

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 575**

51 Int. Cl.:
B41M 5/337 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07122806 .8**

96 Fecha de presentación: **11.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2070714**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE UN MATERIAL DE REGISTRO
TERMOSENSIBLE.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.12.2011

73 Titular/es:
**MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH
NIEDERNHOLZ 23
33699 BIELEFELD, DE**

72 Inventor/es:
Tsukada, Hidetaka

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 575 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

Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de un material de registro termosensible, con un sustrato y con una capa de registro termosensible que contiene agentes cromógenos y agentes aceptores de color, habiéndose formado entre el sustrato y la capa de registro termosensible una capa intermedia que comprende pigmentos de cuerpos huecos.

Un material de registro termosensible del tipo mencionado es conocido por ejemplo a partir del documento de solicitud de patente europea **EP-A-0570186**. En éste, la capa intermedia del conocido material de registro termosensible debe de contener partículas poliméricas reticuladas con un diámetro de partículas de 0,2 a 5,0 μm , así como adicionalmente un pigmento inorgánico, disponiendo el mencionado en último término de una absorción de aceite de menos que 170 ml/100 g. El documento divulga una relación de mezclas de las partículas poliméricas orgánicas al pigmento inorgánico que está situada en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 9. En lo que se refiere a la cuestión de si se trata de partículas poliméricas con una estructura de espacios vacíos, este documento no contiene ningún tipo de datos. El efecto de la capa intermedia es explicado en el documento por el hecho de que las partículas de pigmentarias orgánicas e inorgánicas deben de poseer un efecto recíproco y se nivelan o respectivamente alisan irregularidades junto a la superficie del papel empleado como sustrato. De este modo se debe de reprimir una penetración de los componentes que forman la capa de registro en el sustrato y se debe de obtener una capa aislante térmica con una alta relación de espacios vacíos.

Con el documento de solicitud de patente de los EE.UU. **US 2006/0240981** se presenta un documento, con el que se propone un material de registro termosensible con un nuevo tipo de agente aceptor de color en la capa de registro. En lo que se refiere a la constitución de este material de registro termosensible y en particular en lo que se refiere a los componentes de la capa de registro no se debe de divulgar en lo posible ningún tipo de limitaciones - pero junto a ello tampoco ningún tipo de enseñanzas - : así, la capa de registro debe de contener prácticamente todos los agentes cromógenos conocidos, todos los agentes aglutinantes conocidos e innumerables sustancias aditivas, y se debe poder aplicar mediante todos los conocidos equipos de aplicación. En el sentido de esta divulgación, el material de registro conocido debe tener una capa de registro aplicada mediante un dispositivo vertedor de cortina (en inglés Curtain Coater), que contiene un poli(alcohol vinílico) como agente aglutinante y ácido bórico como sustancia aditiva. Acerca de cómo se debe de aplicar un agente colorante de estucado con estos componentes mediante un dispositivo vertedor de cortina para la formación de la capa de registro, el documento revela pocas cosas, tales como particularidades de si un tal material de registro debe tener entonces adicionalmente una capa intermedia y una capa protectora.

Es objeto del documento **EP 1 738 920 A1** un material de registro termosensible, cuya capa de registro, junto a leucocolorantes y agentes aceptores de color, puede contener también un poli(alcohol vinílico). Una capa intermedia, formada opcionalmente por debajo de la capa de registro, puede contener pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, pero la incorporación adicional de ácido bórico en la capa intermedia no se puede deducir del documento.

Con los dos documentos **EP 1 348 569 A2** y **EP 1 254 780 A2** se proponen unos materiales de registro termosensibles, cuyas capas de registro tienen en cada caso componentes cromógenos encapsulados. Mientras que el primero de los documentos menciona para el material de registro todavía una capa intermedia con ácido bórico como variante posible, el segundo documento prefiere más bien la incorporación de ácido bórico en una capa protectora. La forma en que son aplicadas las capas individuales no pertenece al contenido de divulgación de los documentos mencionados.

Finalmente, en el documento de solicitud de patente japonesa **JP 02 121879 A** se propone un material de registro con una capa intermedia que contiene ácido bórico y una capa de registro termosensible. Del resumen de este documento no se puede deducir ninguna mención a qué otros componentes tiene la capa intermedia y en qué forma es estructurada la capa de registro.

A partir del documento de solicitud de patente alemana **DE-A-39 01 234** se conoce un material de registro termosensible, en el que en una capa intermedia está prevista una parte espumada con diminutos espacios intermedios o intersticios. Para esto, en uno de los procedimientos divulgados se propone introducir unas diminutas partículas huecas de material sintético a base de un material termoplástico en estado expandido dentro de una de tales capas intermedias, estando contenidos en las partículas producidas aire u otros gases. De acuerdo con otra variante del procedimiento, está prevista una capa intermedia, que contiene un material de relleno de material sintético expandible, que comprende partículas huecas a base de un material termoplástico y un disolvente con un bajo punto de ebullición, que está contenido en estas partículas. Al calentar la capa intermedia se expande y resulta de esta manera ciertos espacios vacíos o cavidades. Finalmente, también se propuso una capa intermedia, que contiene un agente de expansión y un material termoplástico. Al realizar el calentamiento resulta de esta manera una capa intermedia con una estructura en forma de celdillas.

