

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 928**

51 Int. Cl.:  
**B41M 3/14** (2006.01)  
**B41M 5/44** (2006.01)  
**B41M 5/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09177679 .9**  
96 Fecha de presentación: **01.12.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2329955**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2011**

54 Título: **Material de registro termosensible con una característica de autenticidad**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.12.2012**

73 Titular/es:  
**mitsubishi hitec paper europe GmbH**  
**(100.0%)**  
**Niedernholz 23**  
**33699 Bielefeld, DE**

72 Inventor/es:  
**BEHRENS, ULF;**  
**STORK, GERHARD y**  
**EISERNITZ, SVENJA**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 391 928 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 con una característica de autenticidad

5 El invento se refiere a un material de registro termosensible con un sustrato de papel, que por la cara delantera lleva por lo menos una capa de registro termosensible, que a su vez contiene por lo menos un precursor de colorante y por lo menos un aceptor de color, los cuales reaccionan entre sí bajo la acción del calor formando un color. El propuesto material de registro termosensible lleva una característica de seguridad que demuestra la autenticidad, con cuya ayuda se pueden comprobar la solidez y la autenticidad del material de registro presente.

10 Los materiales de registro determinan la vida diaria en la sociedad y dentro de la vida profesional. Para el empleo de materiales de registro, cuya utilización autorizada ha de comprobarse generalmente mediante una marcación específica admitida para esta finalidad, ya se propusieron en el pasado diferentes soluciones de características de seguridad demostradoras de la autenticidad.

15 Unas demostraciones de la autenticidad para documentos en forma de investigaciones pasivas se hacen posible por ejemplo mediante marcas de agua. En este caso, como una marca de agua se entiende por lo general un dibujo en el papel, que es provocado por diferentes espesores del papel. Se establece diferencia entre marcas de agua sólidas (es decir estables), que se producen por expulsión (las denominadas marcas de agua al trasluz) o por enriquecimiento (las denominadas marcas de agua a la sombra) de la masa fibrosa por ejemplo mediante utilización de un cedazo escurridor (egoutteur) en la parte de tela de una máquina papelera, las denominadas marcas de agua de moletas semisólidas, que se producen por la estampación del papel todavía húmedo en la parte de prensa de una máquina papelera, y finalmente marcas de agua no sólidas, siendo producidas estas últimas o bien mediante la impresión del papel terminado de producir fuera de la máquina papelera con un barniz incoloro o por la estampación del papel terminado de producir fuera de la máquina papelera.

20 Unas propuestas para marcas de agua no sólidas se encuentran en el documento de patente europea EP 0 203 499 B1, que prevé una banda continua de papel, que es deformable por adición de sustancias apropiadas mediante calor, eventualmente también con simultáneo uso de presión, así como en el documento de solicitud de patente alemana DE 39 20 378 A1, de acuerdo con el cual se divulga la disposición de una marca de agua fuera de la máquina de papelera por sobreimpresión de un barniz. Las desventajas de estas propuestas residen en el hecho de que una imitación ilegítima de una tal marca de agua es más bien sencilla.

25 Como consecuencia de una propuesta del documento de patente alemana DE 690 01 677 T 2 se pone a disposición un soporte de impresión sintético con una pseudomarca de agua. Este soporte de impresión conocido comprende un sustrato a base de un material sintético, por lo menos una marca de autenticación o respectivamente de seguridad, que modifica la opacidad del soporte de impresión, la cual es aplicada mediante grabado, y por lo menos un revestimiento pigmentado imprimible que cubre a la marca. La marca estructurada de modo monocromo o policromo debe de ser apenas visible a la luz reflejada y por el contrario bien visible al trasluz. También para este soporte de impresión conocido es válida la desventaja fundamental de que la pseudomarca de agua puede ser falseada con relativa facilidad, lo cual no se puede impedir tampoco mediante revestimientos pigmentados sencillos que se han de aplicar sobre ella.

30 Fundamentalmente se conocen también materiales de registro termosensibles con unas características de seguridad que demuestran la autenticidad en forma de marcas de agua. Así el documento de solicitud de patente europea EP 0 844 097 A 1 divulga para un material de registro termosensible, como una primera característica de seguridad en forma de una marca de agua no sólida (estable), una imagen latente sobreimpresa en la cara trasera del material de registro, la cual se produce mediante una tinta de seguridad que contiene un reactivo fluorescente. Para la formación de una segunda característica de seguridad en forma de una imagen estanca al agua por la cara trasera del material de registro termosensible, la tinta de seguridad contiene un agente repelente del agua. El reactivo fluorescente utilizado como pigmento o colorante y la tinta de seguridad que contiene el agente repelente del agua se hallan contenido/as o respectivamente dispersado/as en un soporte acuoso, que aparte de estos componentes puede contener todavía un agente aglutinante.

35 Resulta desventajoso en el caso de esta propuesta, igual a como fundamentalmente en el caso de todas las propuestas, que apuntan en dirección a una utilización de una marca de agua no sólida, el falseamiento o respectivamente la imitación de ésta se puede realizar de una manera más bien sencilla. Precisamente cuando las características de seguridad deseadas o respectivamente que se han de formar deben resultar en medio del proceso de producción, resultan problemas adicionales de altos costos de inversión y a veces también de una pequeña flexibilidad.

