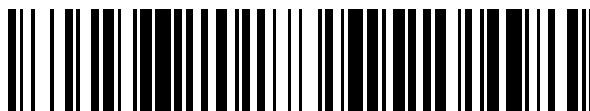


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 510 670**

51 Int. Cl.:

B41M 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2006 E 06822152 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 1950052**

54 Título: **Material de registro termosensible**

30 Prioridad:

24.10.2005 JP 2005308341

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

21.10.2014

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**ETOH, AKINORI;
TAKI, KEIICHI;
SAKURAI, SHINJIROU;
ISHIZUKA, TOMOKAZU y
OKADA, YASUO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 510 670 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

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a materiales de registro sensibles al calor. En más detalle, la invención se refiere a materiales de registro sensibles al calor en los que mediante el uso de una emulsión de resina copolimérica específica, una capa de registro del material y una imagen registrada muestran durabilidad notablemente mejorada, en particular propiedades antibloqueo en estado mojado por agua y resistencia química.

Técnica anterior

Los materiales de registro generales se componen de un soporte y una capa de registro sensible al calor incolora o ligeramente coloreada que contiene un colorante básico que dona electrones y una sustancia orgánica o inorgánica que acepta electrones. Tales materiales de registro, en particular papel de registro sensible al calor, se usan ampliamente como hojas de salida para una variedad de impresoras incluyendo telefaxes, terminales para instrumentos de medición industrial, terminales médicos, terminales móviles, sistemas POS y sistemas de tickets.

Debido a que los campos en los que se usan los materiales de registro sensibles al calor son muy amplios, los entornos de uso también son muy diversos. El uso diario de tales materiales se ha enfrentado a diversos problemas. Por ejemplo, cuando el agua entra en contacto con los materiales de registro, las capas de registro pueden despegarse. Cuando se coloca una película o lámina de cloruro de vinilo sobre el material de registro, los plastificantes contenidos en el cloruro de vinilo provocan que las imágenes se desvanezcan o desaparezcan. Además, el contacto con grasas, aceites y disolventes provoca desvanecimiento o alteración del color, o coloración.

Los estudios se han centrado en aglutinantes y materiales de desarrollo del color en capas de registro sensibles al calor para solucionar los problemas anteriores, pero ninguno ha satisfecho la resistencia al agua y la resistencia a productos químicos tales como plastificantes, aceites, grasas y disolventes. En particular, las aplicaciones de los materiales de registro sensibles al calor se han expandido en los últimos años, y se ha demandado una mayor durabilidad. En tales circunstancias, simplemente mejorar los aglutinantes y los materiales de desarrollo de color en capas de registro sensibles al calor no ha podido solucionar los problemas mencionados anteriormente.

Las propuestas para solucionar los problemas anteriores incluyen la formación de una capa protectora sobre el material de registro sensible al calor. Proporcionando una capa protectora sobre el material de registro sensible al calor, la capa de registro y la imagen registrada logran una durabilidad superior.

Los documentos JP-A-2004 074 531 y WO 2004/016440 dan a conocer materiales de papel sensibles al calor que muestran durabilidad suficiente sin el uso de un agente de reticulación. Sin embargo, estos materiales no siempre tienen resistencia al agua suficiente para lograr propiedades antibloqueo en estado mojado por agua que se buscan en la presente invención. Además, debido al hecho de que la resina protectora tiene una temperatura de formación de película mínima baja, la resina muestra una tendencia a agregarse formando una película durante el almacenamiento (estabilidad en almacenamiento insuficiente), provocando mala productividad. Además, la resina es tan blanda que la película de la misma tiene poca resistencia. Además, las películas a menudo muestran una tendencia a bloqueo.

El documento JP-A-H5-185726 da a conocer un material de registro sensible al calor en el que una capa protectora contiene partículas finas a base de poli(metacrilato de metilo). Sin embargo, el documento de patente no describe valores de SP y Tg, y no describe resistencia al agua suficiente, que es un objetivo de la presente invención.

El documento JP-A-1987-173284 da a conocer un material de registro térmico, en el que, para proporcionar resistencia a productos químicos y aceites, para evitar velado o alteración del color, y para evitar el bloqueo incluso cuando se adhiere agua al mismo, se proporciona una capa protectora que comprende un látex de copolímero de estireno-ácido acrílico sobre una capa de formación de color térmica. El látex comprende preferiblemente partículas esféricas del copolímero que tienen un diámetro de $\leq 0,3 \mu\text{m}$ dispersadas uniformemente en agua.