La capa intermedia se puede aplicar sobre una capa de base que cubre al sustrato, la cual contiene un pigmento inorgánico y un agente aglutinante. Acerca de la adición de un pigmento inorgánico y de su mezcla con la capa intermedia no se encuentra en ese documento ninguna divulgación.

5 Los conocidos materiales de registro termosensibles pudieron convencer enteramente, en lo que se refiere a su aspecto, en muchos sectores de sus posibles campos de uso, pero el problema de una resolución de la imagen impresa inducida por calor, tal que también haga posible la representación de códigos de barras, que se puedan leer sin dificultades, sigue poniendo a los reveladores ante grandes dificultades. Los códigos de barras deben ser representados en forma nítidamente grabada. Los sitios defectuosos en la representación de los códigos de barras, los denominados puntos faltantes (en inglés Missing Dots), conducen inmediatamente a dificultades en el reconocimiento de los códigos de barras, lo cual tiene como consecuencia perturbaciones en las empresas, que usan caracterizaciones por códigos de barras en sus productos. También los códigos de barras deben de presentar una gran densidad de impresión, y por lo tanto también en el caso de una rápida impresión mediante una cabeza impresora térmica, deben de ser suficientemente negros, para que el reconocimiento de los códigos de barras funcione sin ningún tipo de dificultades.

15 Para la resolución de los problemas anteriores, se propone un procedimiento para la producción de un material de registro termosensible con un sustrato y una capa de registro termosensible que contiene agentes cromógenos y agentes aceptores de color, formándose entre el sustrato y la capa de registro termosensible una capa intermedia que comprende pigmentos de cuerpos huecos. Es característica para el nuevo procedimiento destinado a la producción de un material de registro termosensible la combinación de las particularidades,

- 20 • de que la capa intermedia, además
 - tiene por lo menos un componente seleccionado entre la lista que comprende ácido bórico y un tetraborato (di)sódico decahidrato,
 - 25 - comprende un agente aglutinante, escogido entre el conjunto que comprende un látex de estireno y butadieno, un almidón, una carboxi-metil-celulosa y derivados de celulosa,

y

- 30 • de que la capa de registro termosensible es aplicada mediante unos dispositivos vertedores de rendija, denominados en inglés Curtain Coater, o unos dispositivos vertedores de superficie deslizante, denominados en inglés Slid (Curtain) Coater.

En este caso, tiene una importancia decisiva el hecho de que todas las características antes mencionadas pueden ser combinadas entre sí, puesto que únicamente sólo mediante la combinación de características se puede resolver el problema de una manera convincente.

35 La incorporación de pigmentos de cuerpos huecos, denominados mejor pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, en la capa intermedia es esencial para el presente invento, puesto que tales pigmentos orgánicos de cuerpos huecos son provechosos en una medida especial para una alta capacidad de reflexión del calor de la capa intermedia. Los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, dispuestos en una capa intermedia de un material de registro termosensible, contienen en su interior aire, que constituye un buen aislador del calor. La capa intermedia, optimizada de esta manera como capa de reflexión del calor, aumenta el comportamiento de respuesta de la capa de registro frente al calor: el calor emitido por la cabeza térmica durante el proceso de impresión da lugar, como consecuencia de ello, al efecto de formación de color, por una parte directamente en la capa de registro termosensible, y por otra parte después de una reflexión en la capa intermedia al efectuarse el paso renovado a través de la capa de registro termosensible. Mediante éste aprovechamiento doble del calor emitido por la cabeza térmica se aumenta manifiestamente la capacidad de resolución del material de registro termosensible. Además, estas circunstancias conexas son capaces de llevar hacia valores superiores la velocidad de impresión en la impresora térmica.

Puesto que la cabeza térmica, durante el proceso de impresión inducido por calor en la capa de registro termosensible, da lugar a una fusión de los componentes cerosos en la capa de registro, es útil que la capa intermedia, junto a los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, contenga también pigmentos inorgánicos.

Los pigmentos inorgánicos de esta capa intermedia dan lugar a una absorción de la masa fundida. En este caso, es especialmente ventajoso que los pigmentos de la capa intermedia tengan una absorción de aceite de por lo menos $80 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ y todavía mejor de $100 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, determinada de acuerdo la norma japonesa JIS K 5101. Se han acreditado especialmente un caolín calcinado, carbonato de calcio, dióxido de silicio y un caolín a causa de su gran capacidad de absorción. También se pueden concebir mezclas de varios pigmentos inorgánicos de diferentes tipos.

La relación cuantitativa entre los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos y los pigmentos inorgánicos es un compromiso de los efectos establecidos por ambos tipos de pigmentos, que se resuelve de manera especialmente ventajosa cuando la mezcla de pigmentos se compone en 15 a 70 partes en peso o respectivamente mejor en 20 a 80 partes en peso de un pigmento orgánico de cuerpos huecos y en 85 a 30 partes en peso o todavía mejor en 80 a

40 partes en peso de un pigmento inorgánico. Se prefiere muy especialmente que la mezcla de pigmentos se componga en 45 a 55 partes en peso de un pigmento orgánico de cuerpos huecos y en 55 a 45 partes en peso de un pigmento inorgánico. En este contexto, los datos acerca de las partes en peso se refieren aquí a la proporción total de pigmentos en la capa intermedia, con lo que las partes en peso de pigmentos orgánicos de cuerpos huecos y de pigmentos inorgánicos se suman en cada caso para dar 100 partes en peso.