Partiendo de la problemática descrita, el invento ve e su misión en el desarrollo de un material de registro termosensible que tiene una característica de seguridad que demuestra la autenticidad, que

- se puede producir a un precio barato
- hace posible una comprobación segura de la autenticidad,
- es flexible en la utilización,
- tiene una capa de registro que puede formar una imagen impresa establecida bajo la acción del calor.

5 Para la resolución del problema planteado por esta misión se propone un material de registro termosensible que tiene por o menos

- un substrato de papel,
- una capa de registro termosensible dispuesta en la cara delantera del substrato con por lo menos un precursor de colorante y por lo menos un aceptor de color, reaccionando el precursor de colorante y el aceptor de color bajo la acción del calor formando un color,
- una característica de seguridad que demuestra la autenticidad,

10

caracterizado

- porque la característica de seguridad que demuestra la autenticidad es una marcación aplicada por la cara trasera sobre el substrato de papel a base de una tintura con por lo menos un disolvente orgánico,

15

- y porque entre el substrato de papel y la capa de registro termosensible está dispuesto un revestimiento de barrera, apropiado para la protección de la capa de registro termosensible frente a una penetración de la tintura por la cara trasera en la capa de registro termosensible.

20

La aplicación de la tintura con el por lo menos un disolvente orgánico sobre el substrato que consiste en papel para la formación de la característica de autenticación, da lugar a una modificación de la opacidad o respectivamente de la transferencia del substrato de papel en los sitios mojados con la tintura, en comparación con los sitios no mojados del substrato. Si el material de registro termosensible aquí propuesto, tratado de esta manera, se mantiene frente a una fuente de luz, la modificación de la transparencia al trasluz se constituye con aristas nítidas como una imagen o un modelo fácil de reconocer. En tal caso también es posible que la tintura comprenda una mezcla de varios disolventes orgánicos. En una forma de realización asimismo reivindicada, en la tintura, junto con el por lo menos un disolvente orgánico, están contenidos otros componentes, tales como por ejemplo fibras y/o pigmentos fluorescentes.

25

30

Para la aplicación de la tintura que constituye la característica de autenticación se recomiendan por ejemplo procedimientos de impresión analógicos, tales como, por ejemplo, el procedimiento de flexografía y el de grabado. En una forma preferida de realización, la tintura es aplicada mediante procedimientos de impresión digitales. Si la aplicación de la tintura se efectúe por técnicas de impresión digitales, se recomienda, entre otros, como especialmente efectivo el procedimiento de impresión por chorros de tinta, lo cual es considerado como muy especialmente preferido puesto que se hace posible la formación de una característica individual de autenticación por cada pliego individual o respectivamente por cada tramo individual del material de registro termosensible aquí propuesto. Si el material de registro termosensible que aquí se propone se utiliza en forma de un tique y/o en particular en forma de un boleto de entrada, cada uno de los boletos de entrada individual puede ser provisto de una característica individual de autenticación. En el caso de un boleto de entrada, por ejemplo, para un partido de fútbol, los organizadores, el sitio de organización, la fecha de la organización, los equipos de fútbol que juegan uno contra otro, el sitio de venta y la fecha de venta del tique y posiblemente todavía una cifra de control constante como característica individual de autenticación, se pueden formar sobre el material de registro termosensible aquí propuesto. El falseamiento de una tal característica de autenticación es difícil y está absolutamente sin probabilidades con un control correspondiente en el sitio de organización. Con un material de registro termosensible propuesto para la resolución del problema, cuya característica de seguridad demostradora de la autenticidad es una marcación aplicada por la cara trasera sobre el substrato, constituida sobre la base de una tintura con por lo menos un disolvente orgánico, que es formada individualmente por cada tramo individual, se pone a disposición del público un material de tiques, que en forma de un boleto de entrada prácticamente ya no se puede falsear de una manera prometedora de éxito: la demostración del intento de falseamiento es inmediatamente posible mediante la identificación especialmente sencilla de la característica de seguridad individual.

35

40

45

50

Puesto que los disolventes orgánicos pueden dar lugar en la tintura o bien a una reacción de formación de color indeseada en la capa de registro o sino - dependiendo de otros componentes en la tintura - a una debilitación o extinción de la imagen gráfica que se ha de formar o ya formada en la capa de registro, es esencial para el invento

que la tintura aplicada por la cara trasera sobre el sustrato de papel sea mantenida alejada de una manera confiable y persistente de la capa de registro termosensible. Ésta es la misión del revestimiento de barrera. Para esta finalidad, el revestimiento de barrera comprende de manera preferible principalmente unos agentes aglutinantes, escogidos entre la lista que comprende:

- 5 - poli(alcoholes vinílicos) total o parcialmente saponificados, reticulados preferiblemente mediante bórax o ácido bórico,
- poli(alcoholes vinílicos) modificados con grupos carboxilo o silanol,
- copolímeros acrílicos formadores de películas,

pudiendo los agentes aglutinantes mencionados ser empleados a solas o combinados unos con otros.

- 10 En una primera variante de realización especialmente preferida de acuerdo con este párrafo y los [0014] hasta [0016] que siguen inmediatamente después, con la que se pudieron conseguir muy buenos resultados de los ensayos, el revestimiento de barrera tiene como agente aglutinante en por lo menos un 60 % en peso, de manera especialmente preferida en por lo menos un 85 % en peso de un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, estando referidos los valores del % en peso a la proporción total de agentes aglutinantes en el revestimiento de barrera.

