

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 407**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09177678 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **08.06.2011 EP 2329959**

54 Título: **Material de registro termosensible con revestimiento de barrera**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.01.2013**

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 2 394 407 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 revestimiento de barrera

5 La invención se refiere a un material de registro termosensible con un sustrato, el cual porta en la cara delantera al menos una capa de registro termosensible la cual presenta, a su vez, al menos un precursor de colorante y al menos un aceptor de color, los cuales reaccionan entre sí bajo la acción del calor formando un color. Además, el material de registro termosensible presenta un revestimiento de barrera con contenido en copolímero de estireno y alcohol vínico (EVOH), dispuesto entre el sustrato y la capa de registro termosensible, revestimiento que está en  
10 condiciones de proteger a la capa de registro termosensible frente a una penetración por la cara trasera de productos químicos, los cuales pueden determinar reacciones de desensibilización y de color no controladas en la capa de registro termosensible.

15 Un material de registro termosensible de este tipo se conoce – sin las características limitantes en relación con la posición y estructura de la capa de barrera situada entre el sustrato y la capa de registro – por ejemplo del documento **EP 0 938 419 B1**. En este caso, el revestimiento aplicado por la cara trasera sobre el sustrato del material de registro conocido presenta una mezcla que contiene

- almidón
- un copolímero de acrilato que no comprende componentes de estireno ni acetato de vinilo, con  
20 una temperatura de formación de la película menor que 5°C y, preferiblemente, menor que 2°C
- así como un catalizador alcalino tal como, por ejemplo, carbonato de calcio.

El revestimiento de la cara trasera del material de registro termosensible conocido debe garantizar un buen efecto de bloqueo frente a las sustancias utilizadas en la impresión offset y flexografía, en particular disolventes orgánicos, así como frente a plastificantes, aceites y grasas.

25 Otro material de registro termosensible se conoce asimismo del documento **EP 2 033 802 A1**, según el cual el material de registro presenta un sustrato sobre el que en la cara delantera está aplicada una capa de registro termosensible revestida con una capa protectora y que en la cara trasera presenta un revestimiento de la cara trasera, comprendiendo el revestimiento de la cara trasera, junto a pigmentos y aglutinantes, un componente a  
30 base de poliuretano que actúa como reticulante.

Los dos materiales de registro termosensibles se han acreditado absolutamente en el mercado y resuelven de manera muy extraordinaria el problema de un revestimiento del lado trasero protector frente a plastificantes, aceites y grasas. Sin embargo, los dos documentos no proporcionan indicio alguno sobre la forma en que debe  
35 protegerse la capa de registro termosensible frente a productos químicos, los cuales pueden determinar una reacción formadora de color indeseada en la capa de registro o bien un debilitamiento o borrado de una imagen gráfica a formar o formada en la capa de registro y que – también en grandes cantidades – están contenidos en el sustrato y/o están aplicados sobre la cara trasera del sustrato. A la obtención de esta problemática le había precedido el análisis laborioso de numerosas producciones defectuosas que hicieron necesario colocar en el banco  
40 de pruebas, en el caso de la formulación del planteamiento del problema, también a los procedimientos básicos habituales para la producción de materiales de registro termosensibles.

En el caso de un planteamiento de este tipo, la densidad de las capas frente a disolventes orgánicos juega un papel particularmente destacado. Después de numerosos ensayos previos, los autores de la invención hubieron de  
45 reconocer, además, que muchas de las recetas conocidas o evidentes para la configuración de un revestimiento protector conducen muy a menudo, durante la manipulación dentro de la producción, a dificultades de tratamiento por particularidades reológicas de las masas de revestimiento autorreticulantes por norma general. Estas dificultades de tratamiento conducen, en particular, a defectos en el revestimiento mediante componentes de la masa de estucado demasiado viscosos y a un atascamiento de avance lento en las tuberías hacia los grupos de  
50 revestimiento.

Una estructura de un material de registro termosensible que va en la dirección de la solución anunciada se puede deducir, sin embargo, del documento **US 5.084.529 A**, la cual prevé la embutición de un capa de registro termosensible entre dos capas que están constituidas a base de poli(alcohol vinílico) o a base de copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH). Aun cuando el objetivo de esta propuesta conocida estriba en proporcionar un  
55 material de registro termosensible con una extraordinaria solidez a la luz, mientras que en el documento no se mencionan otros efectos de esta propuesta conocida, se le otorga a esta propuesta una importancia particular como estado más próximo de la técnica.