Fundamentalmente, la parte de pigmentos orgánicos de cuerpos huecos se puede establecer deliberada y preferentemente en una proporción situada por encima de 60 partes en peso hasta llegar a 100 partes en peso, referida a la parte total de pigmentos en la capa intermedia, siempre y cuando que el material de registro conforme al invento tenga una capa protectora que cubra a la capa de registro termosensible, que contenga pigmentos inorgánicos con una absorción de aceite situada en lo posible en una gama de valores mayores que $100 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, determinada de acuerdo con la norma japonesa JIS K 5101.

Los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos tienen una pared a base de una resina termoplástica, que comprende de manera preferida un copolímero de (met)acrilonitrilo, un poli(cloruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilideno), un poliestireno, un copolímero de estireno y acrilato, un poli(acrilonitrilo) o un poli(éster de ácido acrílico). Se pueden concebir mezclas de pigmentos a base de diferentes pigmentos orgánicos de cuerpos huecos. Una temperatura de transición vítrea mayor o igual que 100°C y de manera especialmente preferida mayor o igual que 105°C fue reconocida como positiva, puesto que por debajo de estas temperaturas se comprobó un elevado grado de amarilleamiento del material de registro conforme al invento.

El tamaño de partículas de los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos está situado idealmente en un intervalo de desde $0,4 \mu\text{m}$ hasta menor que $1,5 \mu\text{m}$, es especialmente preferido un intervalo de $0,9 \mu\text{m}$ a $1,2 \mu\text{m}$. Unos tamaños de partículas situados por debajo de $0,4 \mu\text{m}$ pueden estar vinculados en parte con unas considerables desventajas a causa de las dificultades de una elaboración reológica. Unos tamaños de partículas situados por encima de $1,5 \mu\text{m}$ muestran un comportamiento de grano demasiado grueso e impiden un efecto igualador preferido de la capa intermedia. Para los pigmentos inorgánicos se recomienda especialmente un tamaño de partículas menor que $2 \mu\text{m}$, situado de manera muy especialmente preferida en un intervalo de $0,75 \mu\text{m}$ a $1,8 \mu\text{m}$, habiendo de entenderse los valores mencionados para el tamaño de las partículas como valores de D_{50} tanto en el caso de los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos como también en el caso de los pigmentos inorgánicos. En unos ensayos se mostró como ventajoso el hecho de que la relación del tamaño de partículas del pigmento orgánico de cuerpos huecos al tamaño de partículas del pigmento inorgánico está situada en un intervalo de $1 : 0,75$ a $1 : 2$ y todavía mejor en un intervalo de $1 : 1,5$ a $1 : 1,9$.

Una particularidad, que caracteriza al invento, del procedimiento propuesto para la producción de un material de registro termosensible es la incorporación de un componente, seleccionado entre la lista que comprende ácido bórico y un tetraborato (di)sódico decahidrato - esto es un bórax, en la capa intermedia. Los dos componentes, que se pueden utilizar a solas o también en combinación entre sí, dan lugar a una adhesión de estratos especialmente buena entre la capa intermedia que contiene pigmentos orgánicos de cuerpos huecos y la capa de registro termosensible que contiene agentes cromógenos y agentes aceptores de color, formada encima de aquella, lo cual se descubrió en numerosos ensayos con y sin los dos componentes en la capa intermedia. La proporción de ácido bórico y/o de bórax en la capa intermedia está preferentemente entre 0,5 y 5 partes en peso, referida a 100 partes en peso de pigmento.

Un buen anclaje de la capa intermedia, que contiene pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, con la capa de registro termosensible en el caso de la utilización de ácido bórico y/o bórax en la capa intermedia, es favorecido por la incorporación de un poli(alcohol vinílico) en la capa de registro. En este caso el poli(alcohol vinílico) puede ser introducido desde el comienzo como agente aglutinante en la capa de registro, pero es posible exactamente igual una introducción por difusión del poli(alcohol vinílico) a partir de una capa protectora que cubre a la capa de registro o a partir de una capa de difusión que se ha de prever entre una de tales capas protectoras y la capa de registro. En todos los casos, la capa de registro contiene finalmente un poli(alcohol vinílico), que luego reacciona reticulando con el ácido bórico o respectivamente con el bórax, y que se difunde a partir de la capa intermedia dentro de la capa de registro.

En el sentido de las precedentes explicaciones constituye una primera variante de realización preferida el hecho de que la capa de registro termosensible comprende un poli(alcohol vinílico) como agente aglutinante. En el caso de una segunda variante de realización preferida, que se ha de considerar como alternativa o complementaria con respecto a la primera variante de realización, la capa de registro termosensible es cubierta por una capa protectora, conteniendo la capa protectora un poli(alcohol vinílico). Una tercera variante de realización preferida que se ha de considerar como alternativa o complementaria con respecto a las variantes primera y segunda de realización, prevé la formación de una capa de difusión entre la capa de registro termosensible y la capa protectora, estando la capa de difusión compuesta en primer término y principalmente a base de un poli(alcohol vinílico).