15 El revestimiento de barrera, junto con el poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona puede contener otros agentes aglutinantes, en particular mezclas de diferentes poli(alcoholes vinílicos) total o parcialmente saponificados, de poli(alcoholes vinílicos) modificados con grupos carboxilo o silanol así como de polímeros acrílicos formadores de películas. Éstos constituyen entonces como máximo un 40 % en peso, de manera especialmente preferida solo como máximo un 15 % en peso, de nuevo referido a la proporción total de agentes aglutinantes en el revestimiento de barrera. En una segunda posible forma de realización dentro de esta primera variante de realización, el revestimiento de barrera del material de registro termosensible conforme al invento tiene como agente aglutinante exclusivamente un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona.

20 Como agente auxiliar de reticulación en el revestimiento de barrera de acuerdo con una primera variante de realización se recomiendan en particular los que se escogen entre el conjunto que comprende: ácido bórico, una poliamina, una resina epoxídica, un dialdehído, oligómeros de formaldehído, una resina de epíclorhidrina, dihidrazida de ácido adípico, dimetil-urea, y un compuesto de melamina y formaldehído. También son posibles unas mezclas de diferentes agentes auxiliares de reticulación.

25 Es preferido que dentro del revestimiento de barrera, la relación del % en peso del agente aglutinante, en particular del poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, al agente auxiliar de reticulación esté situada en un intervalo de 20 : 1 a 5 : 1 y de manera especialmente preferida en un intervalo de 12 : 1 a 7 : 1.

30 En una segunda variante de realización especialmente preferida, de acuerdo con este párrafo y el inmediatamente siguiente, con el que también se pueden conseguir asimismo muy buenos resultados de los ensayos, el revestimiento de barrera contiene un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH). En unos ensayos se mostró que incluso una exposición largamente persistente con más grandes cantidades de la tintura que contiene por lo menos un disolvente, que había sido aplicada por la cara trasera sobre el sustrato de papel, no es capaz de penetrar a través del revestimiento de barrera que contiene el copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH). Por consiguiente, el material de registro termosensible es mantenido alejado de manera confiable, por el revestimiento de barrera que contiene el copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), con respecto de la tintura que contiene por lo menos un disolvente.

35 En tal caso el revestimiento de barrera comprende de manera preferida en por lo menos un 90 % en peso, de manera muy especialmente preferida en por lo menos un 98 % en peso - en cada caso referido al peso total del revestimiento de barrera - el copolímero de etileno y alcohol vinílico. Otros componentes de este revestimiento de barrera son entonces por ejemplo agentes antiespumantes y/o agentes para la estabilización de la cortina de tinta en el caso de una posible aplicación de la masa de revestimiento mediante un dispositivo revestidor de cortina o respectivamente deslizando (en inglés slide).

40 El peso aplicado por unidad de superficie para el revestimiento de barrera, indiferentemente de cual sea la forma y la variante de realización, se encuentra preferiblemente en un intervalo de 0,9 a 5,0 g/m<sup>2</sup>, de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 1,5 a 3,5 g/m<sup>2</sup>. Como dispositivos extendedores (estucadores) especialmente apropiados para la aplicación de este revestimiento de barrera entran en consideración en particular dispositivos de aplicación sin contacto, tales como cepillos neumáticos así como dispositivos revestidores de cortina o respectivamente deslizando, sin estar limitados a ellos de ninguna manera.

La estructuración de la capa de registro termosensible está poco limitada. En este contexto los autores del invento reconocieron, con respecto a la misión establecida, que la capa de registro puede contener en principio fundamentalmente todos los precursores de colorantes conocidos, siendo posibles también combinaciones de varios precursores de colorantes.

- 5 En este caso el material de registro termosensible contiene como precursor de colorante en la capa de registro termosensible de manera preferida por lo menos una sustancia, que se escoge entre la lista que comprende: 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano. Se prefiere muy especialmente en este caso el 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano - también conocido como ODB-2 -.

El material de registro conforme al invento puede contener, sin embargo, junto a estas sustancias indicadas como precursores de colorantes, además también uno o varios de los siguientes compuestos que absorben en la región del infrarrojo próximo:

- 15 3,6-bis(dimetilamino)fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dietetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dietetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoreno-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dietetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dietetilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoreno-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida) y 3,3-bis[2-(4-dimetilamino-fenil)-2-(4-metoxifenil)-etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida.

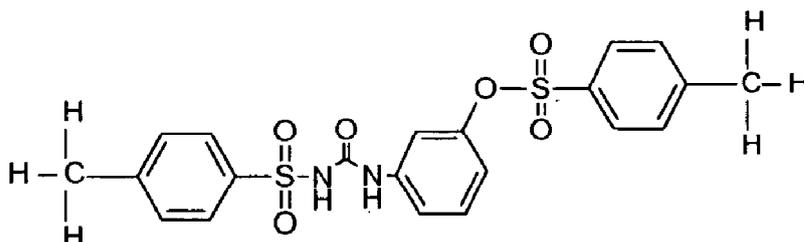
- 25 Por lo general, como posible aceptor de color es posible por lo menos una de las sustancias escogidas entre la lista que comprende

- 2,2 bis (4-hidroxifenil)-propano,
- 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonyl]fenol,
- 4,4'-dihidroxidifenilsulfona,
- N-(p-toluenosulfonyl)-N'-(3-p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea,
- 30 ■ 2,4'-dihidroxi-difenilsulfona,
- N-(2-hidroxifenil)-2-[(4-hidroxifenil)tio]acetamida,

sin estar limitado de ninguna manera a los anteriores aceptores de color.

