

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 179**

51 Int. Cl.:
B41M 5/333 (2006.01)
B41M 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09166559 .6**
96 Fecha de presentación: **28.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2279877**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2011**

54 Título: **Material de registro termosensible**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.07.2012

73 Titular/es:
Mitsubishi HiTec Paper Europe GmbH
Niedernholz 23
33699 Bielefeld, DE

72 Inventor/es:
Becerra Siabato, Diana Valentina;
Schreiber, Annette y
Stork, Gerhard

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 385 179 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.

La presente invención se refiere a un material de registro termosensible con un sustrato sobre el cual se han depositado una capa de registro termosensible, que contiene sustancias cromógenas y receptores de calor, así como una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible. La presente invención de refiere igualmente a la utilización de un material de registro termosensible de la clase propuesta, como tique y en particular como tique de aparcamiento.

Materiales de registro termosensibles se conocen desde hace ya muchos años y gozan de un aprecio siempre creciente, lo que se debe atribuir, entre otras razones, a que su utilización, en particular como tiques para máquinas expendedoras de tiques, va unida a grandes ventajas. Puesto que en el procedimiento de registro termosensible los componentes cromógenos se encuentran en el propio material de registro, las impresoras térmicas, exentas de cartuchos de tóner y de colorantes, que en su función ya no necesitan ser controladas regularmente por nadie, se pueden instalar en gran número. Por esta razón, se ha impuesto esta tecnología innovadora especialmente en el tráfico público, en autobuses y ferrocarriles, así como en el tráfico aéreo, en las cajas de los estadios y museos, así como en los parquímetros automáticos abarcando toda su extensión. Y, sin embargo, en este campo de aplicación de los tiques de aparcamiento tan importante existen todavía numerosos problemas, que hasta el día de hoy no se han podido resolver en su totalidad de manera convincente.

Puesto que los tiques de aparcamiento, cuando – como con frecuencia está prescrito – se exponen detrás del parabrisas, pueden estar sometidos a la radiación directa del sol con temperaturas muy elevadas, se produce frecuentemente un fuerte agrisamiento del tique que llega a un ennegrecimiento de toda su superficie. Entonces, la escritura inducida por la impresión térmica ya no es reconocible y los tiques se inutilizan ya durante la duración de su validez. También perjudica la capacidad de lectura de la información impresa una mala estabilidad frente a grasas y suavizantes del material de registro termosensible utilizado para los tiques de aparcamiento, cuando precisamente los tiques de aparcamiento con mucha frecuencia entran en contacto con estas sustancias, porque con frecuencia se encuentra grasa adherida en dedos y manos de los usuarios y los suavizantes están contenidos en las envolturas en las que se introducen los tiques de aparcamiento durante su periodo de utilización. Este efecto se ve reforzado, cuando como sustrato se tenga que emplear una banda de papel con fibras recicladas, porque en el papelote utilizado para ello, muy frecuentemente están contenidas estas impurezas, en particular también suavizantes, que pueden tener influencia sobre la estabilidad de las termoescrituras formadas.

Otro problema es el riesgo de un bloqueo de los rollos de impresión después de un contacto con agua: cuando, por ejemplo, en tiempo de lluvia en los automáticos emisores de tiques se colocan rollos o también pilas en zigzag con los tiques de aparcamiento de material de registro termosensible aún a expender, puede ocurrir que estos rollos o, respectivamente, estas pilas en zigzag se mojen por las gotas de lluvia y esta humedad penetra en los rollos o, respectivamente, en las pilas en zigzag de los tiques. A causa de una posible adherencia por disolución de los componentes, en particular en las capas externas de los tiques de aparcamiento, puede ocurrir entonces que se lleguen a pegar las capas individuales dentro de un rollo o dentro de la pila en zigzag con los tiques de aparcamiento aun a expender, lo que lleva a un fallo total de la máquina expendedora de tiques de aparcamiento afectada. La producción de polvo constituye otro problema en la elaboración del material de impresión termosensible para formar pilas en zigzag. En particular, en el material de registro termosensible con capas protectoras que poseen una alta estabilidad frente al agua, éstas son con frecuencia muy frágiles y así puede ocurrir, que las capas protectoras se desprendan en los bordes de corte y de plegado. Las consecuencias son polvo y trastornos de la producción.

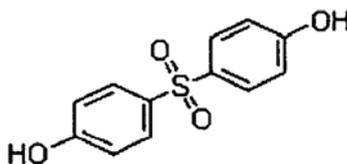
Para solucionar los problemas expuestos anteriormente en los dos párrafos [0003] y [0004] precedentes, se debe poner a disposición un material de registro termosensible, que por tanto solucione de manera convincente el problema del agrisamiento del fondo y que presente una buena estabilidad frente a aceites y suavizantes, pero que soporte también ensayos de doblado y plegado sin grandes limitaciones de la utilidad de los tiques, y que resuelva particularmente el problema de un bloqueo de los rollos de tiques después de un contacto con agua. Por esta razón se propone un material de registro termosensible con

- un sustrato,
- una capa de registro termosensible que contiene cromógenos y receptores de color,
- una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible, en la cual
- la capa de registro termosensible presenta
 - como receptor de color al menos 66 $\frac{2}{3}$ % en peso de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, referido a la proporción total de receptores de color en la capa de registro termosensible, y
 - como sensibilizante dimetil-tereftalato,

- la capa protectora, como aglomerante, al menos 60% en peso de alcohol polivinílico modificado con diacetona – referido a la proporción total de aglomerante en la capa protectora.