El poli(alcohol vinílico) puede ser para todas las variantes de realización descritas un poli(alcohol vinílico) no modificado usual en el comercio, por ejemplo el NM11. En unos ensayos se mostró a veces como especialmente ventajoso que el poli(alcohol vinílico) sea un poli(alcohol vinílico)

- modificado con grupos carboxilo o con grupos carbonilo,
- modificado con grupos silanol,
- o modificado con diacetona,

por lo cual tales poli(alcoholes vinílicos) se consideran como especialmente preferidos. También la mezcladura de poli(alcoholes vinílicos) modificados diversamente en las diferentes capas no solamente se puede concebir sino que se considera como preferida. Así, por ejemplo, se pudieron conseguir unos muy buenos resultados cuando se usa una mezcla de un poli(alcohol vinílico) modificado con grupos carbonilo y de un poli(alcohol vinílico) modificado con grupos silanol.

Otra particularidad, que caracteriza al invento, para el procedimiento aquí propuesto destinado a la producción de un material de registro termosensible, consiste en que la capa de registro termosensible es aplicada mediante unos dispositivos vertedores de rendija, los denominados en inglés Curtain Coater, o mediante unos dispositivos vertedores de superficie deslizante, los denominados en inglés Slid (Curtain) Coater.

En el caso de los denominados dispositivos vertedores de rendija, el material de revestimiento líquido sale a través de una rendija de salida dirigida hacia abajo, que está dispuesta transversalmente sobre el material de soporte en forma de banda continua que se ha de revestir, y forma allí directamente la cortina de líquido que cae libremente. En el caso de los denominados dispositivos vertedores de superficie deslizante, el material de revestimiento líquido es vertido primeramente sobre una superficie deslizante inclinada hacia abajo, donde el líquido fluye hacia abajo de la superficie deslizante en una delgada película bajo la influencia de la fuerza de gravedad, y junto a cuyo extremo forma la cortina de líquido que cae libremente. La cortina de agente colorante incide a lo largo de la línea de mojadura sobre el material de soporte, que en el caso presente comprende un substrato y la capa intermedia. En el sentido del presente invento ha de entenderse en este contexto como línea de mojadura el eje de corte de la cortina de líquido, que discurre transversalmente sobre la banda continua del material de soporte, y que en el caso ideal es estático y lineal, con la banda continua de soporte que se mueve continuamente.

Una sobresaliente ventaja del dispositivo vertedor de superficie deslizante es en particular el hecho de que se puede depositar más de un material de revestimiento simultáneamente sobre el material de soporte. En el caso presente, esto significa que junto a la capa de registro termosensible, la capa protectora opcionalmente prevista y eventualmente también todavía la capa de difusión prevista entre la capa de registro y la capa protectora se pueden aplicar en un única fase de trabajo con un único dispositivo vertedor de superficie deslizante sobre el substrato provisto de la capa intermedia. En el caso de la utilización de varios dispositivos vertedores de rendija, dispuestos unos tras de otros, es ventajoso en particular el procedimiento ventajoso energéticamente del método de revestimiento denominado de húmedo en húmedo, y se considera aquí como especialmente preferido. En uno de tales casos, entre los dispositivos vertedores de rendija individuales no se necesita ningún equipo de desecación y el material de registro es secado tan solo después de que se hayan aplicado la capa de registro y las capas protectoras y de difusión eventualmente previstas.

La capa de registro aplicada conforme al invento mediante dispositivos vertedores de rendija o dispositivos vertedores de superficie deslizante - opcionalmente en común con la capa protectora y/o la capa de difusión - tiene, junto a la ventaja arriba explicada, además las positivas propiedades de que una capa aplicada de tal modo, o respectivamente unas capas aplicadas de tal modo, se ha(n) optimizado en lo que se refiere a sus propiedades superficiales para la representación de caracterizaciones por códigos de barras, sin que para esto se necesite después de su aplicación sobre el material de soporte un tratamiento posterior para el acondicionamiento ulterior, por ejemplo mediante una barra de rasqueta o una cuchilla extendedora, no estando excluido uno de tales tratamientos en el sentido del presente invento. Esto significa que, en el caso preferido, con la aplicación de la capa de registro - opcionalmente en común con la capa protectora y/o la capa de difusión - sobre el material de soporte está terminado el material de registro conforme al invento. Un alisamiento y una consolidación subsiguientes del material de registro mediante un dispositivo alisador en línea, o respectivamente una calandria en línea y/o mediante un dispositivo alisador fuera de línea o respectivamente una calandria fuera de línea, son posibles y se consideran como especialmente preferentes a causa de un aspecto optimizado del material de registro conforme al invento.

Un gran problema en el caso de capas aplicadas mediante una cortina de líquido es el anclaje no óptimo de la respectiva capa sobre el material de soporte que las soporta. Mediante el procedimiento conforme al invento con incorporación de ácido bórico y/o bórax en la capa intermedia que contiene pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, este problema se resuelve persistentemente, siendo favorecido - tal como ya se ha señalado - el buen anclaje de la capa intermedia con la capa de registro termosensible mediante la incorporación de un poli(alcohol vinílico) en la capa de registro.

