímeros de acrilamida y un acrilato, terpolímeros de acrilamida, un acrilato y un metacrilato, sales de metales alcalinos de copolímeros de estireno y anhídrido de ácido maleico o copolímeros de etileno y anhídrido de
40 ácido maleico, pudiendo emplearse los agentes aglutinantes a solas o en combinación entre ellos; también un agente aglutinante del tipo de látex insolubles en agua, tales como copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo y butadieno y copolímeros de acrilato de metilo y butadieno se aconsejan como agentes aglutinantes para la incorporación en la capa de registro termosensible. En el sentido del presente invento, los poli(alcoholes vinílico) en unión con copolímeros de acrilato se consideran como agentes aglutinantes especialmente
45 preferidos, los cuales en común, referido al peso total de la capa de registro, están incorporados en un intervalo de 9 a 21 % en peso en la capa de registro termosensible.

Para la evitación del pegamiento a una cabeza térmica y para la evitación de un desgaste excesivo de la cabeza térmica, la masa de revestimiento destinada a la formación de la capa de registro termosensible puede contener
50 además agentes de deslizamiento y de separación, tales como ciertas sales metálicas de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de zinc, estearato de calcio, así como ciertas ceras tales como por ejemplo una parafina, una parafina oxidada, un polietileno, un poli(óxido de etileno), estearamidas y cera de ricino. Otros componentes de la capa de registro son, por ejemplo, ciertos pigmentos, preferiblemente pigmentos inorgánicos. tales como por ejemplo (hidr)óxido de aluminio, ácido silícico y carbonato de calcio, considerándose como preferido aquí en particular el carbonato de calcio, que debe de ser incorporado en la capa de registro preferiblemente en una proporción de 10 a
55 18 % en peso, referida al peso total de la capa de registro.

Para garantizar un buen contraste entre la imagen impresa y la capa de registro no impresa la capa de registro tiene preferiblemente una blancura situada en un intervalo de 79 a 85 % en el caso de utilizar una luz sin ninguna porción de UV y una blancura situada en un intervalo de 87 a 93 % en el caso de la utilización de una luz con una porción de UV, en cada caso medidas de acuerdo con las normas ISO 2469 / ISO 2470, utilizándose sin embargo una luz D65
60 en el caso de un ángulo de observación de 8°.

Como dispositivo de revestimiento para la aplicación de la capa de registro termosensible se aconsejan en particular un dispositivo extendedor de rasqueta rodante, un dispositivo extendedor de cuchillas, un aparato revestidor de cortina o un cepillo neumático. De modo correspondiente a una forma preferida de realización, la masa de revestimiento usada para la formación de la capa de registro es acuosa. La subsiguiente desecación de la masa de revestimiento se realiza usualmente mediante un procedimiento, en el cual se aporta calor, tal como ocurre mediante secadores por suspensión en aire caliente o también secadores por contacto. Se ha acreditado también una combinación de los procedimientos de desecación que se han expuesto. La masa referida al área de superficie de la capa de registro termosensible está situada preferiblemente entre 2 y 6 g/m² y todavía mejor entre 2,3 y 5,8 g/m².

Entre la capa de registro y el sustrato del material de registro termosensible conforme al invento está dispuesta convenientemente una capa intermedia pigmentada. Si la capa intermedia, en una forma preferida de realización, es aplicada con dispositivos de revestimiento igualadores, tal como los constituyen por ejemplo dispositivos extendedores de rodillos, dispositivos de cuchillas extendedoras o dispositivos extendedores de rasquetas (rodantes), la capa intermedia puede además prestar una contribución preferida a la igualación de la superficie del sustrato, con lo cual se reduce la cantidad de la masa de revestimiento que necesariamente se ha de aplicar para la capa de registro termosensible. Para la masa referida al área de superficie de la capa intermedia se ha acreditado un intervalo preferido comprendido entre 5 y 20 g/m² y todavía mejor entre 7 y 12 g/m².