La 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona se denomina también frecuentemente 4,4'-sulfonildifenol y se conoce igualmente bajo el nombre comercial de 4,4 bisfenol S. La 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona presenta la fórmula química empírica $C_{12}H_{10}O_4S$ y se puede representar con la siguiente fórmula (1):

Fórmula 1



A partir de la patente europea EP-B-0 899 126 se conoce un material de registro termosensible del género expuesto, en el que por su parte, de forma reivindicativa, se propone como aglomerante caracterizante en la capa protectora alcohol polivinílico modificado con diacetona. Componente integral del conocido material de registro, que debe presentar una buena estabilidad frente a agua, aceite y suavizantes, es sin embargo, igualmente, la utilización de dihidrazida de ácido dicarboxílico como agente insolubilizante dentro de la capa de registro. Aunque a partir de la memoria publicada con anterioridad la 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona es conocida como uno de los 20 receptores de color citados nominalmente junto a otras nominaciones de grupos para receptores de color alternativos a utilizar en la capa de registro termosensible, se debe excluir totalmente la suposición de una combinación del alcohol polivinílico modificado con diacetona como aglomerante en la capa protectora, y la 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona como receptor de color en la capa de registro termosensible, puesto que los problemas a solucionar por su parte tales como una mejora de la estabilidad frente a calor, al plegamiento y a la flexión se mencionan de igual modo tan escasamente en la memoria publicada, como una utilización de dimetiltereftalato como sensibilizante en la capa de registro termosensible, para solucionar de forma duradera el problema de un agrisamiento demasiado fuerte del fondo de los tiques hasta llegar a un ennegrecimiento de toda su superficie.

Un material de registro termosensible del género expuesto es igualmente conocido a partir de la solicitud de patente europea EP-A-1 900 541, aquí, sin embargo, el contenido de la solicitud no va más allá del contenido de la solicitud de la EP-B-0 899 126 anteriormente comentada, con la única excepción de que el dimetiltereftalato como sensibilizante en la capa de registro termosensible se menciona sobre todo como una de las sustancias activas conocidas hasta el momento en lo referente a ello.

Por el contrario, a partir del documento JP 2008 030 275 A se conoce un material de registro termosensible no conforme al género expuesto, en el cual la capa de registro contiene 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona, mientras que, sin embargo, todas las demás características referentes a la presente invención no se mencionan.

La capa de registro termosensible del material de registro termosensible conforme a la invención, puede contener junto a la 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona otros receptores de color, seleccionados de la lista que comprende

- 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano - también conocido como bisfenol A,
- 4-[(4-(metiletoxi)fenil)sulfonil]-fenol – también conocido como D8,
- N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea – también conocido como Pergafast® 201.

En una forma de ejecución preferida, los receptores de color anteriores están incluidos en esta capa de registro termosensible, de forma individual o también combinados entre sí, hasta un máximo del 10% en peso - referido a la proporción total de receptores de color en la capa de registro termosensible -, el resto está formado por 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona. Finalmente, se considera como muy particularmente preferida una forma de ejecución en la cual la 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona es el único receptor de color en la capa de registro termosensible.

El material de registro termosensible presenta preferentemente como cromógeno en la capa de registro termosensible aquellos que se seleccionan de 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. Muy particularmente preferido es en este caso 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano – también conocido como ODB-2.

Es posible que la capa de registro termosensible presente más de un cromógeno, seleccionado en cada caso de los cromógenos listados en el párrafo anterior. Sin embargo, el material de registro conforme a la invención puede contener también, junto a estas sustancias indicadas como cromógenas, uno o varios de los siguientes compuestos

absorbentes en la zona del infrarrojo próximo: 3,6-bis(dimetilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-(dietilamino)-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilamino ftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-(dibutilamino)-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-(dibutilamino)-6-dietilamino-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dimetilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-dietilaminoftalida), 3-dietilamino)-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dietilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dietilaminoftalida), 3,6-bis-di-etilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-dietilaminoftalida), 3,6-bis-(dimetilamino)-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-di-etilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dietilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3,3-bis[2-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-metoxifenil)-etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida.

10 La capa de registro termosensible del material de registro termosensible propuesto contiene como sensibilizante conforme a la invención dimetiltereftalato para el incremento de la sensibilidad de respuesta térmica. En numerosos ensayos se puso de manifiesto que una relación referida a los % en peso dentro de la capa de registro de

- receptor de color_{total} : sensibilizante_{total} y especialmente
- 4,4'-dihidroxidifenilsulfona : dimetiltereftalato

15 se sitúa preferentemente en un intervalo de 1 : 0,5 hasta 1 : 2, y muy particularmente en un intervalo de 1 : 0,8 hasta 1 : 1,4.

Junto al dimetiltereftalato, la capa de registro puede contener también otros sensibilizantes con un punto de fusión idealmente de 60°C a 180°C, de modo particularmente preferido, con un punto de fusión de 80°C a 140°C. Este tipo de sensibilizantes son, por ejemplo: bencil-p-benciloxi-benzoato, metilolestearamida, amida del ácido esteárico, p-bencilbifenilo, 1,2-di(fenoxi)-etano, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, m-terfenilo, dibenciloxalato, bencilnaftiléter y difenilsulfona, siendo muy preferidos la metilolestearamida y, especialmente, la amida del ácido esteárico.

Aglomerantes adecuados para su incorporación en la capa de registro termosensible son, por ejemplo, los aglomerantes solubles en agua como almidón, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos modificados, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poliácridatos de sodio, copolímeros de acrilamida-acrilato, terpolímeros de acrilamida-acrilato-metacrilato, así como sales alcalinas de copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido de ácido maleico, pudiendo emplearse los aglomerantes solos o combinados entre sí; también los aglomerantes de látex insolubles en agua tales como los copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno y copolímeros de metilacrilato-butadieno se ofrecen como aglomerantes para su incorporación en la capa de registro termosensible. En el sentido de la presente invención los alcoholes polivinílicos, los copolímeros de etileno-alcohol vinílico o el alcohol polivinílico en combinación con copolímeros de etileno-alcohol vinílico se consideran como aglomerantes particularmente preferidos, los cuales, referidos al peso total de la capa de registro termosensible, se incorporan en la capa de registro termosensible en un intervalo de 10 a 20% en peso.