La capa intermedia del material de registro termosensible producido de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, comprende, junto a los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos y el por lo menos un componente, escogido entre la lista que comprende ácido bórico y un tetraborato (di)sódico tetrahidrato, además un agente aglutinante

5 seleccionado entre el conjunto que comprende un látex de estireno y butadieno, un almidón, una carboxi-metil-celulosa y derivados de celulosa, siendo preferido especialmente un látex de estireno y butadieno a solas o en combinación en particular con un almidón. En el caso de mezclas de agentes aglutinantes, la porción de agente aglutinante en la capa intermedia se compone preferentemente en 10 a 40 partes en peso, todavía mejor en 15 a 25 partes en peso, de un látex de estireno y butadieno, y en 5 a 20 partes en peso, todavía mejor en 7 a 15 partes en peso, de un almidón, en cada caso referido a 100 partes en peso de pigmento.

10 La capa intermedia colocada entre el sustrato y la capa de registro termosensible puede prestar una positiva contribución a la igualación de la superficie del sustrato, con lo cual se reduce la masa de agente colorante de estucado que necesariamente se ha de aplicar para la capa de registro termosensible. Para la aplicación de la capa intermedia se recomienda, entre otras cosas, una prensa para aplicar películas, pero se prefieren unos dispositivos aplicadores igualadores, tales como por ejemplo una rasqueta rodante y una cuchilla u hoja extendidora o estucadora.

Repercute de manera especialmente ventajosa la formación de una capa intermedia con una masa referida al área de superficie situada en un intervalo de 3 g/m² a 20 g/m² y todavía mejor entre 5 g/m² y 8 g/m².

15 La capa de registro termosensible puede contener fundamentalmente todos los agentes cromógenos conocidos así como los agentes aceptores de color que se adaptan a ellos en particular, en particular a agentes aceptores de color orgánicos. Se prefieren especialmente como agentes cromógenos

- 20 - 6'-(dipentilamino)-3'-metil-2'-(fenilamino)-espiro[isobenzofurano-1-(3H),9'[9H]xanten]-3-ona así como
 - 6'-(dietilamino)-3'-metil-2'-(3-tolilamino)-espiro[isobenzofurano-1(3H),9'[9H-xanten]-3-ona
 y los que están seleccionados entre el conjunto de los compuestos de fluorano, tales como por ejemplo
 - 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,
 25 - 3-(N-etil-N-tolil)-amino-6-metil-7-anilino-fluorano y
 - 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino-fluorano

y muy especialmente

- 30 - 3-(etil-isoamil-amino)-6-metil-7-anilino-fluorano y
 - 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino-fluorano (= ODB 2).

Unos agentes aceptores de color orgánicos, que se adaptan en particular a los agentes cromógenos mencionados, son en particular los que están seleccionados entre el conjunto que comprende

- 35 - 2,2 bis(4-hidroxi-fenil)-propano (= BPA)
 - 4-[(4-(1-metil-etoxi)fenil)sulfonil]-fenol,
 - 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona,
 - 4-hidroxi-4'-isopropoxi-difenilsulfona,
 - N-(p-toluenosulfonil)-N'(3'-p-toluenosulfoniloxi-fenil)-urea,
 40 - 2,4'-dihidroxi-difenilsulfona
 - N-(2-hidroxifenil)-2-[(4-hidroxifenil)tio]acetamida,

45 por supuesto sin estar restringido a los mencionados agentes aceptores de color. Para los agentes cromógenos se recomienda un tamaño medio de partículas situado en un intervalo desde mayor que 0,3 µm hasta como máximo 1 µm, en particular de 0,45 µm a 0,9 µm. Los límites son preestablecidos hacia arriba por una sensibilidad demasiado pequeña y hacia abajo por una tendencia al agrisamiento que en caso contrario es demasiado fuerte, del material de registro termosensible.

50 Tal como ya se ha señalado, la capa de registro termosensible comprende un poli(alcohol vinílico) para el favorecimiento de un buen anclaje de la capa intermedia, que contiene pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, con la capa de registro termosensible. Unos adicionales agentes aglutinantes apropiados para la incorporación en la capa de registro termosensible son, por ejemplo, un almidón, una hidroxietil-celulosa, una metil-celulosa, una carboximetil-celulosa, una gelatina, una caseína, poliácridatos de sodio, copolímeros de acrilamida y acrilatos, terpolímeros de acrilamida, acrilato y metacrilato, sales de metales alcalinos de copolímeros de estireno y anhídrido de ácido maleico o de copolímeros de etileno y anhídrido de ácido maleico, que se pueden emplear como ejemplos
 55 de agentes aglutinantes solubles en agua a solas o en combinación entre sí; también unos agentes aglutinantes 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 recomiendan como agentes aglutinantes adicionales para la incorporación en la capa de registro termosensible. En el sentido del presente invento, junto a un poli(alcohol vinílico) se consideran en particular un almidón en unión con copolímeros de estireno y butadieno como agentes

aglutinantes especialmente preferidos. Los agentes aglutinantes deben, incorporados individualmente o en combinación entre sí, en la capa de registro termosensible, constituir preferentemente un intervalo de 12 a 21 % en peso de la capa de registro termosensible, referido al peso total de la capa de registro.