Si en la capa intermedia colocada entre la capa de registro y el sustrato se incorporan unos pigmentos inorgánicos absorbentes de aceites, estos pigmentos pueden absorber los componentes cerosos de la capa de registro termosensible, que se han licuado por acción del calor de la cabeza térmica al realizar la formación de la imagen impresa y favorecen con ello un modo de funcionamiento todavía más seguro y rápido del registro inducido térmicamente, por lo cual se considera como preferida una tal forma de realización.

Es especialmente ventajoso que los pigmentos de la capa intermedia tengan una absorción de aceite de por lo menos 80 cm³/100 g y todavía mejor de 100 cm³/100 g, determinada de acuerdo con la norma japonesa JIS K 5101. Un caolín calcinado se ha acreditado a causa de su gran reservorio de absorción en las cavidades. Sin embargo, también los siguientes pigmentos inorgánicos son muy bien apropiados como componentes de la capa intermedia: óxido de silicio, bentonita, carbonato de calcio así como óxido de aluminio y aquí especialmente la boehmita. También se pueden concebir mezclas de varios diferentes pigmentos inorgánicos.

En unos ensayos realizados se mostró que también puede ser muy ventajosa la incorporación de pigmentos orgánicos en la capa intermedia pigmentada, lo cual está basado en el hecho de que tales pigmentos orgánicos son provechosos en una medida especial para obtener una alta capacidad de reflexión del calor de la capa intermedia. Los pigmentos orgánicos, denominados de cuerpos huecos, dispuestos en una capa intermedia de un material de registro termosensible, tienen en su interior aire, que constituye un buen aislante del calor. La capa intermedia optimizada de esta manera como capa de reflexión del calor, aumenta la capacidad de respuesta de la capa de registro frente al calor, lo cual aumenta manifiestamente la capacidad de resolución del material de registro termosensible y además es capaz de ajustar a valores superiores la velocidad de impresión en la impresora térmica.

La relación cuantitativa entre los pigmentos orgánicos y los pigmentos inorgánicos es un compromiso de los efectos producidos por ambos tipos de pigmentos, que se resuelve de manera especialmente ventajosa, cuando la mezcla de pigmentos se compone en 5 hasta 30 % en peso o respectivamente mejor en 8 hasta 20 % en peso de un pigmento orgánico y en 95 hasta 70 % en peso o mejor en 92 hasta 80 % en peso de un pigmento inorgánico. Se pueden imaginar mezclas de pigmentos a base de diferentes pigmentos orgánicos.

Junto a los pigmentos inorgánicos y eventualmente también los orgánicos, la capa intermedia pigmentada contiene por lo menos un agente aglutinante que preferiblemente está constituido sobre la base de un polímero sintético, proporcionando unos resultados especialmente buenos, por ejemplo, un látex de estireno y butadieno. La utilización de un agente aglutinante sintético mediando adición a la mezcla de por lo menos un polímero natural, tal como por ejemplo preferiblemente un almidón, constituye una forma de realización especialmente apropiada. Dentro del marco de unos ensayos realizados con pigmentos inorgánicos se comprobó además que con una relación de agente aglutinantes a pigmentos dentro de la capa intermedia pigmentada que está comprendida entre 3:7 y 1:9, en cada caso referida a valores en % en peso, se presenta una forma de realización especialmente apropiada.

Aun cuando no se está restringido a un papel como sustrato, un papel y aquí especialmente un papel en bruto estucado no tratado superficialmente, preferiblemente en un intervalo para la masa referida al área de superficie entre 45 y 130 g/m², es el sustrato que se ha impuesto en el mercado también con vistas a la buena compatibilidad con el medio ambiente, a causa de la buena aptitud para el reciclamiento, y que es preferido en el sentido del invento. Como un papel en bruto estucado no tratado superficialmente se ha de entender un papel en bruto estucado que no ha sido tratado en una prensa de encolado ni en un dispositivo de revestimiento. En el sentido del presente invento se considera como apropiado en tal caso en particular un papel en bruto estucado encolado en la masa, no tratado superficialmente, con un pigmento inorgánico, en particular carbonato de calcio, en la masa. Para el invento son posibles como sustrato en igual medida unas láminas, por ejemplo a base de una poliolefina. y papeles revestidos con poliolefinas, sin que tal forma de realización tenga un carácter excluyente.