Para evitar la adherencia a un cabezal térmico y para evitar un demasiado desgaste del cabezal térmico, la masa de recubrimiento para la formación de la capa de registro termosensible puede contener, además, agentes de deslizamiento y de separación tales como sales metálicas de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de cinc, estearato de calcio, así como ceras tales como, por ejemplo, parafina, parafina oxidada, polietileno, óxido de polietileno, estearamidas y cera de castor. Otros componentes de la capa de registro son eventualmente, por ejemplo pigmentos, especialmente pigmentos inorgánicos tales como, por ejemplo, hidróxido u óxido de aluminio, sílice y carbonato de calcio, siendo preferido en este caso especialmente carbonato de calcio, el cual se debe incorporar preferentemente en la capa de registro en una cantidad de 0 a 28% en peso, referido al peso total de la capa de registro.

Como dispositivo de recubrimiento para depositar la capa de registro termosensible se ofrecen, por ejemplo, el mecanismo de extensión por rasqueta de rodillo, el mecanismo de extensión por cuchilla, el recubridor de cortina o cepillo de aire. De forma correspondiente a una forma de ejecución preferida, la masa de recubrimiento empleada para la formación de la capa de registro es acuosa. El subsiguiente secado de la masa de recubrimiento tiene lugar habitualmente por un procedimiento en el cual se aporta calor, como ocurre con un secador de suspensión de aire caliente o también con un secador de contacto. Se valora también una combinación de los procedimientos de secado expuestos. La masa referida a superficie de la capa de registro termosensible se sitúa preferentemente entre 2 y 6 g/m² y aún mejor entre 2,2 y 4,8 g/m².

En una primera forma de ejecución posible, la capa protectora del material de registro termosensible conforme a la invención presenta, junto al alcohol polivinílico modificado con diacetona, otros aglomerantes, especialmente mezclas de diferentes alcoholes polivinílicos modificados con grupos carboxilo o silanol. Éstos representan conforme a la invención como máximo 40% en peso, preferentemente como máximo 15% en peso – referido a la proporción total de aglomerantes en la capa protectora -. En una segunda forma de ejecución posible, la capa protectora del material de registro termosensible conforme a la invención presenta como aglomerante exclusivamente alcohol polivinílico modificado con diacetona. Especialmente, cuando el alcohol polivinílico modificado con diacetona es el único aglomerante en la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible, es particularmente preferido

que la proporción de aglomerante en la capa protectora se sitúe en un intervalo de 35 a 65% en peso, referido al peso total de la capa protectora.

5 Como coadyuvante de reticulación en la capa protectora se ofrecen especialmente aquellos que se seleccionan del grupo que comprende: ácido bórico, poliamina, resina epoxídica, dialdehído, oligómeros de formaldehído, resina de epíclorhidrina, dihidrazida del ácido adípico, dimetilurea, melaminaformaldehído. También son posibles mezclas de diversos coadyuvantes de reticulación.

Se prefiere que en el interior de la capa protectora la relación de los % en peso del aglomerante, especialmente del alcohol polivinílico modificado con diacetona, al coadyuvante de reticulación se sitúe en un intervalo de 20 : 1 hasta 5 : 1 y, de modo particularmente preferido, en un intervalo de 12 : 1 hasta 7 : 1.

10 Resultados particularmente buenos se consiguieron cuando la capa protectora contiene adicionalmente un pigmento inorgánico. En este caso, se recomienda particularmente que el pigmento inorgánico se seleccione del grupo que comprende dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, bentonita, carbonato de calcio, caolín o una mezcla de los pigmentos inorgánicos citados. En este caso, se debe ajustar especialmente una relación de pigmento y, aquí de modo muy particularmente preferido, de caolín a alcohol polivinílico modificado con diacetona en un intervalo de 1 : 1,5 hasta 1 : 1,45, refiriéndose aquí los valores de la relación a los correspondientes % en peso de pigmento y alcohol polivinílico en la capa protectora.

20 Como dispositivo de recubrimiento para la deposición de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible se ofrecen especialmente el mecanismo de extensión por rasqueta de rodillo, el mecanismo de extensión por cuchilla, el recubridor de cortina o cepillo de aire. La masa referida a superficie de la capa protectora se sitúa preferentemente entre 1,0 y 3,0 g/m² y aún mejor entre 1,6 y 2,3 g/m².

Como sustrato para el material de registro termosensible, aquí propuesto, son adecuados folios y papel, y aquí de modo muy particularmente preferido, un papel bruto estucado con encolado de masa, pero sin estar limitado a ello de ningún modo.

25 En una variante de ejecución muy particularmente preferida, el sustrato es una banda de papel con una proporción de fibras recicladas de al menos 70% en peso, referido a la proporción total de fibras en la banda de papel.

30 El material de registro conforme a la invención según esta variante de ejecución muy particularmente preferida, junto a la proporción de fibras recicladas de al menos 70% en peso puede presentar también celulosa reciente, preferentemente celulosa de eucalipto. En una forma de ejecución preferida la banda de papel presenta incluso una proporción de fibras recicladas de al menos 85% en peso, e incluso más del 98 % en peso hasta el 100% en peso, referido a la proporción total de fibras en la banda de papel.

35 La proporción de fibras recicladas se puede componer de una o de varias clases de papelote, de forma correspondiente a la norma europea EN 643 de diciembre 2001. En este caso, son adecuadas las clases de papelote que pertenecen a la clase IV, tipos superiores, conforme a la definición de CEPI. A ellas pertenecen especialmente: 2.03/2.04 - recortes blancos, poco o fuertemente impresos, principalmente de madera, 2.05 - papel de oficina, 2.07 - libros de celulosa, 2.09 - papel de copia exento de carbono, 2.10/2.11 - cartón recubierto de PE, 3.01/3.02/3.04 - recortes de papel de imprenta y de escritura, parcialmente exentos de madera, así como recortes de papel desgarrado con contenido de celulosa, 3.05/3.06 - papel blanco de escritura y de oficina, 3.14 - periódicos blancos, 5.06/5.07 - papel de celulosa resistente al desgaste en mojado, impresos y no impresos. La invención, según esta variante de ejecución muy particularmente preferida, no se limita sin embargo a las citadas clases de papelote. Es igualmente posible utilizar para las fibras recicladas de la banda de papel las clases de papelote pertenecientes a la clase I, mezcla de tipos, y de la clase III, periódicos y revistas, conforme a la definición de la CEPI. En este caso tiene una gran importancia, ya por motivos ópticos, la formación de una capa intermedia pigmentada posicionada entre la banda de papel y la capa de registro termosensible, sin que una capa intermedia de este tipo sea imprescindible de especificar técnicamente.