- 35 En una primera forma de realización preferida de acuerdo con este párrafo y con los párrafos [0026] hasta [0029] inmediatamente siguientes, la capa de registro termosensible contiene como aceptor de color en por lo menos 33 1/3 % en peso, referido a la proporción total de aceptores de color en la capa de registro termosensible, la N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la siguiente fórmula (1), estando suprimidas con frecuencia en la bibliografía también las dos moléculas finales de CH<sub>3</sub>.

Fórmula (1)

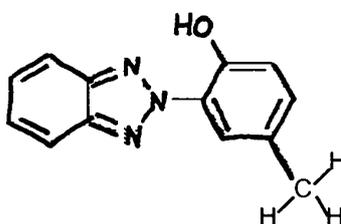


La N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la anterior fórmula (1) es conocida como Pergafast® 201 de la entidad CIBA Speciality Chemicals Inc.

5 Se considera como muy especialmente preferido dentro de esta primera forma de realización que la N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la anterior fórmula (1) sea el único aceptor de color. Referido al peso total de la capa de registro, entonces el aceptor de color constituye hasta un 32 % en peso pero de manera preferida una proporción situada en un intervalo de 18 a 30 % en peso y todavía mejor entre 20 y 28,5 % en peso de la capa de registro termosensible.

10 La capa de registro del material de registro termosensible conforme al invento, dentro de esta primera forma de realización puede contener también, para la elevación de la sensibilidad de respuesta térmica, de manera preferida también agentes sensibilizadores. Tales agentes sensibilizadores son, por una parte, las sustancias expuestas en el párrafo [0034]; sin embargo es especialmente preferido también dentro de esta primera forma de realización el 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol de acuerdo con la siguiente fórmula (2), estando suprimida con frecuencia en la bibliografía también aquí la molécula final de CH<sub>3</sub>.

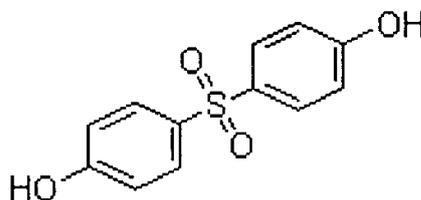
Fórmula (2)



15 El 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol de acuerdo con la fórmula (2), obtenible como Tinuvin® de la entidad CIBA Speciality Chemicals Inc., se puede emplear como el único agente sensibilizador o en combinación con los agentes sensibilizadores mencionados en el párrafo [0034] en la capa de registro del material de registro conforme al invento.

20 En una segunda forma de realización asimismo preferida de acuerdo con este párrafo y con los siguientes párrafos [0031] hasta [0033] y [0035] la capa de registro termosensible tiene como el aceptor de color en por lo menos un 66 2/3 % en peso - referido a la proporción total de aceptores de color en la capa de registro termosensible - la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona.

25 La 4,4'-dihidroxidifenilsulfona se designa frecuentemente también como 4,4'-sulfonildifenol y es conocida exactamente igual bajo la denominación comercial 4,4 bisfenol S. La 4,4'-dihidroxidifenilsulfona tienen la fórmula empírica química C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S y se puede representar como la siguiente fórmula (3)



La capa de registro termosensible del material de registro termosensible conforme al invento puede contener, junto a la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, otros aceptores de color escogidos entre la lista que comprende

30 2,2 bis(4-hidroxifenil)propano - conocido también como bisfenol A,  
 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]-fenol - también conocido como D<sub>8</sub> así como  
 Pergafast® 201.

De manera preferida los anteriores aceptores de color, individualmente o también combinados entre sí están incluidos como máximo en un 10 % en peso - referido a la proporción total de aceptores de color en la capa de registro termosensible - en esta capa de registro termosensible, el resto lo forma la 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona. Finalmente, se considera también como muy especialmente preferida una forma de realización en la que la 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona es el único aceptor de color en la capa de registro termosensible.

La capa de registro del material de registro termosensible conforme al invento, para la elevación de la sensibilidad de respuesta térmica, puede contener de manera preferida también agentes sensibilizadores con un punto de fusión que idealmente es de 60°C a 180°C, de manera especialmente preferida con un punto de fusión de 80°C a 140°C. Tales agentes sensibilizadores son, por ejemplo: p-benciloxi-benzoato de bencilo, metilol-estearamida, amida de ácido esteárico, p-bencil-bifenilo, 1,2-di(fenoxi)-etano, 1,2-di(m-metil-fenoxi)etano, m-terfenilo, oxalato de dibencilo, bencil-naftil-éter, tereftalato de dimetilo y difenil-sulfona, considerándose como muy preferidos los compuestos metilol-estearamida, y en particular amida de ácido esteárico y tereftalato de dimetilo.