5 Con el fin de evitar un desgaste excesivo de la cabeza térmica durante los períodos de tiempo, en los que el material de registro termosensible es conducido durante el proceso de impresión frente y a lo largo de la cabeza térmica, y con el fin de evitar una deposición excesiva del material de registro junto a la cabeza térmica durante estos períodos de tiempo, el material de revestimiento, para la formación de la capa de registro termosensible, debe de contener agentes de deslizamiento y separación, tales como sales metálicas de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de zinc, estearato de calcio, y ceras tales como por ejemplo una parafina, una parafina oxidada, un polietileno, un poli(óxido de etileno), estearamidas y una cera de ricino. Con el fin de asegurar una cortina de líquido estable a base del material de revestimiento para la formación de la capa de registro termosensible, el material de revestimiento contiene agentes de humectación, tales como por ejemplo Nopcowet 50 de la entidad Nopco Paper Technology GmbH, Alemania, sin estar limitado de ninguna manera a este producto especial.

15 Otros componentes de la capa de registro son, por ejemplo, ciertos pigmentos, preferiblemente pigmentos inorgánicos tales como por ejemplo un (hidr)óxido de aluminio, un ácido silícico así como un caolín calcinado y carbonato de calcio, considerándose como preferidos en este caso en particular un caolín calcinado y el carbonato de calcio, que deben ser incorporados en la capa de registro en cada caso preferiblemente en una proporción de 15 a 28 % en peso y todavía mejor comprendida entre 20 y 26,5 % en peso, referida al peso total de la capa de registro.

20 La capa de registro del material de registro termosensible producido de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, con el fin de elevar la sensibilidad de respuesta térmica, puede contener preferentemente también agentes sensibilizadores con un punto de fusión situado idealmente entre 60°C y 180°C, de manera especialmente preferida con un punto de fusión situado entre 80°C y 140°C. Tales agentes sensibilizadores son, por ejemplo: p-benciloxibenzoato de bencilo, estearamida, N-metilol-estearamida, p-bencil-bifenilo, 1,2-di(fenoxi)etano, 1,2-di(metilfenoxi)etano, m-terfenilo, oxalato de dibencilo, bencil-naftil-éter (= BNE), difenilsulfona y 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, considerándose como preferidos bencil-naftil-éter, difenil-sulfona, 1,2-di(m-metil-fenoxi)etano y 1,2-di(fenoxi)etano.

Se considera además como preferido el hecho de que en la capa de registro, bajo la acción del calor, se pueda formar una imagen en color o respectivamente escrita permanente.

30 La masa referida al área de superficie de la capa de registro termosensible debe estar situada de manera preferida entre 1,5 y 10 g/m² y de manera especialmente preferida entre 2 y 5,5 g/m².

35 Se considera como preferido que el agente colorante de estucado, usado para la formación de la capa de registro, sea acuoso. La subsiguiente desecación del agente colorante de estucado debe realizarse mediante irradiación con microondas. Es usual y se ha acreditado exactamente igual el hecho de aportar calor, tal como se realiza mediante un dispositivo secador en suspensión en aire caliente o también un dispositivo secador por contacto. También se puede concebir una combinación de los procedimientos de desecación que se han expuesto.

40 El procedimiento conforme al invento para la producción de un material de registro termosensible puede tener la estructura de una capa protectora, que es aplicada sobre la capa de registro termosensible y cubre a ésta total o parcialmente. La capa protectora cumple en tal caso, por una parte, la misión de proteger a la capa de registro dispuesta por debajo de ella con respecto de influencias sobre el medio ambiente, tales como aceites, grasas, agua y plastificantes y, por otra parte, de mejorar la imprimibilidad del material de registro propuesto, en particular, por los procedimientos de impresión offset y flexográfica.

45 Una posible forma de realización prevé para la estructuración de una capa protectora que cubre total o parcialmente a la capa de registro termosensible, estearato de zinc, como agente aglutinante un poli(alcohol vinílico), como pigmento hidróxido de aluminio y/o alternativamente también dióxido de silicio, así como uno o varios agentes reticulantes, reproduciéndose en la siguiente Tabla 1 cantidades especialmente preferidas para una de tales capas protectoras:

Tabla 1:

Producto	% en peso [otro]
Hidróxido de aluminio	10 – 25
Poli(alcohol vinílico)	55 – 70
Estearato de zinc	7 – 9
Agente reticulante	6 – 7

50 La capa protectora propiamente dicha puede ser aplicada mediante dispositivos extendedores o estucadores usuales, para lo cual se puede usar, entre otros materiales, un agente colorante de estucado, como se ha descrito

5 más arriba, y para el que se prefiere una masa referida al área de superficie situada en un intervalo de 1,0 a 4,5 g/m². Se prefiere muy especialmente que la capa protectora se aplique mediante dispositivos vertedores de rendija o mediante dispositivos vertedores de superficie deslizante. Si ella es aplicada mediante dispositivos vertedores de superficie deslizante, se considera como muy especialmente preferida la aplicación simultánea de una capa de registro y de una capa protectora o respectivamente de una capa de registro, de una capa de difusión y de una capa protectora.