El documento JP-A-1999-314454 se refiere a un látex para materiales de registro sensibles al calor en el que se emplea una resina soluble en agua, obtenida por la resolución alcalina de un látex a través de un agente neutralizante, para el aglutinante de una capa protectora de material de registro sensible al calor. El látex contiene (a) el 10-40% en peso de (met)acrilonitrilo, (b) el 15-40% en peso de acrilato de hidroxialquilo y (c) el 10-40% en peso de ácido (met)acrílico como constituyentes del polímero, con una cantidad de (a)+(b)+(c) de hasta $\geq 60\%$ en peso del copolimerizado total, y el copolimerizado tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 10-50°C.

El documento US 6.770.430 B1 da a conocer un material de formación de imagen térmicamente procesado que tiene un soporte, que comprende un primer lado y un segundo lado, en el que el primer lado tiene una capa de formación de imagen y una capa más externa que contiene un aglutinante (1) y el segundo lado tiene una capa más

5 externa que contiene un aglutinante (2), siendo los dos aglutinantes diferentes entre sí al tener menos del 75% de monómeros comunes que los contenidos en la capa más externa en el primer lado, y la capa más externa en el lado primero o segundo contiene un látex polimérico en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en la cantidad de aglutinante en la respectiva capa más externa, en el que la razón de dureza de Vickers de los aglutinantes (1) y (2) está en el intervalo de 0,1-0,95 ó 1,05-10.

Descripción de la invención

10 Problemas que va a solucionar la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar emulsiones para materiales de registro sensibles al calor que proporcionan alta durabilidad, en particular propiedades antibloqueo en estado mojado por agua y resistencia química, y tienen estabilidad en almacenamiento significativamente mejorada.

15 Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores estudiaron con esmero con el fin de solucionar los problemas anteriores. Entonces han encontrado que los problemas se solucionan proporcionando, sobre un medio de registro sensible al calor, una capa a base de una emulsión de resina con una composición, constitución y propiedades específicas. La presente invención se ha completado basándose en el hallazgo.

20 Por tanto, la presente invención proporciona un material, que es un material de registro sensible al calor que comprende en este orden

25 - un soporte

- una capa de registro sensible al calor que produce un color tras el calentamiento, y

30 - una capa protectora obtenida de una composición (A) que comprende una emulsión de, como componente principal, una resina (a) copolimérica que

35 (1) comprende el 1-10% en peso, basándose en la resina (a) copolimérica, de un componente (i) de monómero de vinilo que tiene un grupo carboxilo, y un componente (ii) de monómero de vinilo que es copolimerizable con (i) y contiene metacrilato de metilo,

(2) tiene un valor de parámetro de solubilidad (SP), calculado usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de 19,4-22,5 (MPa)^{1/2} [9,5-11,0 (cal/cm³)^{1/2}], y

40 (3) tiene una temperatura de transición vítrea (Tg), calculada usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de 20-130°C;

y la emulsión de resina (a) copolimérica tiene una temperatura de formación de película mínima (MFT), medida según la norma JIS K 6828-2, de 5°C < MFT < 50°C.

45 Además, se proporciona un material, que es un material de registro sensible al calor que comprende en este orden

- un soporte

50 - una capa de registro sensible al calor que produce un color tras el calentamiento, y

- una capa protectora obtenida de una composición (A) que comprende una emulsión de, como componente principal, una resina (a) copolimérica que

55 (1) comprende el 1-10% en peso, basándose en la resina (a) copolimérica, de un componente (i) de monómero de vinilo que tiene un grupo carboxilo, y un componente (ii) de monómero de vinilo que es copolimerizable con (i) y contiene (met)acrilonitrilo,

60 (2) tiene un valor de parámetro de solubilidad (SP), calculado usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de 22,1-26,6 (MPa)^{1/2} [10,8-13,0 (cal/cm³)^{1/2}], y

(3) tiene una temperatura de transición vítrea (Tg), calculada usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de 30-130°C;

y la emulsión de resina (a) copolimérica tiene

65 - una temperatura de formación de película mínima (MFT), medida según la norma JIS K 6828-2, de 5°C < MFT <

50°C.

- un pH de < 8.

- 5 Las realizaciones preferidas de la presente invención son tal como se identifican en las reivindicaciones dependientes adjuntas y/o tal como se explica resumidamente en la siguiente descripción detallada.