Técnicamente equiparables, se han de mencionar en este punto asimismo las divulgaciones del documento **US 6.150.067 A**, mientras que las divulgaciones del documento **US 5.641.724 A** – que concierne a un compuesto de registro termosensible reversible – sólo han de considerarse en este punto como estado alejado de la técnica.

5 Para resolver las misiones convenidas se propone ahora un material de registro termosensible que presenta al menos:

- un sustrato,
- 10 - 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,
- un revestimiento de barrera dispuesto entre el sustrato y la capa de registro termosensible, con contenido en copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), apropiado para la protección de la capa de registro termosensible frente a una penetración de productos químicos que determinan reacciones de desensibilización y de color incontroladas en la capa de registro termosensible,
- 15 - además, una capa intermedia con contenido en pigmentos, la cual está dispuesta entre un revestimiento de barrera y la capa de registro termosensible, caracterizado porque
- la capa de registro termosensible está cubierta por una capa protectora la cual presenta como agente aglutinante en por lo menos un 60% en peso – referido a la porción total de agente aglutinante en la capa protectora – de poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona.
- 20

Precisamente un material de registro termosensible con la disposición de acuerdo con la invención de

- 25 - sustrato
- y
- revestimiento de barrera
- capa de intermedia con contenido en pigmentos,
- capa de registro termosensible,
- 30 - y capa protectora

al menos necesarios, a prever en esta secuencia sobre la cara delantera del sustrato, es capaz de resolver de manera particularmente convincente el problema planteado, proteger a la capa de registro termosensible de manera duradera frente a productos químicos que pueden determinar una reacción formadora de color indeseada en la capa de registro o bien un debilitamiento o borrado de una imagen gráfica a configurar o configurada en la capa de registro y que, de manera decisiva, también están contenidos en grandes cantidades en el sustrato y/o están aplicados sobre la cara trasera del sustrato. En el caso de los productos químicos precedentemente mencionados se piensa, en primer término, en plastificantes y, de manera muy particularmente preferida, en disolventes orgánicos, sin estar limitados a estos.

40 En el caso de la disposición conforme a la invención de sustrato y de revestimiento de barrera, capa intermedia con contenido en pigmentos, capa de registro termosensible y capa protectora, al menos necesarios a prever en esta secuencia sobre la cara delantera del sustrato, la capa de registro termosensible hacia el sustrato está protegida mediante el revestimiento de barrera que contiene el copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) que representa una protección perfecta – muy esencialmente – duradera de disolventes orgánicos. Incluso una exposición prolongada de disolventes orgánicos procedentes del sustrato es capaz de mantener al revestimiento de barrera con contenido en copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) distanciado de la capa de registro termosensible.

50 Dado que el material de registro termosensible de acuerdo con la invención es producido en forma de rollo y, a continuación, es almacenado, entran en contacto en cada caso la cara delantera y la 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 está protegida también hacia el exterior o bien hacia el sustrato de la siguiente capa dentro de un rollo mediante la capa protectora, la cual se ha de configurar asimismo de manera que represente una buena protección frente a disolventes orgánicos.

55 En diferentes ensayos, se manifestó una superioridad particularmente convincente de un revestimiento de barrera a base de un copolímero de etileno y alcohol vinílico. Por una parte, comparado con un revestimiento a base de

poli(alcohol vinílico) habitual, un revestimiento a base de copolímero de etileno y alcohol vinílico constituye un efecto de barrera esencialmente mejorado frente a disolventes orgánicos. Si, por el contrario, por otra parte se ha de configurar un revestimiento de barrera, por ejemplo a base de poli(alcohol vinílico) silanizado de elevado peso molecular, las muy grandes dificultades de tratamiento de este poli(alcohol vinílico) silanizado juegan un papel decisivo, entre otros, como consecuencia de su elevada viscosidad:

- si se elige una fuerte dilución acuosa del poli(alcohol vinílico) de elevado peso molecular dentro de la masa de estucado para la configuración del revestimiento de barrera, su elaboración es posible, pero no se proporciona una protección satisfactoria de la capa de registro termosensible hacia el sustrato: en el caso de una exposición con disolventes orgánicos se producen reacciones de desensibilización y de color incontrolables en la capa de registro termosensible.
- En el caso de una reducción de la dilución acuosa, la masa de estucado para la configuración del revestimiento de barrera se vuelve cada vez más líquida y viscosa: amenazan defectos de revestimiento, en donde luego se producen de nuevo en el caso de una exposición con disolventes orgánicos reacciones de desensibilización y de color incontrolables en la capa de registro termosensible y/o un atascamiento de avance progresivo en las tuberías hacia el grupo de revestimiento para la configuración del revestimiento de barrera.

