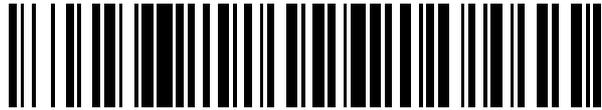


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 162**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11157084 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2487044**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible**

30 Prioridad:

**11.02.2011 EP 11154121**

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

**18.02.2014**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH  
(100.0%)  
Niedernholz 23  
33699 Bielefeld, DE**

72 Inventor/es:

**STORK, GERHARD, DR.;  
MARX, MATTHIAS y  
JAHNS, FALK**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 443 162 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un material de registro termosensible

- 5
- con un sustrato en forma de banda que presenta una cara delantera y una cara posterior situada enfrente de la cara delantera,
  - con una capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato, la cual contiene sustancias cromógenas y receptores de color,
  - con una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible,
  - y con al menos un recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato.

10 Un procedimiento de este tipo se conoce, por ejemplo del documento EP 1 684 989 B1, el cual se caracteriza especialmente porque durante una pasada por la máquina la capa de registro termosensible se aplica por extensión y se imprime la al menos única capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible. Decisivo en el documento citado es lo que atañe a la combinación de los procedimientos de impresión y extensión para la preparación de un material de registro termosensible, tal como se debe practicar en una máquina de extensión o  
15 incluso en una máquina de papel. Lamentablemente, del citado documento no se pueden extraer propuestas de mayor alcance para la formación de la capa de registro termosensible y para la formación de la capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible.

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

30 Puesto que los tiques de aparcamiento, cuando – como con frecuencia está prescrito – se exponen detrás del parabrisas, pueden estar sometidos a la radiación directa del sol con temperaturas muy elevadas, se produce una y otra vez un fuerte agrisamiento de los tiques termosensibles que llega a un ennegrecimiento de toda su superficie. Entonces, la imagen escrita inducida por la impresora térmica ya no es reconocible y los tiques se inutilizan aún durante la duración de su validez. También perjudica la capacidad de lectura de la información impresa una mala  
35 estabilidad frente a grasas y suavizantes del material de registro termosensible utilizado para los tiques de aparcamiento, cuando precisamente los tiques de aparcamiento con mucha frecuencia entran en contacto con estas sustancias, porque con frecuencia se encuentra grasa adherida en dedos y manos de los usuarios y los suavizantes están contenidos en envolturas en las que se introducen los tiques de aparcamiento durante su periodo de utilización.

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

55 El documento EP-A1-2 112 000 describe un material de registro termosensible. Este material de registro contiene (a) una capa protectora de acrilato reticulada por UV, (b) una capa de registro termosensible que contiene un componente de isocianato, un iminocomponente y un sistema de leucocolorantes a base de un precursor de colorante y un receptor de colorante, (c) un soporte y (d) una capa posterior.

Los problemas mencionados de un fuerte agrisamiento de fondo como consecuencia directa de la irradiación solar o el bloqueo y la adherencia como consecuencia de la acción de la humedad son más acusados en el caso de los tiques de multa, como los que se aprisionan detrás de los limpiaparabrisas en el caso de automóviles mal aparcados, puesto que están aún más expuestos a las inclemencias del tiempo.

- 5 Se plantea por lo tanto el problema en cuanto a retomar los conocimientos conocidos a partir del documento EP 1 684 989 B1 y optimizarlos o, respectivamente también, modificarlos de tal manera a preparar un material de registro termosensible previsto para una utilización exenta de fallos como tique de aparcamiento y de multa, dentro de un procedimiento de alto valor cualitativo, pero que garantice costes de fabricación aún asumibles.

10 La solución de esta misión plena de exigencias se obtiene mediante un procedimiento para la producción de un material de registro termosensible

- con un sustrato en forma de banda que presenta una cara delantera y una cara posterior situada enfrente de la cara delantera,
- con una capa de registro termosensible depositada sobre la cara delantera del sustrato, la cual contiene sustancias cromógenas y receptores de color,
- 15 ○ con una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible,
- con al menos un recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato.

comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

- producción de una primera composición de recubrimiento, comprendiendo al menos esta primera composición de recubrimiento:
  - 20 - como receptor de color al menos 80% en peso de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, referido a la proporción total de receptores de color en la primera composición de recubrimiento,
  - al menos un sensibilizante, seleccionado de la lista que comprende amida del ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y dimetiltereftalato,
- 25 ▪ producción de una segunda composición de recubrimiento, comprendiendo al menos esta segunda composición de recubrimiento:
  - de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos,
  - de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores, y
  - de 0,5 a 20% en peso de cera,

sumándose los datos de % en peso de 65,5 hasta 100% en peso de la segunda composición de recubrimiento
- 30 ▪ producción de una tercera composición de recubrimiento, comprendiendo al menos esta tercera composición de recubrimiento:
  - de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos,
  - de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores, y

sumándose los datos de % en peso de 65,5 hasta 100% en peso de la segunda composición de recubrimiento,
- 35 ▪ formación de un sustrato en forma de banda, que presenta una cara delantera y una cara posterior situada enfrente de la capa delantera,
- deposición de la primera composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato,
- secado de la primera composición de recubrimiento,
- 40 ▪ deposición de la segunda composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible,
- reticulación de la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible mediante radiación rica en energía,
- 45 ▪ deposición de la tercera composición de recubrimiento preparada, para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato,

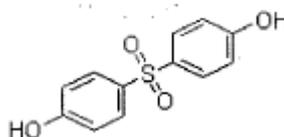
- reticulación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato mediante radiación rica en energía,
- confección del material de registro termosensible, que en este caso presenta al menos:
  - el sustrato en forma de banda,
  - 5 - la capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato, formada por la primera composición de recubrimiento,
  - la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible, formada por la segunda composición de recubrimiento,
  - 10 - el al menos único recubrimiento posterior dispuesto sobre la cara posterior del sustrato, formado por la tercera composición de recubrimiento.