45 Las fibras recicladas utilizadas en el sentido de la presente invención, conforme a esta variante de ejecución muy particularmente preferida, se diferencian fundamentalmente según que la recogida del papelote haya tenido lugar antes o después de la utilización por el consumidor final, como material de recogida doméstico o como tipos de papelote de mayor valor. Según esto, tipos de papelotes de mayor valor son aquellos tipos de papelote que no llegaron a las manos de los consumidores finales, sino que, por ejemplo, fueron aportados directamente por editoriales y/o impresores a la recogida de papelote, mientras que el material de recogida doméstico es un papelote que llegó al menos una vez a las manos de consumidores finales. Particularmente preferidos para la presente invención son aquellas bandas de papel con fibras recicladas, en las cuales las fibras recicladas presentan un porcentaje lo mayor posible de fibras recicladas procedentes de tipos de papelote de mayor valor – expresado en números: una proporción de fibras recicladas de tipos de papelote de mayor valor de al menos 70% en peso, mejor de al menos 90% en peso y de modo muy particularmente preferidos del 100% en peso -, refiriéndose las cifras porcentuales anteriores (atro) a la proporción de material fibroso de las fibras recicladas en la banda de papel como sustrato.

Sólo con una proporción particularmente alta de tipos de papelote de mayor calidad se puede garantizar una calidad y composición prácticamente permanentes de las fibras recicladas, lo cual es de gran importancia como garantías de la imagen impresa y la estabilidad que se exigen de forma creciente en el mercado de los materiales de registro termosensibles.

5 Junto a la proporción de fibras, la banda de papel según esta variante de ejecución muy particularmente preferida presenta material de carga, considerándose aquí como particularmente adecuada una relación referida a % en peso de proporción de fibras : material de carga en un intervalo de 15 : 1 hasta 2 : 1, mejor aún de 10 : 1 hasta 3 : 1 y, de modo muy preferido, de 5 : 1 hasta 3 : 1. Como material de carga se tienen como preferidos carbonato de calcio, talco y caolín, cabe pensar en otros materiales de carga tales como óxido de aluminio y, aquí especialmente, boehmita, sin que se limite a los materiales de carga mencionados.

10 La banda de papel del material de registro termosensible conforme a la invención presenta preferentemente sobre el lado enfrentado a la capa de registro termosensible un valor $Cobb_{60} X$ con $15 \text{ g/m}^2 < X < 40 \text{ g/m}^2$, mejor un valor $Cobb_{60} X$ con $15 \text{ g/m}^2 < X < 35 \text{ g/m}^2$. Hacia abajo, el valor $Cobb_{60}$ está limitado en primera línea por consideraciones económicas y por limitaciones de manipulación en lo referente a tales bandas de papel. En el caso de valores $Cobb_{60}$ superiores a 40 g/m^2 se observa una penetración demasiado fuerte de los recubrimientos depositados en la banda de papel, lo que es contraproducente para el aspecto exterior del material de registro propuesto y significa especialmente pérdidas en lo referente a la densidad dinámica y estática de impresión de las imágenes de impresión a formar. Una penetración demasiado fuerte de los recubrimientos depositados en la banda de papel significa también que los recubrimientos hay que depositarlos en cantidades mayores, lo que hace que los tiques producidos a partir del material de registro propuesto resulten demasiado caros. En el caso de una limitación del valor $Cobb_{60}$ para la banda de papel en el lado enfrentado a la capa de registro termosensible, a un máximo de 35 g/m^2 se pudieron confeccionar pruebas particularmente convincentes en lo referente a la densidad dinámica y estática de impresión.

25 Los valores $Cobb_{60}$ indicados en esta descripción en el marco de la presente invención se obtuvieron según el procedimiento indicado en la norma DIN/EN 20535 o, respectivamente, en la ISO 535, con agua destilada a 20°C .

30 Entre la capa de registro termosensible y el sustrato del material de registro termosensible conforme a la invención, se ha dispuesto convenientemente una capa intermedia pigmentada. En este caso, esta capa intermedia pigmentada se considera como preferente, independientemente de que el sustrato sea una lámina, un papel bruto estucado o una banda de papel con una proporción de fibras recicladas de al menos 70% en peso según la variante de ejecución muy particularmente preferida y descrita con más detalle en los párrafos [0026] a [0030] anteriores.

35 Si en una forma de ejecución preferida la capa intermedia se ha depositado con dispositivos de recubrimiento igualadores como representan, por ejemplo, los mecanismos de extensión por rasqueta de rodillo, los mecanismos con cuchillas de extensión o con (rodillo)-rasqueta, la capa intermedia puede contribuir después positivamente para igualar la superficie del sustrato, por lo cual se reduce la cantidad de masa de recubrimiento que se ha de depositar necesariamente sobre la capa de registro termosensible. Para la masa referida a superficie de la capa intermedia se ha acreditado preferentemente un intervalo entre 5 y 20 g/m^2 y, aún mejor, entre 7 y 12 g/m^2 .

40 Si en la capa intermedia situada entre la capa de registro y el sustrato se incorporan pigmentos inorgánicos absorbentes de aceite, estos pigmentos pueden absorber los componentes de cera de la capa de registro termosensible, derretidos por acción del calor del cabezal térmico, durante la formación de la escritura, y favorecen con ello un funcionamiento aún más seguro y más rápido del registro inducido por calor, por lo que una forma de ejecución de este tipo se considera como preferida.