Ventajas de la invención

- 10 Un material de registro sensible al calor según la presente invención tiene una capa de registro sensible al calor sobre un soporte, capa que produce un color cuando se calienta, y una capa protectora sobre la capa de registro sensible al calor. La capa protectora se obtiene de una composición (A) que comprende una emulsión de una resina (a) copolimérica que es un componente principal. La resina (a) copolimérica incluye un componente de monómero de vinilo que tiene un grupo carboxilo y un componente de monómero de vinilo copolimerizable con el componente de monómero de vinilo. La resina (a) copolimérica contiene de 1 a 10 partes en peso del componente de monómero de vinilo que tiene un grupo carboxilo. La resina (a) copolimérica tiene un valor de SP (parámetro de solubilidad) y una temperatura de transición vítrea (Tg) tal como se especificó anteriormente. La emulsión de la resina (a) copolimérica tiene una temperatura de formación de película mínima (MFT) de más de 5°C. La emulsión para el material de registro sensible al calor proporciona alta durabilidad, en particular resistencia al agua, propiedades antibloqueo en estado mojado por agua y resistencia química, y tiene estabilidad en almacenamiento superior.

Realizaciones preferidas de la invención

- 25 A continuación en el presente documento, se describirán en detalle los materiales de registro sensibles al calor según la presente invención. En la invención, el parámetro de solubilidad (valor de SP/unidad: $(\text{MPa})^{1/2} [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$) y la temperatura de transición vítrea (Tg/unidad: °C) se calculan con el software de cálculo CHEOPS (versión 4.0) fabricado por Million Zillion Software Inc. La técnica de cálculo usada en el software de cálculo se describe en Computational Materials Science of Polymers, Chapter XII (A. A. Askadskii, Cambridge Intl Science Pub (30/12/2005)). La temperatura de formación de película mínima (MFT/unidad: °C) se mide según la norma JIS K 6828-2.

- 35 La resina (a) copolimérica incluye un componente de monómero de vinilo que tiene un grupo carboxilo, y un componente de monómero de vinilo copolimerizable con el componente de monómero de vinilo. El monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo en la resina copolimérica es esencial para garantizar estabilidad en polimerización cuando se prepara la emulsión de la resina copolimérica. Además, neutralizando el copolímero con una base tras la polimerización, las partículas de la resina se hidratan y se hinchan y se ablandan para proporcionar propiedades de formación de película altas. Además, el monómero de carboxivinilo funciona para aumentar la capacidad de dispersión y las propiedades de unión de cargas usadas opcionalmente. Además, proporciona un grupo reactivo para la reacción con un agente de reticulación usado opcionalmente.

- 40 La resina (a) copolimérica incluye de 1 a 10 partes en peso, preferiblemente de 2 a 8 partes en peso del monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo basándose en 100 partes en peso de la resina copolimérica. Cuando la cantidad es menor que 1 parte en peso, la estabilidad en polimerización será escasa, y las partículas de resina no se hincharán ni se ablandarán suficientemente por la neutralización y se deteriorarán las propiedades de formación de película. Cuando la cantidad supera 10 partes en peso, la capa protectora no tendrá suficiente resistencia al agua, y las partículas de resina se disolverán durante la neutralización provocando la gelificación.

- 50 Los ejemplos de los monómeros de vinilo que contiene grupo carboxilo incluyen ácidos carboxílicos monobásicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico; ácidos carboxílicos dibásicos etilénicamente insaturados tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y ésteres de monoalquilo de estos ácidos. Estos monómeros pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

- 55 La resina (a) copolimérica en cualquier caso tiene un parámetro de solubilidad (valor de SP) en el intervalo de $19,4-26,6 (\text{MPa})^{1/2}$ [de $9,5$ a $13,0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]. Cuando el parámetro supera $26,6 (\text{MPa})^{1/2}$ [$13,0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], la emulsión de resina copolimérica tiene una hidrofilia tan alta que no se obtiene buena resistencia al agua, y la producción de la emulsión de la resina (a) copolimérica es a menudo difícil. Cuando el parámetro es menor que $19,4 (\text{MPa})^{1/2}$ [$9,5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], la capa que puede obtenerse no será sólida y no mostrará suficiente adhesión con el medio de registro sensible al calor y se separará de éste.

- 60 La resina (a) copolimérica tiene generalmente una temperatura de transición vítrea (Tg) de 20 a 130°C, preferiblemente de 25 a 125°C. Cuando la temperatura de transición vítrea es menor que 20°C, la resistencia al calor será escasa. Cuando supera los 130°C, las propiedades de formación de película serán inferiores.