En el procedimiento propuesto conforme al párrafo precedente la secuencia de las etapas del procedimiento es posible conforme a la secuencia allí expuesta o en una secuencia modificada. Adicionalmente, pueden estar incluidas o, respectivamente, se pueden incluir más etapas de procedimiento en diferentes posiciones.

15 El procedimiento propuesto prevé en primer lugar la preparación de una primera composición de recubrimiento, para lo cual se ofrecen en medida especial el empleo de básculas de compartimentos para el aporte y la dosificación exactas de componentes a granel y componentes líquidos.

20 La primera composición de recubrimiento prevista para la formación de la capa de registro termosensible comprende como receptor de color al menos 80% - referido a la proporción total de receptores de color en la primera composición de recubrimiento - de 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona. La 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona se denomina también frecuentemente 4,4'-sulfonildifenol y se conoce igualmente bajo la referencia comercial de 4,4-bisfenol S. La 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona presenta la fórmula química empírica C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S y se puede representar como la siguiente fórmula (1):

Fórmula 1:



25 El empleo de 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona como receptor de color se conoce por ejemplo del documento EP 2 279 877 A1, el cual también da a conocer la combinación de 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona con un sensibilizante tal como, por ejemplo, metilolestearamida, amida del ácido esteárico y dimetiltereftalato. Sin embargo, del documento no se pueden extraer lamentablemente sugerencias algunas sobre un procedimiento, en el cual se deposite una capa protectora o siquiera un recubrimiento sobre la cara posterior, respectivamente a base de (meta)acrilato, y se reticule a continuación.

Dentro de la presente invención, la primera composición de recubrimiento puede presentar junto a 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona otros receptores de color, seleccionados de la lista que comprende:

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

40 En una forma de ejecución preferida, los receptores de color anteriores, combinados individualmente o también entre sí hasta un máximo del 5,5% en peso, de modo particularmente muy preferido hasta un máximo 4,25% - referido a la proporción total de receptores de color en la primera composición de recubrimiento - están incluidos en esta primera composición de recubrimiento, el resto está formado por 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona. Finalmente, se considera como muy particularmente preferida una forma de ejecución, en la cual la 4,4'-dihidroxicidifenilsulfona es el único receptor de color en la primera composición de recubrimiento.

El material de registro termosensible presenta preferentemente como cromógenos en la primera composición de recubrimiento aquellos que se seleccionan de la lista que comprende:

3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano. Muy particularmente preferido es en este caso 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano – también conocido como ODB-2.

Es posible que la primera composición de recubrimiento presente más de un cromógeno, en cada caso seleccionado de los cromógenos listados en el párrafo anterior.

El procedimiento conforme a la invención para la preparación de un material de registro termosensible, dentro de la primera composición de recubrimiento puede contener, junto con o alternativamente a las sustancias citadas en el párrafo anterior como cromógenos, uno o varios de los compuestos siguientes, absorbentes en la zona del infrarrojo próximo:

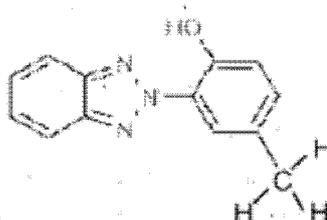
3,6-bis(dimetilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-(dietilamino)-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dietilamino)-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-(dibutilamino)-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3-(dibutilamino)-6-dietilamino-fluoren-9-espiro-3'-(6'-dimetilaminoftalida), 3,6-bis(dimetilamino)fluoren-9-espiro-3'-(6'-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-di-etilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3-dietilamino-6-dimetilaminofluoren-9-espiro-3'-(6'-dibutilaminoftalida), 3,3-bis[2-(4-dimetilaminofenil)-2-(4-metoxifenil)-etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida.

La primera composición de recubrimiento contiene al menos un sensibilizante para aumentar la sensibilidad de respuesta térmica, seleccionado de la lista que comprende amida del ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y dimetiltereftalato, los cuales de forma correspondiente a una primera ejecución preferida se emplean solos, lo que significa no en combinación con los otros tres sensibilizantes citados de la lista precedente. De forma correspondiente a una segunda ejecución igualmente preferida, en la primera composición de recubrimiento se incorporan al menos dos sensibilizantes, seleccionados de la lista que comprende amida del ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y dimetiltereftalato. De los cuatro sensibilizantes citados se consideran como muy particularmente preferidos la dimetilsulfona por una parte y el dimetiltereftalato por otra.

Los sensibilizantes anteriormente citados se pueden emplear en la primera composición de recubrimiento en cada caso eventualmente en combinación con los siguientes productos: metilolestearamida, bencil-p-benciloxi-benzoato, p-bencilbifenilo, 1,2-di(fenoxi)-etano, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, m-terfenilo, dibenciloxalato, bencilnaftiléter y difenilsulfona.

El 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol se puede obtener como Tinuvin® de la sociedad CIBA Speciality Chemicals Inc. y se puede representar conforme a la siguiente fórmula (2):

Fórmula 2:



En numerosos ensayos se puso de manifiesto que una relación referida a los % en peso dentro de la primera composición de recubrimiento

receptor de color<sub>total</sub> : sensibilizante<sub>total</sub> y especialmente

4,4'-dihidroxi-difenilsulfona : sensibilizante<sub>total</sub> y especialmente 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona : sensibilizante, seleccionado de la lista que comprende amida del ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y dimetiltereftalato, se sitúa preferentemente en un intervalo de 1 : 0,5 hasta 1 : 2 y, de modo muy particularmente preferido, en un intervalo de 1 : 0,8 hasta 1 : 1,4.