Los datos acerca de la masa referida al área de superficie, que se presentan en la descripción y en las reivindicaciones, expresados en % p (% en peso) se refieren en cada caso al peso (denominado en alemán) "atro", es decir partes en peso absolutamente secas.

El invento debe de ser explicado con ayuda del siguiente Ejemplo 2 y de los dos Ejemplos comparativos 1 y 3.

5 Como substrato, en una máquina papelera de tamiz largo a partir de unos materiales celulósicos de madera de árboles frondosos y de pino, blanqueados y molidos mediando adición de 0,6 % en peso (atro) de una cola de resina como encolado en masa, así como de otras sustancias aditivas usuales, referido al contenido total de materiales sólidos (atro) de la pasta papelera aportada a la máquina papelera, se produce un papel de soporte con una masa referida a la unidad de superficie de 53 g/m². Por el lado delantero se aplica una capa intermedia que contiene un caolín calcinado como pigmento, un látex de estireno y butadieno como agente aglutinante y, junto a otros agentes auxiliares, un almidón como agente aglutinante concomitante, con una masa referida a la unidad de superficie de 9 g/m² mediando uso de una cuchilla extendedora.

15 Sobre esta capa intermedia pigmentada se aplica, mediante una disposición extendedora de rasquetas, en cada caso una de tres capas de registro termosensibles diferentes con una respectiva masa referida a la unidad de superficie de 5,4 g/m². Las masas de estucado acuosas, utilizadas para esto, contienen los siguientes componentes de acuerdo con las recetas reproducidas en la Tabla 1:

- agente cromógeno (Fb): 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano
- agente aceptor de color (Fa)1: N-(toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxifenil)-urea según la fórmula (1),
- 20 - agente aceptor de color (Fa) 2: compuesto de urea y uretano según la fórmula (2),
- agente sensibilizador (Sb): bencil-naftil-éter
- agente aglutinante (Bm): un poli(alcohol vinílico)
- agente aglutinante concomitante (Cb): un copolímero de acrilato
- 25 - pigmento (Pm): carbonato de calcio.

Tabla 1

Datos en % en peso (atro) referidos al peso total de la capa de registro termosensible	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo conforme al invento 2	Ejemplo comparativo 3
Fb (ODB-2)	9	9	9
Fa 1 (Pergafast® 201, adquisición: Ciba)	22,4	22,4	4,7
Fa 2 (UU, adquisición: Asahi)	5,6	45,2	23,3
Sb (BNE)	20	20	20
Bm (PVA)	7	7	7
Cb	6	6	6
Pm (carbonato de calcio)	15	15	15

30 Otros componentes de la capa de registro termosensible, no indicados porcentualmente y referidos al peso total en % en peso (atro) son, entre otros, agentes dispersantes, antiespumantes, aclaradores ópticos, espesantes y reticulantes.

35 En el caso del Ejemplo 2 conforme al invento la relación, referida al % en peso (atro), del agente aceptor de color (Fa) 1 = N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea según la fórmula (1) al agente aceptor de color (Fa) 2 = compuesto de urea y uretano según la fórmula (2) dentro de la capa de registro termosensible, está situada en 1 : 2 y por consiguiente en el centro del intervalo que aquí es especialmente preferido. En el caso del Ejemplo comparativo 1 esta relación está situada en 4 : 1, lo cual significa que se emplea demasiada poca cantidad del compuesto de urea y uretano según la fórmula (2) en relación con la N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea según la fórmula (1). En el caso del ejemplo comparativo 3 esta relación está situada en 1 : 5, lo cual significa que en la capa de registro termosensible se emplea muchísima cantidad del compuesto de urea y uretano según la fórmula (2) en relación con la N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea según la fórmula (1).