45 Es particularmente ventajoso si los pigmentos de la capa intermedia presentan una absorción de aceite de al menos $80 \text{ cm}^3/100\text{g}$ y, aún mejor, de $100 \text{ cm}^3/100\text{g}$, determinada por la norma japonesa JIS K 5101. El caolín calcinado se ha acreditado particularmente, debido a su gran reserva de absorción en los espacios huecos. Sin embargo, también los siguientes pigmentos inorgánicos son muy bien adecuados como componentes de la capa intermedia: óxido de silicio, bentonita, carbonato de calcio, así como óxido de aluminio y, aquí particularmente, boehmita. También se pueden tener en cuenta mezclas de varios pigmentos inorgánicos de diferente tipo.

50 En los ensayos se puso de manifiesto que también la incorporación de pigmentos orgánicos en la capa intermedia pigmentada podía ser muy ventajosa, lo que se fundamenta en que tales pigmentos orgánicos contribuyen en particular medida en la elevada capacidad de reflexión de calor de la capa intermedia. Los denominados pigmentos de espacios huecos, dispuestos en una capa intermedia de un material de registro termosensible, presentan en su interior aire, el cual representa un buen aislante térmico. La capa intermedia así optimizada como capa de reflexión térmica incrementa el comportamiento de respuesta de la capa de registro frente al calor, lo que incrementa claramente la capacidad de resolución del material de registro termosensible y especialmente la densidad dinámica de impresión, con lo cual aumenta al mismo tiempo la velocidad de impresión máxima de funcionamiento del material de registro conforme a la invención en la termoimpresora.

55 La relación cuantitativa entre pigmento orgánico e inorgánico es un compromiso de los efectos causados por los dos tipos de pigmento, el cual se resuelve ventajosamente si la mezcla de pigmentos consiste en 5 hasta 30% en peso

o, respectivamente mejor, en 8 hasta 20% en peso de pigmentos orgánicos, y de 95 hasta 70% en peso o, respectivamente mejor, en 92 hasta 80% en peso de pigmentos inorgánicos. Cabe pensar en mezclas de pigmentos de diferentes pigmentos orgánicos.

5 Junto a los pigmentos inorgánicos y eventualmente también los orgánicos, la capa intermedia pigmentada contiene al menos un aglomerante preferentemente en base de un polímeros sintético, proporcionando resultados particularmente buenos, por ejemplo el látex de estireno-butadieno. La utilización de un aglomerante sintético mezclado con al menos un polímero natural, como de modo particularmente preferido almidón, representa una forma de ejecución particularmente adecuada. Además, en el marco de los ensayos con pigmentos inorgánicos se puso de manifiesto que, con una relación de aglomerante a pigmento dentro de la capa intermedia pigmentada comprendida entre 3:7 y 1:9, referida en cada caso a % en peso, se presenta una forma de ejecución especialmente adecuada.

El material de registro termosensible aquí propuesto está previsto especialmente, en todas sus formas y variantes de ejecución preferidas, para su utilización como tique de aparcamiento, puesto que aquí se cumplen de forma particularmente positiva las exigencias demandadas al nuevo material de registro conforme a lo expuesto en los párrafos [0003] y [0005].

15 Los datos indicados en la descripción y en las reivindicaciones en cuanto a masa referida a superficie y a % en peso se refieren en cada caso al peso "atro", es decir a proporciones en peso absolutamente secas.

La invención se sigue explicando con ayuda de los ejemplos siguientes:

20 Para la formación de una primera banda de papel (A) como sustrato para un material de registro termosensible conforme a la invención, en una cuba de mezcladura se prepara una pulpa de papel a base de fibras con aglomerantes y agua, componiéndose las fibras en un 100% de tipos de papelote de la clase IV de alto valor conforme a la definición de CEPI, no extraído del material de recogida doméstico, especialmente aquí de los tipos de papelote 2.03/2.04 – recortes blancos, ligera o fuertemente impresos, sobre todo de madera, 2.05 – papeles de oficina, 2.07 – libros de celulosa, 2.09 papel de copia exento de carbón, 3.01/3.02/3.04 – recortes de papeles de escritura e impresos, parcialmente exentos de madera, así como recortes con contenido de celulosa de papel desgarrado, 3.05/3.06 papeles blancos de escritura y de oficina. Las tintas para impresión en la pulpa se separan mediante un proceso de destintado a través del procedimiento de flotación. A continuación, la pulpa se decolora, además, reductivamente mediante ácido formamidinsulfínico (FAS). Los demás componentes de la pulpa son finalmente cola de resina para el encolado de la masa con una cantidad de 0,6% en peso (atro), referido al peso total de la pulpa, así como opcionalmente otros aditivos habituales tales como, por ejemplo, pigmentos adicionales y/o blanqueadores ópticos. Finalizada la preparación de la pulpa, ésta se aporta a continuación a una máquina para papel de tamiz ancho, en la cual se elabora en forma de banda de papel con una masa referida a superficie de 69 g/m².

Después de un ligero calandrado de las cuatro bandas de papel (A) se determina el valor de Cobb₆₀ del lado frontal en 18,6 g/m², la relación de material fibroso_{total} : pigmento es en esta banda de papel (A) 4,98 : 1.

35 Para la formación de una segunda banda de papel (B) como sustrato para un material de registro termosensible igualmente conforme a la invención se prepara en una máquina de papel de tamiz largo una banda de papel de celulosas de madera dura y de madera de coníferas con una masa relativa a superficie de 58 g/m² bajo la adición de aditivos habituales en las cantidades habituales. Como aglomerante para la banda de papel (B) se utiliza carbonato de calcio molido y talco en una proporción en % peso del 8%, referido a la proporción total en peso de la banda de papel (B).