Aglomerantes adecuados para su incorporación en la primera composición de recubrimiento son, por ejemplo, los aglomerantes solubles en agua tales como almidón, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos modificados, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poliacrilatos de sodio, copolímeros de acrilamida-acrilato, terpolímeros de acrilamida-acrilato-metacrilato, así como

5 sales alcalinas de copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido de ácido maleico, pudiendo emplearse los aglomerantes solos o combinados entre si; también los aglomerantes de látex insolubles en agua tales como los copolímeros de estireno-butadieno, los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno y los copolímeros de metil-acrilato-butadieno se ofrecen como aglomerantes para su incorporación en la primera composición de recubrimiento. En el sentido de la presente invención los alcoholes polivinílicos, los copolímeros de etileno-alcohol vinílico o el alcohol polivinílico en combinación con copolímeros de etileno-alcohol vinílico se consideran como aglomerantes particularmente preferidos, los cuales conjuntamente, referidos al peso total de la primera composición de recubrimiento, se incorporan en la primera composición de recubrimiento en un intervalo de 10 a 20% en peso.

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

20 El procedimiento propuesto prevé, además, conforme a la invención, la preparación de una segunda composición de recubrimiento.

La segunda composición de recubrimiento, no acuosa, comprende al menos

- o de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos.

25 Preferentemente, el único (meta)acrilato o la mayoría de ellos se seleccionan del grupo que comprende poliéter(meta)acrilato, epoxi(meta)acrilato, así como uretano(meta)acrilato. Ejemplos de los (meta)acrilatos conforme a la segunda composición de recubrimiento son los dipentaeritritolpenta(meta)acrilatos y se encuentran, además, por ejemplo en la citas bibliográficas US 4, 485,123 y EP 0 209 684 A1.

30 De modo particularmente preferido, al menos un (meta)acrilato del citado grupo es un (meta)acrilato aminomodificado. Como (meta)acrilato aminomodificado se emplea preferentemente poliéter-acrilato aminomodificado. Preferentemente, la segunda composición de recubrimiento está casi exenta de monómeros, respectivamente de diluyentes reactivos y presenta un bajo contenido residual de ácido (meta)acrílico.

- o de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores.

35 Como fotoiniciadores se pueden emplear aquellos que inician el endurecimiento o, respectivamente, la polimerización por radicales aplicando una radiación rica en energía y preferentemente radiación UV, y que absorben, por ejemplo, en el intervalo de ondas de 190 a 400 nm. Esta clase de fotoiniciadores son, por ejemplo, fotoiniciadores que contienen cloro, cetonas aromáticas, hidroxi-alkuilfenonas, óxidos de fosfina. Fotoiniciadores preferidos son derivados de benzofenona, fenilcetonas y fenilfosfonatos.

- o de 0,5 a 20% en peso de cera.

Como ceras se pueden utilizar, por ejemplo ceras de polietileno tales como, por ejemplo, cera de polietileno modificada con PTFE.

40 Una composición de recubrimiento de este tipo se conoce por ejemplo del documento EP 1 663 662 B1. Sin embargo, de este documento lamentablemente no se pueden extraer sugerencias algunas en cuanto a un procedimiento, como es el objeto del presente documento.

La tercera composición de recubrimiento, igualmente no acuosa, comprende al menos

- o de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos.

45 Preferentemente, el único (meta)acrilato o la mayoría de ellos se seleccionan del grupo que comprende poliéter(meta)acrilato, epoxi(meta)acrilato, así como uretano(meta)acrilato. De modo muy particularmente preferido, al menos un (meta)acrilato del citado grupo es un (meta)acrilato aminomodificado. Como (meta)acrilato aminomodificado se emplea preferentemente poliéter-acrilato aminomodificado.

50 Preferentemente, la tercera composición de recubrimiento también está casi exenta de monómeros, respectivamente de diluyentes reactivos y presenta un bajo contenido residual de ácido (meta)acrílico.

- o de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores.

Como fotoiniciadores se pueden emplear aquellos que inician el endurecimiento o, respectivamente, la polimerización por radicales aplicando una radiación rica en energía y preferentemente radiación UV, y que absorben, por ejemplo, en el intervalo de ondas de 190 a 400 nm. Esta clase de fotoiniciadores son, por ejemplo, fotoiniciadores que contienen cloro, cetonas aromáticas, hidroxi-alquilfenonas, óxidos de fosfina. Fotoiniciadores preferidos son derivados de benzofenona, fenilcetonas y fenilfosfonatos.

5 Representa una posible y preferida forma de ejecución, que simplifica el procedimiento propuesto, si como tercera composición de recubrimiento se adopta la receta de la segunda composición de recubrimiento, de manera que al procedimiento le basta con la preparación y deposición de la primera, segunda, opcionalmente cuarta y opcionalmente quinta composición de recubrimiento. En este caso, la segunda composición de recubrimiento se emplea entonces tanto para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible como también para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato. También, y especialmente es posible, que la segunda y tercera composición de recubrimiento se diferencien solamente en la presencia de cera en la segunda composición de recubrimiento, en contraposición a su ausencia en la tercera composición de recubrimiento.

10 El procedimiento propuesto prevé, en el marco de una forma de ejecución preferida, la preparación de una cuarta composición de recubrimiento, comprendiendo la cuarta composición de recubrimiento, para la formación preferentemente deseada de una capa intermedia pigmentada dispuesta entre la cara delantera del sustrato y la capa de registro termosensible, de modo particularmente preferido pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos, seleccionándose los pigmentos inorgánicos individualmente o combinados entre sí de la lista que comprende: caolín calcinado, óxido de silicio, bentonita, carbonato de calcio así como óxido de aluminio y, aquí, particularmente boehmita.