40 Después de la producción de muestras de materiales de registro termosensibles de acuerdo con los dos Ejemplos de comparación 1 y 3 y con el Ejemplo 2 conforme al invento, para la determinación de las densidades dinámicas de impresión y de las estabildades porcentuales frente a una solución de etanol al 25 %, frente al agua y frente a agentes plastificantes - tal como se ha descrito detalladamente más arriba en la descripción - se establecen unas pruebas de impresión térmica estructuradas de modo cuadrulado en blanco y negro con un aparato del tipo Atlantek 400 de la entidad Printrex (EE.UU.), pasando a emplearse una cabeza térmica con una resolución de 300

dpi y una energía por unidad de superficie de 9 mJ/mm^2 (densidades dinámicas de impresión) o respectivamente de 16 mJ/mm^2 (estabilidades porcentuales). La respectiva densidad de impresión, propiamente dicha, de las superficies de color negro se mide con el densitómetro Gretag MacBeth TIPO D19C NB/U (entidad Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Suiza). Se establecen los siguientes valores de medición según la Tabla 2.

5 Tabla 2

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 2 conforme al invento	Ejemplo comparativo 3
Densidad dinámica de impresión [DU]	0,97	0,80	0,37
Estabilidad porcentual frente a una solución al 25% de etanol [%]	94	95	100
Estabilidad porcentual frente al agua [%]	98	99	100
Estabilidad porcentual frente a un agente plastificante [%]	93	95	98
Estabilidad porcentual frente a la rociadura con un líquido que contiene glicoles [%]	5	22	5
Densidad óptica del fondo después de una rociadura con un líquido que contiene glicoles [ODU]	0,06	0,17	0,09
Blancura * [%]	81,1	81,3	81,7

* medida de acuerdo con la norma ISO 2469 / ISO 2470 mediando utilización de una luz D65 sin ninguna porción de UV en el caso de un ángulo de observación de 8° .

10 En unos costosos análisis del mercado se pone de manifiesto que unos materiales de registro termosensibles de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 se consideran como demasiado poco estables en almacenamiento dentro de unas envolturas insertables con una alta proporción de agentes plastificantes, pero también como demasiado poco estables frente a baños de etanol a largo plazo o frente a la rociadura con líquidos que contienen glicoles, que están disponibles libremente en el mercado como formulaciones de rociadura, mientras que la densidad dinámica de impresión se considera como sobresaliente. Por el otro lado, la densidad dinámica de impresión de los materiales de registro termosensible de acuerdo con el Ejemplo comparativo 3 es caracterizada inequívocamente como demasiado pequeña.

15 Únicamente los materiales de registro termosensibles de acuerdo con el Ejemplo 2 conforme al invento convencen en lo que se refiere a la sensibilidad frente a influencias del medio ambiente. Mediante la rociadura con líquidos que contienen glicoles se deja una traza en forma de una coloración gris, lo cual es ventajoso en muchos usos. En los Ejemplos comparativos la imagen puede ser borrada sin dejar trazas. También se comprueban una aptitud para el estampillado y una aptitud para la desvalorización suficientemente grandes.

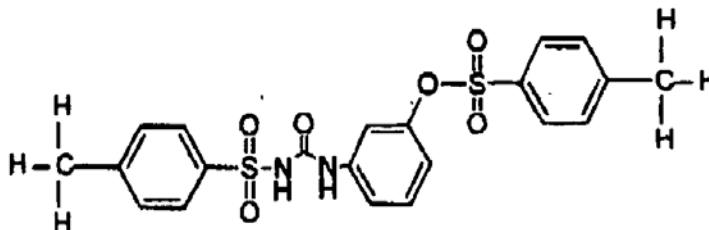
20 El anterior Ejemplo conforme al invento así como los dos Ejemplos comparativos muestran que los materiales de registro termosensibles conformes al invento pueden cumplir de manera convincente los requisitos establecidos para ellos.