En numerosos ensayos con respecto a la segunda forma de realización preferida, en lo concerniente a la capa de registro termosensible se mostró que una relación referida al % en peso dentro de la capa de registro de

aceptor de color<sub>total</sub> - sensibilizador<sub>total</sub> y en particular

4,4'-dihidroxi-difenilsulfona : un sensibilizador, escogido entre la lista que comprende metilol-estearamida, amida de ácido esteárico y tereftalato de dimetilo

está situada de manera preferida en un intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 2, y de manera muy especialmente preferida en un intervalo de 1 : 0,8 a 1 : 1,4.

Apropiados agentes aglutinantes para la inclusión en la capa de registro termosensible son, por ejemplo, agentes aglutinantes solubles en agua tales como un almidón, una hidroxietil-celulosa, una metil-celulosa, una carboximetil-celulosa, una gelatina, una caseína, poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, poli(acrilatos de sodio), copolímeros de acrilamida y acrilato, terpolímeros de acrilamida, acrilato y metacrilato así como sales de metales alcalinos de copolímeros de estireno y anhídrido de ácido maleico o un copolímero de etileno y anhídrido de ácido maleico, pudiéndose emplear los agentes aglutinantes a solas o en combinación, también agentes aglutinantes en forma 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 para la inclusión en la capa de registro termosensible. En el sentido del presente invento se consideran un poli(alcohol vinílico), unos copolímeros de etileno y alcohol vinílico o un poli(alcohol vinílico) en unión con copolímeros de etileno y alcohol vinílico como los agentes aglutinantes especialmente preferidos que en común, referido al peso total de la capa de registro, están incluidos en un intervalo de 10 a 20 % en peso en la capa de registro termosensible.

Con el fin de evitar la adhesión a una cabeza térmica y para la evitación de un desgaste excesivo de la cabeza térmica, la masa de revestimiento para la formación de la capa de registro termosensible - en general así como dentro de la primera forma de realización preferida al igual que también dentro de la segunda forma de realización preferida en lo concerniente a la capa de registro termosensible - puede contener además unos agentes de deslizamiento y de separación tales como sales metálicas de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de zinc, estearato de calcio, así como unas ceras, tales como por ejemplo una parafina, una parafina oxidada, un polietileno, un poli(óxido de etileno), estearamidas y cera de ricino. Otros componentes de la capa de registro son eventualmente por ejemplo unos pigmentos, de manera preferida unos pigmentos inorgánicos, tales como por ejemplo (hidr)óxido de aluminio, ácido silícico y carbonato de calcio, siendo considerado como preferido aquí en particular el carbonato de calcio, que debe de estar incluido en la capa de registro de manera preferida en una proporción de 0 a 28 % en peso, referida al peso total de la capa de registro.

Como dispositivo de revestimiento para la aplicación de la capa de registro termosensible - en general así como dentro de la primera forma de realización preferida así como también de la segunda forma de realización preferida en lo concerniente a la capa de registro termosensible - se recomiendan en particular un dispositivo extendedor de rasqueta rodante, un dispositivo extendedor de cuchillas, un dispositivo revestidor de cortina o un cepillo neumático. De modo correspondiente a una forma preferida de realización, la masa de revestimiento usada para la formación de la capa de registro es acuosa. La desecación subsiguiente de la masa de revestimiento se realiza usualmente mediante un procedimiento, en el que se aporta calor, tal como ocurre mediante aparatos secadores por suspensión en aire caliente o también aparatos secadores por contacto. Se ha acreditado también una combinación de los procedimientos de desecación expuestos. La masa referida a la unidad de superficie de la capa de registro termosensible está situada de manera preferida entre 2 y 6 g/m<sup>2</sup> y todavía mejor entre 2,2 y 4,8 g/m<sup>2</sup>.

En una forma de realización muy especialmente preferida, el material de registro termosensible conforme al invento tiene una capa intermedia que contiene pigmentos, la cual está dispuesta entre el revestimiento de barrera y la capa de registro termosensible.

5 Como pigmentos de la capa intermedia se recomiendan tanto pigmentos orgánicos con espacios huecos (cavidades) como también pigmentos inorgánicos, estos últimos escogidos preferiblemente entre el conjunto que comprende caolín tanto natural como también calcinado, óxidos de silicio y dentro de éstos especialmente bentonita, carbonato de calcio así como hidróxidos de aluminio y dentro de éstos especialmente boehmita. Tal capa intermedia puede por un lado prestar una contribución positiva a la igualación de la superficie que se ha de revestir, con lo que se reduce la cantidad de masa de estucado que se ha de aplicar necesariamente para la capa de registro termosensible. Por este motivo, para la aplicación de la capa intermedia que contiene pigmentos se recomiendan unos dispositivos extendedores (estucadores) igualadores tales como dispositivos extendedores de rodillos, dispositivos extendedores con cuchillas estucadoras y de rasqueta (rodante). Por otro lado, los pigmentos de esta capa intermedia pueden recoger los componentes cerosos licuados por acción del calor de la capa de registro termosensible al formar la imagen gráfica y favorecen de esta manera un modo de funcionamiento seguro y rápido del registro inducido térmicamente. La masa referida a la unidad de superficie de la capa intermedia que contiene pigmentos está situada de manera preferida entre 5 y 20 g/m<sup>2</sup> y todavía mejor entre 7 y 11 g/m<sup>2</sup>.