15 La relación cuantitativa entre pigmento orgánico e inorgánico es un compromiso de los efectos causados por los dos tipos de pigmento, el cual se resuelve ventajosamente si la mezcla de pigmentos consiste en 5 hasta 30% en peso o, respectivamente mejor, en 8 hasta 20% en peso de pigmento orgánico, y en 95 hasta 70% en peso o, respectivamente mejor, en 92 hasta 80% en peso de pigmento inorgánico. Cabe pensar en mezclas de pigmentos de diferentes pigmentos orgánicos.

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

25 El procedimiento propuesto prevé, en el marco de otra forma de ejecución, la preparación de una quinta composición de recubrimiento, comprendiendo la quinta composición de recubrimiento, para la formación preferentemente deseada de un recubrimiento intermedio - dispuesto entre la cara posterior del sustrato y el al menos único recubrimiento dispuesto en la cara posterior del sustrato -, en primera línea uno o varios aglomerantes y, de modo particularmente preferido, está preparada en base acuosa. Ante este panorama se ofrecen como aglomerantes especialmente alcohol polivinílico y alcoholes polivinílicos modificados. Proporciones de 0 a 10% en peso de pigmento, referidos al total de la composición de recubrimiento pueden provocar efectos positivos, considerándose aquí como preferido especialmente el carbonato de calcio.

El llevar a cabo las etapas de procedimiento

- 45 (i) la formación de un sustrato en forma de banda, que presenta una cara delantera y una capa posterior situada enfrente de la capa delantera,
- (ii) una deposición opcional de la cuarta composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa intermedia pigmentada sobre la cara delantera del sustrato en forma de banda,
- (iii) un secado opcional de la cuarta composición de recubrimiento,
- (iv) un alisado opcional del sustrato con la cuarta composición de recubrimiento depositada y secada,
- 50 (v) la deposición de la primera composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato,
- (vi) el secado de la primera composición de recubrimiento,
- (vii) una deposición opcional de la quinta composición de recubrimiento preparada, para la formación de un recubrimiento intermedio en la cara posterior,

- (viii) un secado opcional de la quinta composición de recubrimiento,
- (ix) un alisado opcional del sustrato con la cuarta y quinta composición de recubrimiento depositadas y secadas, y con la primera composición de recubrimiento depositada y secada,
- 5 (x) la deposición de la segunda composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible,
- (xi) la reticulación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible, mediante irradiación rica en energía,
- (xii) la deposición de la tercera composición de recubrimiento preparada, para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato,
- 10 (xiii) la reticulación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato mediante irradiación rica en energía,
- (xiv) la confección del material de registro termosensible,

15 en la secuencia anterior o en una secuencia modificada puede tener lugar en el marco de una forma de ejecución mediante exactamente una pasada por exactamente una máquina. Una máquina de este tipo, siempre que el sustrato sea, tal como se prefiere, una banda de papel, es entonces una máquina de papel con mecanismos integrados para la extensión, agregados para impresión y reticulación y dispositivos de confección.

20 Alternativamente a la forma de ejecución del párrafo anterior, en el marco de una forma de ejecución preferida se pueden emplear al menos dos máquinas para ejecutar las anteriores etapas (i) a (xiv) del procedimiento, ejecutándose las etapas (i) a (iv) y, además, eventualmente las etapas (vii) a (viii) del procedimiento adicionalmente con un posterior bobinado del sustrato mediante una máquina diseñada como máquina de papel, mientras que las etapas (v) a (xiv) del procedimiento, eventualmente sin las etapas (vii) a (viii) del procedimiento se realizan adicionalmente con un devanado previo del sustrato con la cuarta y/o quinta composición de recubrimiento, eventualmente depositadas, mediante una segunda máquina diseñada como máquina de extensión con agregados integrados para la impresión y reticulación, y dispositivos para la confección. En las dos máquinas cabe pensar naturalmente que se puedan llevar a cabo ulteriores etapas del procedimiento.

25 Otra forma de ejecución particularmente muy preferida prevé la ejecución de las etapas (x) a (xiv) del procedimiento adicionalmente con un devanado previo del sustrato con las composiciones de recubrimiento depositadas, mediante una máquina de confección con agregados para la impresión y reticulación integrados, entendiéndose como máquina de confección en el sentido de la presente invención una máquina seleccionada de la lista que comprende: máquina rebobinadora, cortador de rollos, cortador transversal, cortador plano, sin de ningún modo estar limitados a estos típicos representantes de máquinas elaboradoras y confeccionadoras de papel. Las restantes etapas (i) a (xiv) del procedimiento, al menos adicionalmente con un bobinado posterior del sustrato con composiciones de recubrimiento depositadas, se llevan a cabo entonces, o bien por una máquina de papel o por dos máquinas, diseñadas como máquinas de papel y/o máquinas de extensión.

30 Igualmente, cabe pensar y se considera en cierto modo como preferido, si las etapas (i) a (iv) del procedimiento se realizan adicionalmente con un bobinado posterior del sustrato mediante la primera máquina diseñada como máquina de papel, mientras que las etapas (v) a (xiv) del procedimiento se realizan adicionalmente de un devanado previo del sustrato mediante una segunda máquina o alternativamente mediante una segunda máquina para las etapas (v) a (ix) del procedimiento y mediante una tercera máquina para las etapas (x) a (xiv) del procedimiento, en cada caso junto con la necesaria y adicional etapa de bobinado y devanado. Naturalmente, en todas las máquinas cabe pensar que se pueden llevar a cabo ulteriores etapas del procedimiento.