25

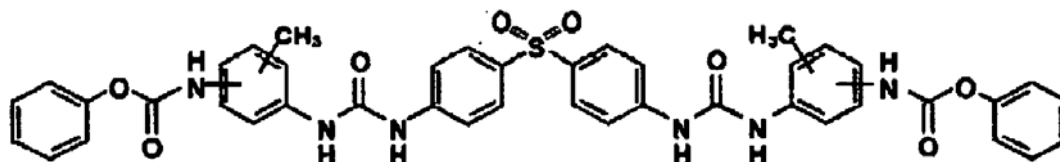
REIVINDICACIONES

1. Material de registro termosensible con un sustrato así como una capa de registro termosensible que contiene agentes cromógenos y agentes aceptores de color, **caracterizado porque**

- los agentes cromógenos se seleccionan entre la lista que comprende 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano,
- la capa de registro termosensible tiene dos agentes aceptores de color, que son: N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la siguiente fórmula (1):



así como un compuesto de urea y uretano de acuerdo con la siguiente fórmula (2)



- estando situada la relación de los dos agentes aceptores de color, referida al % en peso en la capa de registro termosensible, de la n-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)urea según la fórmula (1) al compuesto de urea y uretano según la fórmula (2), en un intervalo de (1 : mayor que 1) a (1 : 3).

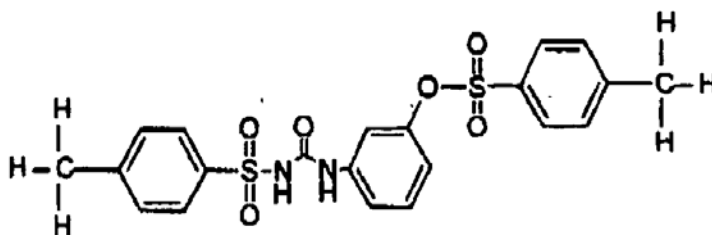
2. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de registro tiene una blancura situada en un intervalo de 79 a 85 % en el caso de la utilización de una luz sin ninguna porción de UV, medida de acuerdo con la norma ISO 2469 / ISO 2470 mediando utilización de una luz D65 en el caso de un ángulo de observación de 8°.

3. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de registro tiene una blancura situada en un intervalo de 87 a 93 % en el caso de la utilización de una luz con una porción de UV, medida de acuerdo con la norma ISO 2469 / ISO 2470 mediando utilización de una luz D65 con un ángulo de observación de 8°.

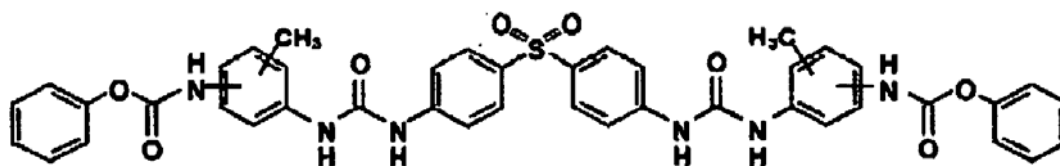
4. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** entre el sustrato y la capa de registro termosensible se ha formado una capa intermedia pigmentada.

5. Utilización de un material termosensible con una capa de registro termosensible que contiene un sustrato así como un agente cromógeno y agentes aceptores de color como tique o como billete de viaje, realizándose que

- los agentes cromógenos se seleccionan entre la lista que comprende 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano,
- la capa de registro termosensible tiene dos agentes aceptores de color, que son: N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la siguiente fórmula (1):



así como un compuesto de urea y uretano de acuerdo con la siguiente fórmula (2)



- 5 • y estando situada la relación de los dos agentes aceptores de color, referida al % en peso en la capa de registro termosensible, de la n-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea según la fórmula (1) al compuesto de urea y uretano según la fórmula (2), en un intervalo de (1 : mayor que 1) a (1 : 3).