En el lado frontal se deposita sobre las dos bandas de papel (A, B) una capa intermedia pigmentada con una masa referida a superficie de 9 g/m² empleando un rodillo de rasqueta. En este caso, la masa extensible para la formación de la capa intermedia presenta:

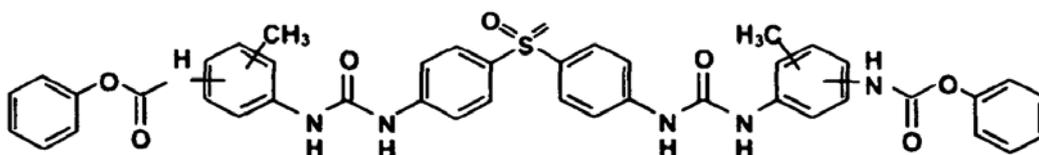
- 45
- o un pigmento mixto a base de pigmento con cuerpos huecos y caolín calcinado en una relación referida a % en peso de pigmento con cuerpos huecos:caolín calcinado de 1:4,
 - o látex de estireno-butadieno como aglomerante,
 - o almidón como coaglomerante
 - o y otros coadyuvantes.

50 Sobre esta capa intermedia pigmentada se deposita sobre cada una de las dos bandas de papel (A,B), mediante un dispositivo de extensión por rodillo con rasqueta como primer agregado de extensión de la máquina de extensión utilizada, una capa de registro termosensible con una masa referida a superficie de respectivamente 4,2 g/m². Las masas acuosas utilizadas para ello contienen los siguientes componentes según las recetas reflejadas en la Tabla 1:

- cromógeno: 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, que es: ODB-2;

- receptor de color 1: 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, que es: BPA;
- receptor de color 2: 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, que es 4,4 BPS;
- sensibilizante 1: bencilnaftiléter, que es: BNE;
- sensibilizante 2: dimetiltereftalato, que es: DMT;
- 5 - sensibilizante 3: amida del ácido esteárico, que es StSA;
- estabilizante: el compuesto de urea-uretano conforme a la siguiente fórmula (2), que es UU;

Fórmula (2)



- 10 - aglomerante 1: copolímero de etileno alcohol vinílico, que es: EVOH;
- aglomerante 2: alcohol polivinílico, que es PVA;
- pigmento: carbonato de calcio, que es CaCO₃.

Tabla 1:

	Masa extensible 1 (conforme a la invención)		Masa extensible 2 (comparativa)		Masa extensible 3 (comparativa)	
	Componente	% en peso	Componente	% en peso	Componente	% en peso
Cromógeno	ODB-2	12	ODB-2	10	ODB-2	9
Receptor de color 1					BPA	20
Receptor de color 2	4,4 BPS	27	4,4 BPS	23		
Estabilizante					UU	6,5
Estabilizante 1					BNE	20
Estabilizante 2	DMT	34				
Estabilizante 3			StSA	22		
Aglomerante 1	EVOH	15			EVOH	16
Aglomerante 2			PVA	12		
Pigmento			CaCO ₃	23	CaCO ₃	20
Coadyuvante	Agente de deslizam. (estearato de cinc, ceras, reticulantes)	12	Agente de deslizam. (estearato de cinc, ceras, reticulantes)	10	Agente de deslizam. (estearato de cinc, ceras, reticulantes)	8,5

Después del secado de la capa de registro termosensible se deposita, mediante un dispositivo de extensión por cepillos de aire como segundo agregado de extensión de la máquina de extensión utilizada en el mismo paso de la máquina de extensión en el cual ya se depositó la capa de registro termosensible, una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible con una masa referida a superficie de 1,9 g/m². Para ello se emplean dos masas acuosas extensibles según las recetas conforme a la siguiente Tabla 2:

5

Tabla 2:

Receta 1 (conforme a la invención)		Receta 2 (comparativa)	
Componente	% en peso (atro)	Componente	% en peso (atro)
Alcohol polivinílico modificado con diacetona	61,3	Copolímero de acrilato	66
Pigmento:caolín	16,6	Pigmento: hidróxido de aluminio	12
Hidorin Z-7-30	8,1	Hidorin-Z-7-30	8
Dihidrazida del ácido adípico	6,0	Poliamidamina-epiclorhidrina	5
Coadyuvantes: reguladores de pH, blanqueadores ópticos	8,0	Coadyuvantes: reguladores de pH, blanqueadores ópticos	9

Por tanto, las 2 bandas de muestra conformes a la invención se forman a partir de:

- 10 - ¹ Banda de papel A + capa intermedia pigmentada + capa de registro termosensible de masa extensible 1 + capa protectora conforme a receta 1;
- ³ Banda de papel B + capa intermedia pigmentada + capa de registro termosensible de masa extensible 1 + capa protectora conforme a receta 1;

Además, se forman 4 bandas de muestras comparativas a partir de:

- 15 - ² Banda de papel A + capa intermedia pigmentada + capa de registro termosensible de masa extensible 2 + capa protectora conforme a receta 1;
- ⁴ Banda de papel B + capa intermedia pigmentada + capa de registro termosensible de masa extensible 2 + capa protectora conforme a receta 1;
- ⁵ Banda de papel A + capa intermedia pigmentada + capa de registro termosensible de masa extensible 3 + capa protectora conforme a receta 2;
- 20 - ⁶ Banda de papel B + capa intermedia pigmentada + capa de registro termosensible de masa extensible 3 + capa protectora conforme a receta 2.

El total de las 6 bandas de muestra se examinan ahora con ayuda de los ejemplos que se recortan de las bandas de muestra.

25 Para comprender por medios de medida técnicos la estabilidad porcentual de un prueba de impresión térmica, se efectúan a partir de muestras o, respectivamente, de las muestras comparativas, pruebas de impresión térmica en respectivamente cuadros blancos/negros con un aparato de tipo Atlantek 400 de la sociedad Printrex (EE.UU), empleándose un cabezal térmico con 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 se mide primero en una prueba de impresión térmica, en tres sitios, la densidad de impresión de las superficies teñidas de negro con el densitómetro Gretag MacBeth TYPE D 19C NB/U (sociedad Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Suiza). A 30 continuación tiene lugar el correspondiente TRATAMIENTO de la muestra de impresión térmica.