35 La formación del sustrato en forma de banda tiene lugar, por ejemplo, y en el marco de una forma de ejecución preferida, en una máquina de papel, en la cual en al menos una cuba de mezcladura dispuesta previamente se prepara una pulpa de papel a base de diferentes celulosas, eventualmente viruta de madera, materiales de carga y agua, y en donde a esta pulpa, antes de su aporte a la máquina de papel, se añaden preferentemente otros componentes tales como cola de resina para el encolado de la pasta, así como otros aditivos habituales tales como pigmentos, colorantes de matizado y/o blanqueadores ópticos.

40 Un aspecto del procedimiento esencial de la invención es

- 50 ○ la aplicación de la segunda composición de recubrimiento sobre la capa de registro termosensible previamente depositada y secada, como una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible
- así como la aplicación de la tercera composición de recubrimiento sobre la cara posterior del sustrato, respectivamente sobre la cara posterior del recubrimiento intermedio opcional.

La aplicación respectiva de la segunda y tercera composición de recubrimiento tiene lugar

- o en cuanto a la formación de la capa protectora
- o y en cuanto a la formación del al menos único recubrimiento en la cara posterior respectiva o solamente para una de las dos aplicaciones de capa protectora e impresión en la cara posterior, preferentemente mediante impresión analógica. En este caso, como impresión analógica en el sentido de esta invención se designan todos los procedimientos de impresión que trabajan con placa de impresión, respectivamente cilindro de impresión, a los que pertenecen el huecograbado, el serigrafiado, la impresión Offset y, en una ejecución particularmente preferida, la impresión flexo. Preferentemente, tanto la capa protectora dentro de la etapa (x) del procedimiento, como también el al menos único recubrimiento en la cara posterior dentro de la etapa (xii) del procedimiento se depositan, respectivamente se imprimen, en el marco exacto de una pasada por la máquina.

10 Representa una ejecución preferida,

- (a) que la segunda composición de recubrimiento para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible y/o
- (b) que la tercera composición de recubrimiento para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato

15 se depositen o respectivamente se imprimen en al menos dos capas dispuestas una sobre la otra, puesto que así se puede garantizar una deposición particularmente densa y al mismo tiempo óptimamente delgada.

Preferentemente, la segunda y/o tercera composición de recubrimiento para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible, o respectivamente para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato, se aplican respectivamente con una capa de aplicación y, en este caso, con una masa referida a superficie en un intervalo 0,5 a 4,5 g/m<sup>2</sup>. En el caso de dos capas dispuestas una sobre la otra la masa referida a superficie de toda la capa protectora y/o del recubrimiento posterior se sitúa preferentemente en un intervalo de 1,2 a 6 g/m<sup>2</sup> y particularmente entre 1,5 y 4 g/m<sup>2</sup>.

Para la reticulación de la segunda y/o de la tercera composición de recubrimiento para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible o, respectivamente, para la formación del recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato se ofrece, como radiación rica en energía, especialmente radiación UV y radiación de electrones, considerándose la radiación UV como particularmente muy preferida. En este caso, la segunda y/o la tercera composición de recubrimiento contienen fotoiniciadores en un intervalo de 2 a 20% en peso.

En tal caso, la segunda composición de recubrimiento, dentro de esta forma de ejecución particularmente muy preferida, comprende al menos:

- 30 - de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos. Preferentemente, el o los (meta)acrilatos se seleccionan del grupo que comprende poliéter(meta)acrilato, epoxi(meta)acrilato, así como uretano(meta)acrilato. De modo muy particularmente preferido, al menos un (meta)acrilato del citado grupo es un (meta)acrilato aminomodificado. Como (meta)acrilato aminomodificado se emplea preferentemente poliéter-acrilato aminomodificado,
- 35 - de 2 a 20% en peso de fotoiniciadores,
- de 0,5 a 20% en peso de cera,

sumándose las datos en % de 67,5 hasta 100% en peso de la segunda composición de recubrimiento.

La tercera composición de recubrimiento, dentro de esta forma de ejecución particularmente muy preferida, comprende al menos:

- 40 - de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos. Preferentemente, el o los (meta)acrilatos se seleccionan del grupo que comprende poliéter(meta)acrilato, epoxi(meta)acrilato, así como uretano(meta)acrilato. De modo muy particularmente preferido, al menos un (meta)acrilato del citado grupo es un (meta)acrilato aminomodificado. Como (meta)acrilato aminomodificado se emplea preferentemente poliéter-acrilato aminomodificado,
- 45 - de 2 a 20% en peso de fotoiniciadores,

sumándose las datos en % de 67 hasta 100% en peso de la tercera composición de recubrimiento.

Preferentemente, la primera composición de recubrimiento, para la formación de la capa de registro termosensible dentro de la etapa (v) del procedimiento, se aplica mediante un procedimiento de extensión seleccionado de la lista que comprende: el mecanismo de extensión por rasqueta de rodillo, el mecanismo de extensión por cuchilla, el recubridor de cortina o el cepillo de aire. En este caso, la primera composición de recubrimiento empleada para la formación de la capa de registro es preferentemente acuosa. El subsiguiente secado de la masa de recubrimiento dentro de la etapa (vi) del procedimiento tiene lugar habitualmente por un procedimiento en el cual se aporta calor,

como sucede con un secador de suspensión de aire caliente o también con un secador de contacto. Se valora también una combinación de los procedimientos de secado expuestos. La masa referida a superficie de la capa de registro termosensible se sitúa preferentemente entre 2 y 6 g/m<sup>2</sup> y, aún mejor, entre 2,2 y 4,8 g/m<sup>2</sup>.