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 deslizante.

El peso aplicado por unidad de superficie para el revestimiento de barrera 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 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 deslizante, sin estar limitados a ellos de ninguna manera.

De manera correspondiente a las explicaciones anteriores en los párrafos que anteceden, la configuración de una capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible es de importancia integral para la presente invención.

Se manifestó una superioridad fundamentada por resultados muy buenos de una capa protectora que presenta como agente aglutinante al menos 60% en peso, de manera particularmente preferida al menos 85% en peso de poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, refiriéndose los dos valores al % en peso a la porción total de aglutinante en la capa protectora. Una capa protectora constituida de este modo se considera como preferida en el sentido de la presente invención.

La capa protectora preferida de este modo del material de registro termosensible de acuerdo con la invención puede presentar, junto al poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, en una primera forma de realización posible, otros agentes aglutinantes, en particular mezclas de diferentes poli(alcoholes vinílicos) modificados con grupos carboxilo o silanol. Éstos constituyen entonces como máximo el 40% en peso, de manera particularmente preferida sólo como máximo el 15% en peso, referido de nuevo a la porción total de agente aglutinante en la capa protectora. En una segunda forma de realización posible, la capa protectora del material de registro termosensible de acuerdo con la invención presenta en calidad de agentes aglutinantes exclusivamente 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 particularmente preferido que la porción de agente aglutinante en la capa protectora se encuentre en un intervalo de 35 a 65% en peso, referido al peso total de la capa protectora.

En calidad de agentes auxiliares de la reticulación en la capa protectora se ofrecen, en particular, aquellos que se eligen del grupo que comprende: ácido bórico, poliamina, resina epoxídica, dialdehído, oligómeros de formaldehído, resina de epiclorhidrina, dihidrazida del ácido adípico, dimetilurea, melanina-formaldehído. También son posibles mezclas de diferentes agentes auxiliares de reticulación.

Se prefiere que dentro de la capa protectora, la relación del % en peso del agente aglutinante, en particular del

poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona al agente auxiliar de reticulación se encuentre en un intervalo de 20:1 a 5:1 y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de 12:1 a 7:1.

5 Se obtuvieron resultados particularmente buenos cuando la capa protectora contiene adicionalmente un pigmento inorgánico. En tal caso, es aconsejable que el pigmento inorgánico se elija del grupo que comprende dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, bentonita, carbonato de calcio, caolín o una mezcla a base de los pigmentos inorgánicos mencionados. En tal caso, se ha de ajustar en particular una relación de pigmento y, en este caso, de manera muy particularmente preferida de caolín al poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona en un intervalo de 1:1,5 a 1:4,5, los valores de la relación referidos en tal caso a los % en peso respectivos de pigmento y  
10 poli(alcohol vinílico) en la capa protectora.

Como dispositivo de revestimiento para la aplicación de 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 superficie de la capa protectora oscila  
15 preferiblemente 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>.

La ejecución de la capa de registro termosensible está menos limitada. Aquí, los autores de la invención reconocieron, con relación al problema planteado, que la capa de registro puede contener, en principio, fundamentalmente todos los precursores colorantes conocidos, siendo posibles también combinaciones de varios  
20 precursores colorantes.

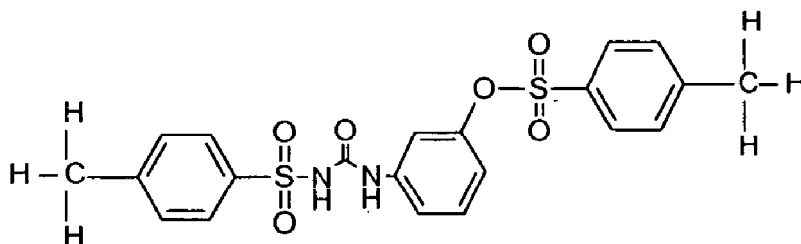
En general, como posible aceptor de color es en particular posible al menos una de las sustancias elegidas de la lista que comprende:

- 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,
- 2,4'-dihidroxi-difenilsulfona,
- N-(2-hidroxifenil)-2-[(4-hidroxifenil)tio]acetamida,

30 sin estar limitados de modo alguno a los aceptores de color anteriores.