Alternativamente a la aplicación de la capa protectora según la técnica de estucado, la capa protectora puede también ser aplicada por impresión.

10 En cuanto a la técnica de elaboración y en lo que se refiere a sus propiedades tecnológicas, son especialmente apropiadas unas capas protectoras, que son endurecibles mediante radiación actínica. Por el concepto de "radiación actínica" han de entenderse radiaciones de UV (ultravioletas) o ionizantes, tales como de rayos de electrones.

15 Como substrato se prefiere un papel y muy especialmente un papel en bruto estucado no tratado superficialmente, sin que el invento esté limitado a tales substratos. Como un papel en bruto estucado no tratado superficialmente ha de entenderse un papel en bruto estucado no tratado ni en una prensa de encolado ni mediante un dispositivo estucador. Para el invento son posibles como substrato en igual medida unas láminas, por ejemplo a base de una poliolefina o papeles revestidos con una poliolefina, sin que tal exposición tenga un carácter excluyente.

20 El procedimiento conforme al invento para la producción de un material de registro termosensible puede tener, en una forma especial de realización, también la estructura de un revestimiento en la cara trasera, que es aplicada sobre la cara del substrato que está opuesta a la cara que está provista de la capa de registro termosensible. Un tal revestimiento por la cara trasera ha sido propuesto por ejemplo en el documento **DE-A-197 48 258** y sirve entonces para disponer de una mejorada imprimibilidad en la cara trasera del pliego para registro según los procedimientos de impresión offset y flexográfica, así como para obtener un mejorado efecto de bloqueo de la cara trasera frente a plastificantes, aceites y grasas. Para la masa referida al área de superficie del revestimiento en la cara trasera se han manifestado como ventajosas unas cantidades aplicadas en un intervalo de 1 a 3 g/m² y especialmente comprendidas entre 1,5 y 2,5 g/m².

Los datos que se dan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones acerca de la masa referida al área de superficie, al % p (% en peso) y acerca de las partes en peso se refieren en cada caso al peso "otro", es decir a partes en peso absolutamente secas.

30 El invento debe de ser explicado con mayor detalle con ayuda de los siguientes Ejemplos 1 y 2 de acuerdo con el invento así como de los Ejemplos comparativos 3 y 4.

En una máquina papelera de tamiz largo se produce como substrato primeramente para todos los Ejemplos y Ejemplos comparativos una banda continua de papel a base de una mezcla de material celulósico al sulfato de madera de coníferas, blanqueado y molido, y un material celulósico de eucalipto con una masa referida al área de superficie de 66 g/m² mediando la adición de usuales materiales de guarnición en unas cantidades usuales.

35 Para la formación de la respectiva capa intermedia para los dos Ejemplos 1 y 2 conformes al invento y para los dos Ejemplos comparativos 3 y 4 se usan las siguientes recetas tomadas de la Tabla 2.

Tabla 2:

Componente		Partes en peso (otro)			
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Agente reticulante	Bórax	1	1	1	---
Agente dispersante	Dispex N40	0,2	0,2	0,2	0,2
Pigmento inorgánico	Ansilex 93 (caolín calcinado)	50	50	50	50
Pigmento orgánico de cuerpos huecos	Ropaque AF 1055	50	50	50	50
Almidón	----	1	10	10	10
Látex de estireno y butadieno	Litex P5100	20	20	20	20

40 Fuentes de adquisición:

- Dispex N40: CIBA Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, 68623 Lampertheim, Alemania

ES 2 369 575 T3

- Anxilex 93: Engelhard, 101 Wood Avenue; Nueva York, EE.UU.
- Ropaque AF 1055: Rohm & Haas, In der Kron 4, 60489 Frankfurt, Alemania
- Litex P5100: Polymer Latex GmbH & Co. Kg, 45764 Marl, Alemania.

5 Mediante uso de una máquina estucadora dispuesta por separado se aplican, en cada caso sobre el sustrato por la parte frontal y mediante un dispositivo aplicador de hoja de cuchilla, las masas de estucado según la Tabla 2, con el fin de formar en cada caso una capa intermedia de 6 g/m², cubriendo totalmente la capa intermedia al sustrato en cada uno de los Ejemplos y respectivamente de los Ejemplos comparativos.

10 Para la formación de una capa de registro termosensible constituida con igual efecto para todos los Ejemplos y Ejemplos comparativos se usa la receta siguiente de la Tabla 3.

Tabla 3:

Componente		Partes en peso (otro)	% en peso (otro)* ¹
Diferentes agentes dispersantes	---	0,93	2,86
Agente cromógeno	ODB 2	3	9,22
Agente aceptor de color	BPA	7	21,51
Agente sensibilizador	BNE	7	21,51
Pigmento	Carbonato de calcio	8	24,59
Agente humectante* ²	Nopcowet 50	0,1	0,31
Agente de deslizamiento	---	1	3,07
Poli(alcohol vinílico)	Gohsenol NM 11	5,5	16,91

*¹) valores en % válidos para los Ejemplos 1 y 2

15 *²) introducción solamente en el caso de los Ejemplos 1 y 2

Fuentes de adquisición:

- Gohsenol NM 11: Nippon Gohsei, Osaka, Japón.