5 Preferentemente, la cuarta composición de recubrimiento, para la formación de la capa intermedia pigmentada sobre la cara delantera del sustrato dentro de la etapa (ii) opcional del procedimiento, se aplica mediante un procedimiento de extensión igualador seleccionado de la lista que comprende: mecanismo de extensión por rodillos, mecanismo de extensión por cuchilla o mecanismo de extensión por rasqueta de rodillo. Precisamente en un procedimiento que utiliza uno de estos procedimientos de extensión, la capa intermedia puede ejercer una contribución positiva para la igualación de la superficie del sustrato, por lo cual se reduce la cantidad de masa a depositar de la primera composición de recubrimiento para la formación de la capa de registro termosensible. El subsiguiente secado de la masa de recubrimiento, dentro de la etapa (iii) opcional del procedimiento, tiene lugar habitualmente por un procedimiento en el cual se aporta calor, como sucede con un secador de suspensión de aire caliente o también con un secador de contacto. Se valora también una combinación de los procedimientos de secado expuestos. Para la masa referida a superficie de la capa intermedia se ha acreditado un intervalo preferido entre 5 y 20 g/m<sup>2</sup> y aún mejor entre 7 y 12 g/m<sup>2</sup>.

20 Preferentemente, la quinta composición de recubrimiento, para la formación de un recubrimiento intermedio posterior - posicionada entre la cara posterior del sustrato y el al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato - dentro de la etapa (vii) opcional del procedimiento, se aplica mediante un procedimiento de extensión, seleccionado de la lista que comprende: el mecanismo de extensión por rasqueta de rodillo, el mecanismo de extensión por cuchilla, el recubridor de cortina o cepillo de aire. En este caso, la quinta composición de recubrimiento empleada para la formación del recubrimiento intermedio posterior es preferentemente acuosa. El subsiguiente secado de la masa de recubrimiento dentro de la etapa (viii) del procedimiento tiene lugar habitualmente por un procedimiento en el cual se aporta calor, como sucede con un secador de suspensión de aire caliente o también con un secador de contacto. Se valora también una combinación de los procedimientos de secado expuestos. La masa referida a superficie del recubrimiento intermedio posterior se sitúa preferentemente entre 2,0 y 5,5 g/m<sup>2</sup> y aún mejor entre 2,2 y 4,0 g/m<sup>2</sup>.

30 El procedimiento propuesto para la formación de un material de registro termosensible prevé, en variantes preferidas dentro de la etapa opcional (iv) del procedimiento, un alisado del sustrato con la cuarta composición de recubrimiento depositada y secada y, dentro de la etapa opcional (ix) del procedimiento, un alisado del sustrato con la cuarta y/o quinta composición de recubrimiento opcionalmente depositada y secada, y de la primera composición de recubrimiento depositada y secada. La finalidad de estas etapas de alisado, que en los dos casos puede tener lugar por una calandra o por un mecanismo de alisamiento, es la creación de una superficie nivelada, eventualmente brillante, con la cual sobre la capa protectora impresa y/o sobre el recubrimiento posterior impreso resaltan con colores más intensos y llamativos las imágenes impresas. Además, una superficie más lisa de la capa de registro termosensible fomenta la transmisión de calor por un mejor contacto con el cabezal térmico y, con ello la sensibilidad de esta capa de registro termosensible.

40 Aunque no limitado a la preparación de un material de registro sobre papel como sustrato, es la preparación de papel, y aquí especialmente de un material de registro sobre un papel bruto de extensión no tratado en superficie, el sustrato que se ha implantado en el mercado, también teniendo en cuenta la buena tolerancia con el medio ambiente por su buena capacidad de reciclado y que en el sentido de la invención es el preferido. Por un papel bruto de extensión no tratado en superficie no se debe entender un papel bruto de extensión tratado en una prensa de encolado o en un dispositivo de recubrimiento. Para la invención son posibles en igual medida, como sustrato, láminas de poliolefina y papeles recubiertos con poliolefina, sin que una ejecución de este tipo presente un carácter excluyente.

45 La presente invención, junto con el procedimiento dado a conocer - en todas sus diferentes formas y variantes de ejecución y que también se complementan mutuamente - en cada caso para la preparación de un material de registro termosensible, reivindica también la utilización de un material de registro termosensible preparado según uno de estos procedimientos, como tique de aparcamiento y/o de multa. Numerosas pruebas y series de ensayos de materiales de registro termosensibles que se prepararon según uno de los procedimientos aquí dados a conocer, pudieron demostrar su superior eficacia en su utilización como tique de aparcamiento y/o de multa. Especialmente los problemas descritos al comienzo, de un fuerte agrisamiento de fondo como consecuencia de la directa radiación solar, así como de un bloqueo y una adherencia como consecuencia de la acción de la humedad, se pudieron considerar resueltos de forma convincente por los materiales de registro termosensibles que fueron preparados según uno de los procedimientos aquí dados a conocer. Al mismo tiempo, el procedimiento garantiza en todas sus diferentes formas y variantes de ejecución y que también se complementan mutuamente, costes de producción económicamente aún asumibles, a lo cual contribuyen especialmente la combinación a emplear de forma flexible de aplicaciones de pinturas extensibles y aplicaciones impresas en ambas caras, junto con los componentes adaptados perfectamente entre sí dentro de la primera, segunda, tercera y opcionalmente cuarta y quinta composición de recubrimiento.

60 Los datos reseñados en la descripción y en las reivindicaciones de la patente en cuanto a masa referida a superficie, a % en peso (% ponderal) y a partes en peso, se refieren respectivamente al peso "atro", es decir partes en peso

absolutamente secas. En las referencias a los pigmentos orgánicos de la capa intermedia pigmentada, los datos numéricos referentes a éstos se calcularon a partir del peso "lutro", es decir partes en peso secadas al aire, con sustracción de las partes en peso del agua alrededor y en el interior de los pigmentos en su forma de suministro.