En el caso del material de registro termosensible conforme al invento, que tiene por lo menos un sustrato de papel y el revestimiento de barrera que se ha de prever en este orden de sucesión por la cara delantera del sustrato y la capa de registro termosensible, la capa de registro termosensible está protegida con respecto del sustrato mediante el revestimiento de barrera, que ha de constituir una protección perfecta y duradera frente a los disolventes orgánicos.

Si la tintura es aplicada con el por lo menos un disolvente orgánico para la formación de una marcación como característica de seguridad que demuestra la autenticidad tempranamente dentro de la producción del material de registro termosensible propuesto, sobre la cara trasera del sustrato, hay que tener en cuenta que en el caso de una producción y un subsiguiente almacenamiento en forma de rollo entran en contacto en cada caso una cara delantera y una cara trasera del material de registro en el rollo. Mediante la disposición de una capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible, la capa de registro termosensible puede ser protegida mediante tal capa protectora también hacia fuera o respectivamente en dirección al sustrato del siguiente estrato dentro de un rollo. Por este motivo se prefiere la formación de una capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible, habiéndose de estructurar ésta de tal manera que ella constituya una buena protección frente a disolventes orgánicos.

Junto a una capa protectora, que se produce exactamente igual que el revestimiento de barrera constituido sobre la base de un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) y que entonces de manera preferida contiene en por lo menos un 90 % en peso, de manera muy especialmente preferida en por lo menos un 98 % en peso - en cada caso referido al peso total de una tal capa protectora - el copolímero de etileno y alcohol vinílico, se pudieron conseguir también muy buenos resultados con una capa protectora, que como agente aglutinante contiene en por lo menos un 60 % en peso, de manera especialmente preferida en por lo menos un 85 % en peso, un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, estando referidos los dos valores acerca del % en peso a la proporción total de agentes aglutinantes en la capa protectora. Una capa protectora constituida de esta manera se considera como preferida en el sentido del presente invento.

40 La capa protectora del material de registro termosensible conforme al invento, junto al poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, puede contener en una primera forma de realización posible otros agentes aglutinantes, en particular mezclas de diferentes poli(alcoholes vinílicos) modificados con grupos carboxilo o silanol. Estos constituyen entonces como máximo un 40 % en peso, de manera especialmente preferida solamente como máximo un 15 % en peso, de nuevo referido a la proporción total de agentes aglutinantes en la capa protectora. En una posible segunda forma de realización, la capa protectora del material de registro termosensible conforme al invento contiene como agente aglutinante exclusivamente un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona. En particular cuando el poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona es el único agente aglutinante en la capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible, se considera como muy especialmente preferido que la proporción del agente aglutinante en la capa protectora esté situada en un intervalo de 35 a 65 % en peso, referida al peso total de la capa protectora.

Como agente auxiliar de reticulación en la capa protectora se recomiendan en particular los que se escogen entre el conjunto que comprende: ácido bórico, una poliamina, una resina epoxídica, un dialdehído, oligómeros de formaldehído, una resina de epiclorhidrina, dihidrazida de ácido adipico, dimetil-urea y compuestos de melamina y formaldehído. También son posibles mezclas de diferentes agentes auxiliares de reticulación.

55 Es preferido que dentro de la capa protectora la relación de los % en peso del agente aglutinante, en particular del poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, al agente auxiliar de reticulación esté situada en un intervalo de 20 : 1 a 5 : 1 y de manera especialmente preferida en un intervalo de 12 : 1 a 7 : 1.

Se consiguen unos resultados especialmente buenos cuando la capa protectora contiene adicionalmente un pigmento inorgánico. En este contexto se recomienda especialmente que el pigmento inorgánico esté escogido entre el conjunto que comprende dióxido de silicio, un hidróxido de aluminio, una bentonita, carbonato de calcio, caolín o una mezcla de los pigmentos inorgánicos mencionados. En este caso hay que ajustar en particular una relación del pigmento, de manera muy especialmente preferida del caolín, al poli(alcohol vinílico modificado con diacetona en un intervalo de 1 : 1,5 a 1 : 4,5, los valores de la relación se refieren en este caso a los respectivos % en peso del pigmento y del poli(alcohol vinílico) en la capa protectora.

Como dispositivo de revestimiento para la aplicación de la capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible se recomiendan en particular un dispositivo extendedor de rasqueta rodante, un dispositivo extendedor de cuchillas, un dispositivo revestidor de cortina o un cepillo neumático. La masa referida a la unidad de superficie de la capa protectora está situada de manera preferida entre 1,0 y 3,0 g/m<sup>2</sup> y todavía mejor entre 1,6 y 2,3 g/m<sup>2</sup>.

Correspondiendo a las exposiciones anteriores, se considera por lo tanto como especialmente preferido utilizar el material de registro termosensible que aquí se propone en todas sus formas y variantes de realización en forma de un tique, de manera muy especialmente preferida en forma de un boleto de entrada. En este caso se puede concebir que el material de registro termosensible de acuerdo con el presente documento tenga otras características de seguridad, tales como por ejemplo

fibras y/o pigmentos fluorescentes en el sustrato y/o por lo menos en uno de los revestimientos constituidos por el revestimiento de barrera, la capa intermedia que contiene pigmentos, la capa de registro termosensible y la capa protectora,

unas ftalidas sustituidas (por ejemplo: timolftaleína o fenolftaleína), de manera preferida en la capa protectora que en el caso de contacto con disolventes orgánicos muestran de manera limitada en el tiempo una reacción formadora de color,

sin estar limitado sin embargo de ninguna de las maneras a las características de seguridad mencionadas.