En una forma de realización particularmente preferida conforme a este párrafo así como los siguientes párrafos, la capa de registro termosensible presenta como aceptor de color, al menos en un 33⅓ % en peso, referido a la porción total de aceptores de color en la capa de registro termosensible, N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea conforme a la siguiente fórmula (1), suprimiéndose también a menudo en la bibliografía las dos moléculas extremas CH<sub>3</sub>.

Fórmula (1)

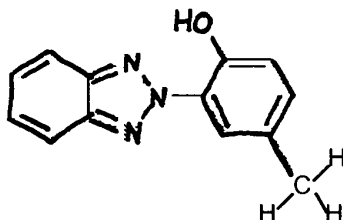


40 La N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la anterior fórmula (1) es conocida como Pergafast® 201 de la entidad CIBA Speciality Chemicals Inc.

Se considera como muy especialmente preferido dentro de esta primera forma de realización que la N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea de acuerdo con la 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  
45 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.

La capa de registro del material de registro termosensible conforme a la invención, 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 más adelante en esta memoria; 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)

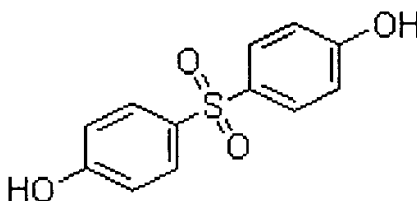


El 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol de acuerdo con la fórmula (2), obtenible como Tinuvin® de la entidad CIBA Speciality Chemicals Inc., se puede emplear como el único agente sensibilizador o en combinación con los agentes sensibilizadores mencionados más adelante en esta memoria en la capa de registro del material de registro conforme a la invención.

En una segunda forma de realización, asimismo preferida de acuerdo con este párrafo y con los siguientes párrafos la capa de registro termosensible tiene como el aceptor de color en por lo menos un 66⅔ % en peso - referido a la proporción total de aceptores de color en la capa de registro termosensible - la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona.

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 presenta 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):

Fórmula (3)



La capa de registro termosensible del material de registro termosensible conforme a la invención puede contener, dentro de esta segunda forma de realización, junto a la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, otros aceptores de color escogidos entre la lista que comprende

- 2,2 bis(4-hidroxifenil)-propano - conocido también como bisfenol A,
- 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]-fenol - también conocido como D8 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'-dihidroxidifenilsulfona.

Finalmente, se considera también como muy especialmente preferida una forma de realización en la que la 4,4'-dihidroxdifenilsulfona es el único aceptor de color en la capa de registro termosensible.

5 El material de registro termosensible presenta como precursor de colorante en la capa de registro termosensible preferiblemente al menos una sustancia escogida 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, también conocido como ODB-2.

10 Es posible que la capa de registro termosensible presente más de un precursor de colorante, en cada caso elegido de los precursores de colorantes listados en el párrafo anterior. El material de registro conforme a la invención 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 el intervalo infrarrojo cercano:

15 3,6-bis(dimetilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-dietilamino-6-metilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dietilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dimetilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3-dibutilamino-6-dietilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3,3-bis[2-(4-dimetilamino-fenil)-2-(4-metoxifenil)-etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida.

25 La capa de registro del material de registro termosensible conforme a la invención, 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.

30 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'-dihidroxdifenilsulfona : sensibilizador, escogido entre la lista que comprende metilol-estearamida, amida de ácido esteárico y tereftalato de dimetilo

35 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.

40 Apropriados agentes aglutinantes para la inclusión en la capa de registro termosensible son, por ejemplo, agentes aglutinantes solubles en agua tales como almidón, hidroxietil-celulosa, metil-celulosa, carboximetil-celulosa, gelatina, 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 poli(alcohol vinílico), copolímeros de etileno y alcohol vinílico o 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 ceras, tales como por ejemplo parafina, parafina oxidada, polietileno, poli(óxido de etileno), estearamidas y cera de ricino. Otros componentes de la capa de registro son eventualmente, por ejemplo, pigmentos, de manera preferida 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>.

Conforme a la invención, el material de registro termosensible conforme a la invención tiene una capa intermedia que contiene pigmentos, la cual está dispuesta entre el revestimiento de barrera y la capa de registro termosensible.