Este TRATAMIENTO prevé en el caso de la estabilidad porcentual frente a aceite el sumergir la prueba de impresión térmica en un baño de aceite (aceite de germen de maíz de Mazola, Unilever Alemania GmbH, 20457 Hamburgo) a 35 23°C de temperatura del aceite durante 20 minutos. La impresión se seca a continuación por ligeros toques con papel secante y después se deja reposar a 23°C y 50% de humedad ambiental durante 4 horas.

En el caso de la estabilidad porcentual frente a grasa, el TRATAMIENTO prevé la extensión a saturación de manteca de cerdo (sociedad Laru, Bottrop) sobre la prueba de impresión térmica. La prueba de impresión térmica impregnada se deja reposar después durante 24 horas a 23°C y 50% de humedad ambiental.

40 Después del reposo, nuevamente tiene lugar la determinación de la densidad de impresión en tres sitios de las superficies teñidas de negro, con el densitómetro Gretag Macbeth TYPE D 19C NB/U. Los respectivos valores medios de las mediciones antes/después del TRATAMIENTO, es decir antes/después del baño de aceite o,

respectivamente, antes/después del tratamiento con manteca, se fotografían y el valor medio después del baño se refiere porcentualmente al valor medio antes del baño.

Para cada determinación individual de la estabilidad porcentual de una prueba de impresión térmica frente a suavizantes se adhiere primero sobre una prueba de impresión térmica, efectuada mediante el aparato de tipo Atlantek 400 de la sociedad Printrex (EE.UU.) un trozo de película TESA® -Grafik-Film 57331 de aproximadamente 10 cm de longitud. A continuación, se mide inmediatamente en tres sitios la densidad de impresión de las superficies teñidas de negro con el densitómetro Gretag MacBeth TYPE D 19C NB/U. La impresión se deja reposar después a 23°C y 50% de humedad ambiental durante 24 horas. Después de haber reposado, nuevamente tiene lugar la determinación de la densidad de impresión en tres sitios de las superficies teñidas de negro, con el densitómetro Gretag Macbeth TYPE D 19C NB/U. Los respectivos valores medios de las mediciones antes/después del reposo se fotografían y el valor medio después del reposo se refiere al valor medio antes del reposo.

Se obtienen los valores de medición reproducidos en la siguiente Tabla 3:

Tabla 3:

Muestra	1	3	2	4	5	6
Estabilidad frente a aceite (Mazola)	70%	75%	72%	86%	41%	57%
Estabilidad frente a manteca de cerdo	82%	91%	82%	99%	67%	86%
Estabilidad al suavizante (TESA®-Grafik-Film 57331)	69%	75%	72%	86%	43%	63%

Los valores de medición indican primeramente una superioridad de las muestras ¹ y ³ conformes a la invención en comparación con las muestras comparativas ⁵ y ⁶, en lo referente a estabildades de las pruebas de impresión térmicas formadas frente a aceite, manteca y suavizantes, mientras que las muestras comparativas ² y ⁴, las cuales presentan una capa de registro termosensible a base de la masa extensible 2, indican estabildades aún más acusadas que las muestras conformes a la invención ¹ y ³, las cuales presentan una capa de registro termosensible a base de masa untable 1. En las comparaciones de los valores de medición es importante tener cuidado que sólo se comparen entre sí valores de medición con respectivamente la misma banda de papel (A ó B), puesto que los valores de la estabilidad de los ejemplos en la banda de papel (A), debido a las impurezas en el papelote, son fundamentalmente peores que los de los ejemplos en la banda de papel (B).

Pero junto a los valores de la estabilidad también son de una importancia extraordinaria los exámenes referentes a la densidad de impresión estática, puesto que aquí se pueden simular conclusiones sobre un posible agrisamiento del fondo en el caso de la exposición de tiques de aparcamiento detrás de un parabrisas con directa incidencia solar y temperaturas muy elevadas, lo que precisamente refleja la misión en la que se fundamenta la invención: A este fin, se preparan ejemplos de las bandas de muestra ³, ⁴ y 0 con impresiones de prueba térmicas en forma de cuadros negros/blancos con un aparato tipo Atlantek 400 de la sociedad Printrex (EE.UU.), empleándose un cabezal térmico con una resolución de 300 dpi y temperaturas que se llevan sucesivamente a 60°C, 70°C, 80°C...120°C, 130°C y 140°C. La densidad de impresión de las superficies teñidas de negro se miden con el densitómetro Gretag MacBeth TYPE D 19C NB/U (sociedad Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Suiza), midiéndose para cada valor de medición las densidades de impresión en tres sitios, y calculándose a partir de los tres valores individuales la media aritmética. Para cada banda de muestra ³, ⁴ y ⁶ se obtiene respectivamente una curva de medición de forma correspondiente a la figura 1.

La figura 1 indica una clara superioridad de la muestra ³ conforme a la invención en comparación directa con las muestras comparativas ⁴ y ⁶ en lo referente a la densidad de impresión estática, para la cual en el presente caso es deseable una pendiente ascendente de las curvas a ser posible más allá de temperaturas superiores de 100°C. Relevante es tan solo el resultado de la muestra ³ conforme a la invención, la cual presenta una capa de registro termosensible a base de la masa untable 1, puesto que aquí solo se observa una reacción térmica digna de mención del material de registro termosensible conforme a la invención una vez superados 100°C. El resultado de la muestra comparativa ⁴ se ha de rechazar ya totalmente en el comercio, la cual presenta una capa de registro termosensible a base de la masa untable 2, puesto que aquí ya se produce un agrisamiento del fondo demasiado evidente a 95°C. Catastrófica es la muestra comparativa ⁶, puesto que aquí no se produce un agrisamiento del fondo, sino que un ennegrecimiento del fondo a partir de 95°C.