La invención se explica con más detalle con ayuda del siguiente ejemplo conforme a la invención:

- 5 Para la formación de una banda de papel como sustrato para un material de registro termosensible, en una cuba de mezcladura se prepara una pulpa de papel a base de celulosa de eucalipto y otras fibras de celulosa con sustancias de carga y agua. Otros componentes a añadir a la pulpa son cola de resina para el encolado de la masa en una cantidad de 0,6% en peso (atro), referido al peso total de la pulpa, así como otros aditivos habituales tales como, por ejemplo, pigmentos adicionales y/o blanqueadores ópticos. Tras finalizar la preparación de la pulpa, ésta se aporta a
- 10 continuación a una máquina para papel de tamiz largo, en la cual se elabora en forma de banda de papel con una masa referida a superficie de  $69 \text{ g/m}^2$  - etapa (i) del procedimiento.

Después de un ligero calandrado, la banda de papel se aporta a un mecanismo de extensión por rasqueta de rodillo, donde se la aplica por la cara frontal, como etapa (ii) del procedimiento, una capa intermedia pigmentada, con una masa referida a superficie de  $9 \text{ g/m}^2$ . En este caso, la cuarta composición de recubrimiento utilizada para ello

15 presenta para la formación de la capa intermedia

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

20 o y otros coadyuvantes.

La banda de papel, todavía dentro de la máquina para papel, se seca mediante un irradiador de calor y en contacto de cilindros calientes - etapa (iii) del procedimiento -, se alisa en un mecanismo de alisado de varios rodillos - etapa (iv) del procedimiento - y, a continuación, se bobina en forma de tambor de papel semiacabado.

El tambor de papel semiacabado, preparado de esta manera, se aporta a una máquina de extensión, en donde la banda de papel devanada otra vez de forma continua se aporta primero a un mecanismo de extensión por rasqueta de rodillo, en donde tiene lugar como etapa (v) del procedimiento la deposición de la primera composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato, con una masa referida a superficie de  $4,2 \text{ g/m}^2$ . Como componentes para la primera composición de recubrimiento se emplean:

25

- o cromógeno: 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, que es: ODB-2;
- o receptor de color : 4,4'-dihidroxi difenilsulfona, que es 4,4 BPS;
- o sensibilizante : dimetil tereftalato, que es: DMT;
- o aglomerante: copolímero de etileno - alcohol vinílico, que es; EVOH;
- o coadyuvante: agente deslizante (estearato de cinc), ceras, reticulante

30

La capa de registro termosensible se seca, como etapa (vi) del procedimiento, mediante un secador de suspensión de aire caliente y en contacto con rodillos calientes. Le siguen la aplicación de la quinta composición de recubrimiento preparada, que sobre todo no contiene alcohol polivinílico modificado ni carbonato de calcio en base acuosa, para la formación de un recubrimiento intermedio en la cara posterior - etapa (vii) del procedimiento -, el secado de esta aplicación - etapa (viii) del procedimiento - y, en un mecanismo de varios rodillos, el alisado de la banda de papel con la capa intermedia pigmentada, respectivamente depositada y secada, de la capa de registro termosensible y del recubrimiento intermedio en la cara posterior - etapa (ix) del procedimiento -. Le sigue el nuevo bobinado sobre un tambor.

35

40

El tambor preparado de esta manera se aporta a un cortador de rollos con agregados para la impresión e irradiadores de UV integrados, en donde sobre la banda de papel de nuevo devanada en continuo, mediante un agregado para la impresión flexo a varios colores dentro del cortador de rollos utilizado, se imprime primero, como etapa (x) del procedimiento, la segunda composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible y, directamente a continuación, como etapa (xii) del procedimiento, la tercera composición de recubrimiento preparada, para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto en la cara posterior del sustrato, en cada caso con una masa referida a superficie de  $2,0 \text{ g/m}^2$ . La segunda composición de recubrimiento empleada en este caso se preparó en este caso como sigue:

45

50

40 % en peso de dipentaeritritolpentaacrilato se mezclan conjuntamente con 40% en peso con poliéteracrilato aminomodificado, de baja viscosidad, así como con una combinación de 10% en peso de derivado de benzofenona y

## ES 2 443 162 T3

8,5% en peso de hidroxiciclohexilfenilcetona. A esta mezcla se añaden 1,5% en peso de cera de polietileno modificado con PTFE y se mezclan entre si de forma homogénea. El resultado es una composición exenta de diluyente reactivo con un bajo contenido residual de ácido acrílico.

5 La tercera composición de recubrimiento es idéntica a la segunda composición de recubrimiento a excepción de la ausencia de la cera de polietileno modificada con PTFE.

10 A continuación, dentro de las etapas (xi) y (xiii) del procedimiento, llevadas a cabo conjuntamente, las dos recubrimientos antes impresos, se reticulan mediante radiación UV por un lado para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible y, por otro lado, para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato. Finalmente, el material de registro termosensible así acabado se corta en rollos más pequeños y se siguen confeccionando según el deseo del cliente – etapa (xiv) del procedimiento – y, a continuación, se encuentra dispuesto para su utilización como tique de aparcamiento o de multa.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible

- 5
  - con un sustrato en forma de banda que presenta una cara delantera y una cara posterior situada enfrente de la cara delantera,
  - con una capa de registro termosensible depositada sobre la cara delantera del sustrato, la cual contiene sustancias cromógenas y receptores de color,
  - con una capa protectora que recubre esta capa de registro termosensible,
  - con al menos un recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato.
- 10 comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
  - producción de una primera composición de recubrimiento, comprendiendo al menos esta primera composición de recubrimiento:
    - como receptor de color al menos 80% en peso de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, referido a la proporción total de receptores de color en la primera composición de recubrimiento,
    - 15 - al menos un sensibilizante, seleccionado de la lista que comprende amida del ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y dimetiltereftalato,
  - producción de una segunda composición de recubrimiento, comprendiendo al menos esta segunda composición de recubrimiento:
    - de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos,
    - 20 - de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores, y
    - de 0,5 a 20% en peso de cera,

sumándose los datos de % en peso de 65,5 a 100% en peso de la segunda composición de recubrimiento,

  - preparación de una tercera composición de recubrimiento, comprendiendo al menos esta tercera composición de recubrimiento:
    - 25 - de 65 a 95% en peso de uno o varios (meta)acrilatos,
    - de 0 a 20% en peso de fotoiniciadores, y

sumándose los datos de % en peso de 65 a 100% en peso de la segunda composición de recubrimiento,

  - formación de un sustrato en forma de banda, que presenta una cara delantera y una cara posterior situada enfrente de la capa delantera,
  - 30 ▪ deposición de la primera composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato,
  - secado de la primera composición de recubrimiento,
  - deposición de la segunda composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible,
  - 35 ▪ reticulación de la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible mediante radiación rica en energía,
  - deposición de la tercera composición de recubrimiento preparada, para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato,
  - 40 ▪ reticulación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato mediante radiación rica en energía,
  - confección del material de registro termosensible, que en este caso presenta al menos:
    - el sustrato en forma de banda,

- la capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato, formada por la primera composición de recubrimiento,
  - la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible, formada por la segunda composición de recubrimiento,
- 5
- el al menos único recubrimiento posterior dispuesto sobre la cara posterior del sustrato, formado por la tercera composición de recubrimiento.
2. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona es el único receptor de color en la primera composición de recubrimiento.
- 10 3. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** los receptores de color de la primera composición de recubrimiento se seleccionan de la lista que comprende:
- 15 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.
4. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** una relación de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona : sensibilizante, referida a los % en peso dentro de la primera composición de recubrimiento, se sitúa en un intervalo de 1 : 0,5 hasta 1 : 2.
- 20 5. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, el procedimiento comprende al menos las tres etapas de procedimiento adicionales:
- producción de una cuarta composición de recubrimiento, comprendiendo la cuarta composición de recubrimiento pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos, seleccionados los pigmentos inorgánicos de la lista que comprende: caolín calcinado, óxido de silicio, bentonita, carbonato de calcio, así como óxido de aluminio y, aquí, particularmente boehmita,
  - deposición de la cuarta composición de recubrimiento preparada, para la formación de una capa intermedia pigmentada dispuesta entre la cara delantera del sustrato y la capa de registro termosensible,
  - secado de la cuarta composición de recubrimiento,
- 25 debiéndose intercalar estas al menos tres etapas adicionales del procedimiento delante de la etapa "deposición de la primera composición de recubrimiento preparada, para la formación de la capa de registro termosensible dispuesta sobre la cara delantera del sustrato".
- 30 6. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la segunda composición de recubrimiento para la formación de la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible se aplica mediante impresión analógica.
- 35 7. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la tercera composición de recubrimiento para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato se aplica por impresión analógica.
8. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque**
- 40 (a.) la deposición de la segunda composición de recubrimiento para la formación de la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible
- y
- (b.) la deposición de la tercera composición de recubrimiento para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato tienen lugar en el marco exacto de una pasada por la máquina.
- 45 9. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la radiación rica en energía para la reticulación
- (a.) de la segunda composición de recubrimiento para la formación de la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible y/o

(b.) de la tercera composición de recubrimiento para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato es una radiación UV.

10. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque**

5 (a.) la segunda composición de recubrimiento para la formación de la capa protectora que recubre la capa de registro termosensible

y/o

10 (b.) la tercera composición de recubrimiento para la formación del al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato se deposita respectivamente en al menos dos capas dispuestas una sobre la otra.

11. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la primera composición de recubrimiento para la formación de la capa de registro termosensible se aplica mediante un procedimiento de extensión, seleccionado de la lista que comprende: mecanismo de rasqueta de rodillo, mecanismo de extensión por cuchilla, recubridor de cortina o cepillo de aire.

15 12. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 5 a 11, **caracterizado porque** la cuarta composición de recubrimiento para la formación de la capa intermedia pigmentada se deposita sobre la cara delantera del sustrato mediante un procedimiento de extensión, seleccionado de la lista que comprende: mecanismo de extensión por cilindros, mecanismo de extensión por cuchilla o por extensión de rasqueta (rodillo).

20 13. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el secado

(a.) de la primera composición de recubrimiento para la formación de la capa de registro termosensible

y/o

25 (b.) de la cuarta composición de recubrimiento para la formación de la capa intermedia pigmentada tiene lugar por aporte de calor.

14. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el procedimiento comprende las tres etapas adicionales del procedimiento:

- 30
- preparar una quinta composición de recubrimiento, comprendiendo la quinta composición de recubrimiento en primer lugar aglomerante,
  - deponer la quinta composición de recubrimiento preparada, para la formación de un recubrimiento intermedio posterior situada entre la cara posterior del sustrato y el al menos único recubrimiento dispuesto sobre la cara posterior del sustrato,
  - secar, respectivamente reticular la quinta composición de recubrimiento.

35 15. Procedimiento para la producción de un material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el sustrato es papel.

16. Utilización de un material de registro termosensible producido según un procedimiento, como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 15, como tique de aparcamiento y/o de multa.