Como pigmentos de la capa intermedia se recomiendan tanto pigmentos orgánicos con espacios huecos como también pigmentos inorgánicos, estos últimos escogidos preferiblemente entre el grupo que comprende caolín tanto natural como también calcinado, óxido de silicio y dentro de éste especialmente bentonita, carbonato de calcio así como hidróxido de aluminio y dentro de éste 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 pintura 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 igualadores tales como, por ejemplo, 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>.

Aun cuando no está el papel limitado como sustrato, el papel es el sustrato que se ha consagrado en el mercado, también en relación con la buena compatibilidad con el medio ambiente debido a la buena capacidad de reciclaje, y es el preferido en el sentido de la invención. Sin embargo, también es posible en virtud de la disposición del revestimiento de barrera entre el sustrato y la capa de registro termosensible utilizar sustratos que, en virtud de sus sustancias constitutivas y de su influencia negativa sobre la capa de registro termosensible fuesen más bien prohibidas, tales como, por ejemplo, láminas o papeles revestidos con láminas, en los que las respectivas láminas contienen cantidades mayores de plastificantes, o también papeles procedentes de fibras recicladas de calidades bajísimas.

La extraordinaria estabilidad del material de registro termosensible propuesto frente a disolventes orgánicos posibilita la configuración de una característica de autenticación totalmente nueva en forma de una marca de agua no sólida. En este sentido y en el marco de una variante de realización muy preferida, el material de registro termosensible propuesto presenta en la cara trasera un revestimiento aplicado sobre el sustrato en forma de al menos una marca o en forma de un modelo a base de una tintura, comprendiendo la tintura al menos un disolvente orgánico. También es posible, que la tintura comprenda una mezcla a base de varios disolventes



orgánicos. En una forma de realización preferida, en la tintura están también contenidos otros componentes tales como, por ejemplo, fibras fluorescentes y/o pigmentos.

5 La aplicación de la tintura con el por lo menos un disolvente orgánico sobre el sustrato 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 sustrato en los sitios mojados con la tintura, en comparación con los sitios no mojados del sustrato. 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.

10 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 muy preferida de realización, la tintura es aplicada mediante procedimientos de impresión digitales. Si la aplicación de la tintura se efectúa por técnicas de impresión digitales, lo cual es considerado como muy especialmente preferido y que se da, entre otros, en procesos de impresión por chorro de tinta, se hace posible la formación de una característica individual de autenticación 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 individuales 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.

25 Correspondiendo a las exposiciones anteriores, se considera por lo tanto como especialmente preferido utilizar el material de registro termosensible que aquí se propone en forma de un tique, de manera muy especialmente preferida en forma de un boleto de entrada.

El invento ha de ser explicado con ayuda del siguiente Ejemplo 1 conforme a la invención, así como de los dos Ejemplos Comparativos 2 y 3.

30 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.

35 Para la formación del Ejemplo conforme a la invención y de los dos Ejemplos Comparativos 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:

■ 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 Exceval HR 3010 (Kuraray), otros componentes de la masa de estucado BS1 son en primer término agentes antiespumantes.

40 ■ Masa de estucado BS2(para el Ejemplo Comparativo2) contiene en un 99,5 % en peso poli(alcohol vinílico) usual, con mayor exactitud Gohsenol NM 11 (Nippon Gohsei), otros componentes son en primer término agentes antiespumantes.

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

Las tres masas de estucado se diluyen con agua para la aplicación pretendida mediante un cepillo neumático hasta un contenido de materiales sólidos de 12 %. 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: 2780 (formación de fracciones, no es posible un estucado limpio).

5 Para la formación del Ejemplo 1 conforme a la invención, así como de los dos Ejemplos Comparativos 2 y 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  $2,8 \text{ g/m}^2$ .

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  $8 \text{ g/m}^2$  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
- 15 - mediante una disposición extendidora de rasqueta rodante una capa de registro termosensible con una masa referida a la unidad de superficie de  $4,2 \text{ g/m}^2$ .

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:	poli(alcohol vinílico),
Agente aglutinante concomitante:	Copolímero de acrilato;
Pigmento:	carbonato de calcio

20 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  $2,0 \text{ g/m}^2$ . Para ello pasa a emplearse una masa de estucado que en lo esencial contiene los siguientes componentes:

Agente aglutinante:	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:	agente regulador del pH, aclarador óptico: 8,0 % en peso (atro).