20 En el caso de los dos Ejemplos 1 y 2 conformes al invento mediando utilización de un dispositivo aplicador vertedor de rendija (Curtain Coater) y en el caso de los dos Ejemplos 3 y 4 mediando utilización de un dispositivo aplicador de cepillo neumático, se aplica sobre la capa intermedia una capa de registro termosensible de acuerdo con la receta de la Tabla 3 con una masa referida al área de superficie de 2,5 g/m². En este contexto, en el caso de los dos Ejemplos 1 y 2 conformes al invento pasa a emplearse la misma máquina estucadora, con la que también con anterioridad se había aplicado y secado la capa intermedia. En este caso, por consiguiente, las dos capas, la capa intermedia y la capa de registro, pueden formarse en una única pasada por la máquina estucadora.

25 En la misma fase de trabajo y después de haber secado la capa intermedia y la capa de registro, dentro del Ejemplo 2 conforme al invento, mediante un segundo dispositivo vertedor de cortina se aplica una capa protectora de 1,5 g/m², que cubre totalmente a la capa de registro. Para la formación de la capa protectora se utiliza una receta, como la que se reproduce en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4:

Componente		Partes en peso (otro)
Agente dispersante	Dispex N40	0,05
Pigmento	Al(OH) ₃	5
Agente de deslizamiento	---	2
Poli(alcohol vinílico)	NM11	15

35 Los dos Ejemplos 1 y 2 conformes al invento así como los dos Ejemplos comparativos 3 y 4 deben de ser evaluados en lo que se refiere a la reproducción de códigos de barras y en cuanto a la presencia de puntos faltantes. Para esta finalidad se producen unas impresiones térmicas con un aparato del tipo Atlantek 400 de la entidad Atlantek (EE.UU.) sobre unas muestras de acuerdo con los dos Ejemplos conformes al invento así como con los dos Ejemplos comparativos. En tal contexto se usa una cabeza térmica con 300 dpi a 11,74 m/mm². Las transiciones de negro/blanco de las impresiones térmicas así como las zonas coloreadas de negro en toda la superficie se valoran visualmente con ayuda de lentes de aumento con los siguientes resultados, véase la Tabla 5:

40

Tabla 5:

	Resumen breve de las características más importantes			
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Capa intermedia	Pigmentos orgánicos de cuerpos huecos + pigmentos inorgánicos, almidón + látex de estireno y butadieno como agente aglutinante, bórax	Como en el Ejemplo 1	Como en el Ejemplo 1	Pigmentos orgánicos de cuerpos huecos + pigmentos inorgánicos, almidón + látex de estireno y butadieno; - nada de bórax
Aplicación de la capa de registro termosensible	Vertedor de cortina	Vertedor de cortina	Cepillo neumático	Cepillo neumático
Aplicación de la capa protectora	----	Vertedor de cortina	---	----
Calificación *, puntos faltantes	1	2	4	5
Calificación* representación de códigos de barras	1	2	5	6

*) escala: notas escolares de 1 a 6

5 La Tabla 5 demuestra la superioridad del procedimiento conforme al invento destinado a la producción de un material de registro termosensible con respecto al estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible con un sustrato y una capa de registro termosensible que contiene agentes cromógenos y agentes aceptores de color, estando formada entre el sustrato y la capa de registro termosensible una capa intermedia que comprende pigmentos de cuerpos huecos, **caracterizado**
- 10 • **porque** la capa intermedia, además
- tiene por lo menos un componente seleccionado entre la lista que comprende ácido bórico y un tetraborato (di)sódico decahidrato,
 - comprende un agente aglutinante, escogido entre el conjunto que comprende un látex de estireno y butadieno, un almidón, una carboxi-metil-celulosa y derivados de celulosa,
- y
- **porque** la capa de registro termosensible es aplicada mediante unos dispositivos vertedores de rendija, denominados en inglés Curtain Coater, o unos dispositivos vertedores de superficie deslizante, denominados en inglés Slid (Curtain) Coater.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa intermedia comprende pigmentos orgánicos de cuerpos huecos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la capa intermedia, junto a los pigmentos orgánicos de cuerpos huecos, contiene también pigmentos inorgánicos.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** la capa intermedia contiene una combinación de agentes aglutinantes a base de un látex de estireno y butadieno juntamente con un almidón.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible comprende como agente aglutinante un poli(alcohol vinílico).
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, estando **caracterizado** el procedimiento **porque** comprende la formación de una capa protectora que contiene un poli(alcohol vinílico), que cubre a la capa de registro.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, estando **caracterizado** el procedimiento **porque** comprende la formación de una capa protectora que cubre a la capa de registro así como la formación de una capa de difusión que contiene un poli(alcohol vinílico), situada entre la capa de registro termosensible y la capa protectora.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizado porque** la capa protectora contiene estearato de zinc, como agente aglutinante un poli(alcohol vinílico), como pigmento hidróxido de aluminio o/y dióxido de silicio, así como uno o varios agentes reticulantes.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizado porque** la capa de registro, la capa protectora y, si se presenta, la capa de difusión se aplican simultáneamente mediante dispositivos vertedores de superficie deslizante.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, estando **caracterizado** el procedimiento **porque** comprende la formación de un revestimiento en la cara trasera.