El invento ha de ser explicado con ayuda de los siguientes Ejemplos 1 hasta 3.

Con esta finalidad, en primer lugar se produce, en una máquina papelera de tela larga, como sustrato una banda continua de papel a base de materiales celulósicos de madera de frondosas y de coníferas, blanqueados y molidos, con una masa referida a la unidad de superficie de 130 g/m<sup>2</sup> mediando la adición de las sustancias aditivas usuales en las cantidades usuales. A partir de la banda continua de papel se cortan 3 rollos de muestra para el tratamiento ulterior.

Para la formación de los tres Ejemplos conformes al invento se preparan previamente tres diferentes masas de estucado para una carga por la cara delantera sobre el respectivo sustrato de los 3 rollos de muestra en cada caso con un revestimiento de barrera:

■ La masa de estucado BS1 (para el Ejemplo 1) contiene en un 99,5 % en peso un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), con mayor exactitud el Exceval HR 3010 (de Kuraray), otros componentes son en primer término agentes antiespumantes.

■ La masa de estucado BS2 (para el Ejemplo 2) contiene en un 99,5 % en peso un poli(alcohol vinílico) usual con mayor exactitud el Gohsenol NM 11 (de Nippon Gohsei), otros componentes son en primer término agentes antiespumantes.

■ La masa de estucado BS3 (para el Ejemplo 3) contiene en un 99,5 % en peso un poli(alcohol vinílico) silanizado, con mayor exactitud el R 1130 (de Kuraray), otros componentes son en primer término agentes antiespumantes.

Las masas de estucado para los Ejemplos 1 y 2 se diluyen con agua para la aplicación pretendida mediante un cepillo neumático hasta un contenido de materiales sólidos de 12 %, y la masa de estucado para el Ejemplo 3 se diluye hasta un contenido de materiales sólidos de 8,5 %. A continuación se determinan las respectivas viscosidades de las masas de estucado de acuerdo con Brookfield (husillo 3 / 100 rpm / 23 °C), resultan los siguientes valores de medición:

■ Masa de estucado BS1: 750

■ Masa de estucado BS2: 690

■ Masa de estucado BS3: 910.

Para la formación de los Ejemplos 1 hasta 3 se aplican las tres masas de estucado ahora por la cara delantera sobre el respectivo sustrato de los 3 rollos de muestra con una respectiva masa referida a la unidad de superficie de 2,8 g/m<sup>2</sup> (para los Ejemplos 1 y 2) o respectivamente de 2,0 g/m<sup>2</sup> (para el Ejemplo 3).

5 Sobre el revestimiento de barrera secado se aplica en cada caso en los 3 rollos de muestra dentro de una pasada a través de la máquina extendidora de cabezas múltiples que pasa a usarse

10 mediante un dispositivo extendedor de rasqueta rodante una capa intermedia de 8 g/m<sup>2</sup> que contiene principalmente un caolín calcinado y pigmentos orgánicos de espacios huecos como una mezcla de pigmentos, un látex de estireno y butadieno como un agente aglutinante y un almidón como un agente aglutinante concomitante, y a continuación

mediante una disposición extendidora de rasqueta rodante una capa de registro termosensible con una masa referida a la unidad de superficie de 4,2 g/m<sup>2</sup>.

La masa de estucado que pasa a emplearse para la capa de registro termosensible, contiene en lo esencial los siguientes componentes:

Precursor de colorante:	3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, esto es ODB-2;
Aceptor de color:	N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea, esto es Pergafast® 201;
Agente sensibilizador:	bencil-naftil-éter, esto es BNE;
Agente aglutinante:	un poli(alcohol vinílico),
Agente aglutinante concomitante:	un copolímero de acrilato;
Pigmento:	un carbonato de calcio

15 Sobre la capa de registro termosensible se aplica finalmente mediante un cepillo neumático en cada caso en los 3 rollos de muestra una capa protectora de 2,0 g/m<sup>2</sup>. Para ello pasa a emplearse una masa de estucado que en lo esencial contiene los siguientes componentes:

20 Agente aglutinante:	un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona: 61,3 % en peso (atro)
Agente reticulante:	dihidrazida de ácido adípico: 6,0 % en peso (atro)
Pigmento:	caolín: 16,6 % en peso (atro)
Agente de deslizamiento:	Hidorin Z-7-30; 8,1 % en peso (atro)
Agente auxiliar:	un agente regulador del pH, un aclarador óptico: 8,0 % en peso (atro).
	(atro = sobre una base seca)

25 Sobre las caras traseras del sustrato de los 3 rollos de muestra se aplica a continuación mediante una estampa una tintura con etanol como componente principal para la formación de una marcación como característica de seguridad que demuestra la autenticidad. La repercusión de la aplicación de la tintura sobre la capa de registro termosensible es evaluada visualmente.