Para comprender por medios de ensayo técnicos la problemática del desprendimiento en el caso de ensayos de plegamiento y flexión, a partir de las bandas de muestra ¹, ², ³, ⁴, ⁵ y ⁶ se preparan respectivamente pruebas de impresión térmica en forma de respectivamente cuadros blancos/negros con un aparato de tipo Atlantek 400 de la sociedad Printrex (EE.UU.), empleándose un cabezal térmico con resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 16 mJ/mm². Las pruebas de impresión térmica se pliegan por la mitad en sentido longitudinal de manera que respectivamente la mitad izquierda y respectivamente la mitad derecha de una prueba de impresión térmica queden una sobre la otra. Bajo respectivamente la misma y permanente presión de prensado, con un rodillo de laboratorio se pasa por la prueba de impresión térmica a lo largo de la línea de plegamiento hasta que la prueba de impresión térmica esté unida por plegamiento de forma continua y con canto agudo. A continuación, ha de abrirse nuevamente la prueba de impresión térmica y pegar una tira de película TESA-Grafik 57331 sobre la línea interior de

plegamiento de la prueba de impresión térmica, inmediatamente se despega de nuevo y se pega sobre una hoja de papel blanco. El material frágil desprendido se muestra después como una tira negra más o menos intensa sobre la hoja de papel blanco.

5 Los resultados de los dos ejemplos de las bandas de muestra ⁵ y ⁶ presentan una tira negra ancha e intensa, lo que significa que la capa protectora se ha desprendido y que también se ha dañado la capa de registro situada debajo. Por el contrario, los ejemplos de las bandas de muestra ¹, ², ³ y ⁴ presentan una tira negra apenas visible: la capa protectora no se ha desprendido, lo cual también se debía conseguir conforme a la invención.

10 Para comprender por medios de ensayo técnicos el bloqueo del material de registro termosensible, después del contacto con agua se preparan respectivamente pruebas de impresión térmica en forma de respectivamente cuadros blancos/negros a partir de las bandas de muestra ¹, ², ³, ⁴, ⁵ y ⁶ con un aparato de tipo Atlantek 400 de la sociedad Printrex (EE.UU), empleándose un cabezal térmico con resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 16 mJ/mm². Las pruebas de impresión térmica se sumergen durante 10 segundos en agua templada a 23°C, después se colocan sobre una plancha de vidrio de tal manera que la capa protectora quede en contacto con la plancha de vidrio. A continuación, las pruebas de impresión térmica se dejan secar durante un día a 23°C y 50% de humedad del aire. A continuación, las pruebas de impresión térmica se desprenden por tracción de la plancha de vidrio.

15 Los resultados indican en los dos ejemplos de las bandas de muestra ⁵ y 0 una amplia adherencia de las pruebas de impresión térmica a la plancha de vidrio y al desprender las impresiones por tracción se destruyen prácticamente por completo. Una adherencia de este tipo equivale a un bloqueo indisoluble de enorme alcance de un rollo de tiques en un parquímetro automático. Por el contrario, los ejemplos de las bandas de muestra ¹, ², ³ y ⁴ se pueden desprender muy bien de la plancha de vidrio, sólo se producen adherencias aisladas, lo cual es tolerable en vista de estos parámetros de ensayo sumamente duros.

20 Con los resultados de los ensayos, anteriormente indicados, se pudo poner de manifiesto de forma convincente la superioridad de los materiales de registro termosensibles conformes a la invención y, especialmente, la total resolución de los problemas en los que se fundamenta

25

REIVINDICACIONES

1. Material de registro termosensible que comprende
 - un sustrato,
 - una capa de registro termosensible que contiene cromógenos y receptores de color,
- 5 - una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible, con las características de que
 - la capa de registro termosensible presenta
 - como receptor de color al menos 66⅔ % en peso de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona - referido a la proporción total de receptores de color en la capa de registro termosensible –
 - como sensibilizante, dimetiltereftalato,
- 10 - la capa protectora, como aglomerante, al menos 60% en peso de alcohol polivinílico modificado con diacetona – referido a la proporción total de aglomerante en la capa protectora.
2. Material de registro termosensible según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona es el único receptor de color en la capa de registro termosensible.
3. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** los cromógenos de la capa de registro termosensible se selecciona de 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. Muy particularmente preferido es en este caso 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino-fluorano.
- 15
- 20 4. Material de registro termosensible según la reivindicación 3, **caracterizado porque** una relación de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona : sensibilizante dentro de la capa de registro termosensible se sitúa en un intervalo de 1 : 0,50 hasta 1 :2, referido a % en peso.
5. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el aglomerante en la capa de registro termosensible es alcohol polivinílico, copolímeros de etileno-alcohol vinílico o una combinación de alcohol polivinílico y copolímeros de etileno-alcohol vinílico.
- 25
6. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico modificado con diacetona es el único aglomerante en la capa protectora
7. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la capa protectora contiene al menos un pigmento inorgánico, seleccionado del grupo que comprende: dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, bentonita, carbonato de calcio, caolín.
- 30
8. Material de registro termosensible según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación de pigmento inorgánico a alcohol polivinílico modificado con acetona se sitúa en un intervalo de 1 : 1,5 hasta 1 : 4,5, referido a los respectivos % en peso de pigmento y alcohol polivinílico en la capa protectora.
9. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** entre el sustrato y la capa de registro termosensible se forma una capa intermedia pigmentada.
- 35
10. Material de registro termosensible según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la capa intermedia pigmentada comprende pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos, elegidos los pigmentos inorgánicos de la lista que comprende caolín calcinado, óxido de silicio, bentonita, carbonato de calcio, así como óxido de aluminio y, aquí particularmente, boehmita.
- 40
11. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el sustrato es una banda de papel con una proporción de fibras recicladas de al menos 70%, referido a la proporción total de fibras en la banda de papel.
12. Material de registro termosensible según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la banda de papel presenta una proporción de fibras recicladas de al menos 98% en peso, referido a la proporción total de fibras en la banda de papel.
- 45
13. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 11 y 12, **caracterizado porque** las fibras recicladas de la banda de papel presentan una proporción de fibras recicladas de clases de papelote de alto valor de al menos 70% en peso.

14. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado porque** las fibras recicladas de la banda de papel presentan una proporción de fibras recicladas de clases de papelote de alto valor de al menos 100% en peso.

Figura 1:

Densidades impresas estadísticas
Modelo 3 de acuerdo con la invención y modelos comparativos 6 y 4