30 En el caso de los 3 rollos de muestra se ha de investigar acto seguido el efecto de bloqueo deseado de la capa de barrera con respecto a disolventes orgánicos. Para este fin, sobre la respectiva cara trasera de tiras de muestra de los 3 rollos de muestra se aplica, de manera correspondiente al Ejemplo 1 conforme a la invención así como de los dos Ejemplos Comparativos 2 y 3, con una pipeta 0,5 ml de etanol. Después de un tiempo de acción respectivo de 10 minutos, el etanol ha sido absorbido por completo. La repercusión de la aplicación del disolvente sobre la capa de registro termosensible es evaluada visualmente.

35 La capa de registro termosensible del Ejemplo 1 conforme a la invención no muestra ninguna reacción térmica, la presente invención es confirmada sobresalientemente en lo que se refiere a su calidad. En el caso del Ejemplo Comparativo 2 se muestra una intensa reacción térmica, este revestimiento de barrera no es en absoluto adecuado para desplegar un suficiente efecto protector frente a disolventes orgánicos en dirección al sustrato a lo largo de un tiempo de acción prolongado. En el caso del Ejemplo Comparativo 3 resultan puntos individuales de la reacción de

color sobre la capa de registro termosensible: por debajo de estos puntos de color el revestimiento de barrera de la masa de estucado BS3 presenta grietas y puntos defectuosos como consecuencia de la viscosidad demasiado elevada del poli(alcohol vinílico) silanizado. También en este caso, el efecto de barrera no es convincente frente a disolventes orgánicos, dado que se producen puntos defectuosos.

- 5 De esta manera se puede confirmar la superioridad finalmente esperada por parte de los autores de la invención del material de registro termosensible propuesto.

**REIVINDICACIONES**

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

- un sustrato,
- 5 - 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,
- un revestimiento de barrera dispuesto entre el sustrato y la capa de registro termosensible, con contenido en copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), apropiada para la protección de la capa de registro termosensible frente a una penetración de productos químicos que determinan reacciones de desensibilización y de color incontroladas en la capa de registro termosensible,
- 10 - además, una capa intermedia con contenido en pigmentos, la cual está dispuesta entre un revestimiento de barrera y la capa de registro termosensible, caracterizado porque

15 ■ la capa de registro termosensible está cubierta por una capa protectora la cual presenta como agente aglutinante en por lo menos un 60% en peso – referido a la porción total de agente aglutinante en la capa protectora – de poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona.

20 2. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento de barrera contiene en por lo menos un 90 % en peso - referido al peso total del revestimiento de barrera – al copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

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

25 4. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la capa protectora presenta como agente aglutinante exclusivamente poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona.

5. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la capa protectora contiene un agente auxiliar de reticulación, escogido entre el grupo que comprende: ácido bórico, poliamina, resina epoxídica, dialdehído, oligómeros de formaldehído, resina de epiclorhidrina, dihidrazida de ácido adípico, dimetil-urea y un compuesto de melamina y formaldehído.

30 6. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la relación referida al % en peso del poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona al agente auxiliar de reticulación se encuentra en un intervalo de 20 : 1 hasta 5 : 1 y, de manera particularmente preferida, en un intervalo de 12 : 1 hasta 7 : 1.

35 7. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la capa protectora contiene un pigmento inorgánico, preferiblemente escogido de la lista que comprende: dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, bentonita, carbonato de calcio, caolín o una mezcla de los pigmentos inorgánicos mencionados.

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

- 40 ■ 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,
- 45 ■ N-(2-hidroxifenil)-2-[(4-hidroxifenil)tio]acetamida.

9. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la capa de registro termosensible presenta 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona como único aceptor de color.
10. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la capa de registro termosensible presenta N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea como único aceptor de color.
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.
12. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la capa de registro termosensible presenta al menos un sensibilizador escogido entre la lista que comprende metilol-estearamida, amida de ácido esteárico y tereftalato de dimetilo.
13. 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.
14. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizado porque la capa de registro termosensible contiene como agente aglutinante una sustancia, escogida entre la lista que comprende: poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno y alcohol vinílico o una combinación de poli(alcohol vinílico) y copolímero de etileno y alcohol vinílico.
15. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 14, caracterizado porque el material de registro presenta una característica de autenticación, estando la característica de autenticación configurada como aplicación en la parte trasera de al menos una tintura que comprende un disolvente orgánico sobre el sustrato.