30 La capa de registro termosensible del Ejemplo 1 conforme al invento no muestra generalmente ninguna reacción térmica, un revestimiento de barrera sobre la base de un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) es confirmado sobresalientemente en lo que se refiere a su calidad. En el caso del Ejemplo 2 se muestran, a la vista de la mojadura de la cara trasera más bien pequeña del sustrato de papel con etanol, unas ligeras reacciones térmicas. Este revestimiento de barrera es sin embargo todavía apropiado para desarrollar un suficiente efecto protector frente a disolventes orgánicos en dirección al sustrato, siempre y cuando que la cantidad y el tiempo de acción del disolvente se mantengan deliberadamente de muy pequeña magnitud. En el caso del Ejemplo 3 no se muestra, como en el Ejemplo 1 en general ninguna reacción térmica sobre la capa de registro termosensible: aquí, la cantidad más pequeña de masa de estucado aplicada con el poli(alcohol vinílico) silanizado es suficiente como para desarrollar un efecto protector suficiente frente a disolventes orgánicos en la dirección hacia el sustrato. También en este caso, la cantidad y el tiempo de acción del disolvente no deberían de ser demasiado grandes.

40 De esta manera se puede confirmar la capacidad funcional finalmente esperada por parte de los inventores del material de registro termosensible propuesto.

**REIVINDICACIONES**

1. Material de registro termosensible, que contiene por lo menos:

- un sustrato de papel,
- una capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato, con por lo menos un precursor de colorante y por lo menos un aceptor de color, reaccionando entre sí el precursor de colorante y el aceptor de color bajo la acción del calor formando un color,
- una característica de seguridad que demuestra la autenticidad

**caracterizado porque**

- porque la característica de seguridad que demuestra la autenticidad es una marcación aplicada por la cara trasera sobre el sustrato de papel a base de una tintura con por lo menos un disolvente orgánico,
- y porque entre el sustrato de papel y la capa de registro termosensible está dispuesto un revestimiento de barrera que es apropiado para la protección de la capa de registro termosensible contra una penetración por la cara trasera de la tintura en la capa de registro termosensible.

2. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la característica de seguridad demostradora de la autenticidad es aplicada individualmente por cada pliego individual.

3. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la tintura es aplicada mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta.

4. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** el revestimiento de barrera contiene como agente aglutinante en por lo menos un 60 % en peso - referido al peso total del revestimiento de barrera - un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona.

5. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el revestimiento de barrera contiene un agente auxiliar de reticulación, escogido entre el conjunto que comprende: ácido bórico, una poliamina, una resina epoxídica, un dialdehído, oligómeros de formaldehído, una resina de epiclohidrina, dihidrazida de ácido adípico, dimetil-urea y un compuesto de melamina y formaldehído.

6. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** el revestimiento de barrera contiene en por lo menos un 90 % en peso - referido al peso total del revestimiento de barrera - un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

7. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** el revestimiento de barrera contiene en por lo menos un 98 % en peso - referido al peso total del revestimiento de barrera - un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

8. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aceptor de color por lo menos una sustancia, escogida entre la lista que comprende:

- 2,2 bis (4-hidroxifenil)-propano,
- 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]fenol,
- 4,4'-dihidroxidifenilsulfona,
- N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea,
- 2,4'-dihidroxi-difenilsulfona,
- N-(2-hidroxifenil)-2-[(4-hidroxifenil)tio]acetamida,

9. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona es el único aceptor de color en la capa de registro termosensible.

10. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** la N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea es el único aceptor de color en la capa de registro termosensible.

11. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 10, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como precursor de colorante por lo menos una sustancia que se escoge entre la lista que comprende: 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-

ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano.

- 5 12. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** una relación referida a los % en peso dentro de la capa de registro, de la 4,4'-dihidroxi difenilsulfona : al agente sensibilizador, escogido entre la lista que comprende: metilol-estearamida, amida de ácido esteárico y tereftalato de dimetilo, está situada en el intervalo de 1 : 0,5 a 1 : 2.
- 10 13. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 12, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como agente aglutinante una sustancia, escogida entre la lista que comprende: un poli(alcohol vinílico), un copolímero de etileno y alcohol vinílico o una combinación de un poli(alcohol vinílico) y un copolímero de etileno y alcohol vinílico.
- 15 14. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 13, **caracterizado porque** el material de registro tiene además una capa intermedia que contiene pigmentos, que está dispuesta entre el revestimiento de barrera y la capa de registro termosensible.
- 15 15. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 14, **caracterizado porque** el material de registro contiene además una capa protectora.
- 20 16. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado porque** la capa protectora contiene como agente aglutinante en por lo menos un 60 % en peso - referido a la proporción total de agente aglutinante en la capa protectora - un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona.
- 20 17. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 15 hasta 16, **caracterizado porque** la capa protectora contiene un agente auxiliar de reticulación, escogido entre el conjunto que comprende: ácido bórico, una poliamina, una resina epoxídica, un dialdehído, oligómeros de formaldehído, una resina de epiclohidrina, dihidrazida de ácido adípico, dimetil-urea y compuestos de melamina y formaldehído.
- 25 18. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** la relación, referida al % en peso, del poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona al agente auxiliar de reticulación está situada en un intervalo de 20 : 1 a 5 : 1 y de manera especialmente preferida en un intervalo de 12 : 1 a 7 : 1.