- 65 La temperatura de formación de película mínima (MFT) de la emulsión de la resina (a) copolimérica puede controlarse cambiando la composición de la resina o la Tg de la resina, o calentando las partículas de resina en

condiciones alcalinas para hinchar y ablandar las partículas. Incluso las resinas que tienen una composición idéntica y una T_g idéntica muestran diferentes MFT cuando el grado de neutralización es diferente. La MFT es de más de 5°C a menos de 50°C. Cuando la temperatura de formación de película mínima es de 5°C o menor, la superficie de la resina que se almacena puede formar una película durante el almacenamiento debido a baja estabilidad en almacenamiento, y se provoca una mala trabajabilidad en la formación de la capa protectora. Además, las partículas de resina con una temperatura de formación de película mínima baja de este tipo se hinchan y se ablandan excesivamente, y la emulsión de resina puede aumentar la viscosidad y puede gelificarse con el tiempo de almacenamiento. Además, una película de tal resina blanda tiene poca resistencia y no permitirá un desplazamiento estable en la impresión térmica. Cuando la temperatura de formación de película mínima es de 50°C o superior, las propiedades de formación de película son insuficientes y la capa protectora que puede obtenerse puede tener defectos o grietas finas.

Tal como se describió anteriormente, la MFT es un indicador importante de las propiedades de polímero. La MFT es un indicador relacionado con (1) la temperatura de transición vítrea de la resina copolimérica, (2) el valor de SP de la resina copolimérica, (3) el contenido en ácido en la resina copolimérica, (4) el grado de neutralización (el contenido en base en relación con el contenido en ácido en la resina copolimérica), (5) el pH de la emulsión, y (6) las condiciones de temperatura (condiciones de calentamiento) para la emulsión durante o tras la neutralización.

Los ejemplos de componentes de monómero de vinilo copolimerizables con los componentes de monómero de vinilo que contienen grupo carboxilo en la emulsión de resina (a) copolimérica incluyen: metacrilato de metilo y (met)acrilonitrilo descritos a continuación; (met)acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo; monómeros de vinilo aromático tales como estireno y α -metilestireno; monómeros de vinilo que contienen un grupo funcional tales como monómeros de vinilo que contienen grupo amida tales como (met)acrilamida, monómeros de vinilo que contienen grupo hidroxilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, monómeros de vinilo que contienen grupo glicidilo tales como (met)acrilato de glicidilo, monómeros de vinilo que contienen grupo amino tales como (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, monómeros de vinilo que contienen grupo acetoxiacetoxilo tales como (met)acrilato de acetoacetoxietilo, monómeros que contienen grupo fosfórico tales como fosfato ácido de 2-metacrililoiloxietilo, y monómeros que contienen sulfonato tales como estirenosulfonatos; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; caboxiamidas insaturadas N-sustituidas tales como N-metilol(met)acrilamida; compuestos de vinilo heterocíclicos tales como vinilpirrolidona; compuestos de haluro de vinilideno tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; α -olefinas tales como etileno y propileno; y dienos tales como butadieno. Estos pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más tipos en combinación. Los ejemplos de los monómeros de vinilo copolimerizables incluyen además monómeros de vinilo que contienen grupo ciano que pertenecen a (met)acrilonitrilos. Puede usarse un monómero de vinilo que puede reticularse según se requiera, y los ejemplos de tales monómeros incluyen metileno-bis(met)acrilamida, divinilbenceno y di(met)acrilato que contiene cadenas de polietilenglicol. El monómero de vinilo que puede reticularse puede contener dos o más grupos vinilo.

El uso de metacrilato de metilo como componente de monómero de vinilo copolimerizable con el componente de monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo en la resina (a) copolimérica proporciona resistencia al agua aumentada, en particular propiedades antibloqueo en estado mojado por agua. En la resina (a) copolimérica, la cantidad de metacrilato de metilo basándose en 100 partes en peso de la resina (a) copolimérica no está particularmente limitada mientras todavía se alcance el objeto de la invención, y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 15 a 90 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 80 partes en peso. Cuando la cantidad de metacrilato de metilo no se encuentra en el intervalo, la resistencia al agua y las propiedades de formación de película pueden no estar equilibradas.

Por tanto, en la primera realización de la invención los componentes de monómero de vinilo para la resina (a) copolimérica incluyen metacrilato de metilo como componente esencial, y el parámetro de solubilidad (valor de SP) de la resina (a) copolimérica se encuentra en el intervalo de 19,4-22,5 (MPa)^{1/2} [de 9,5 a 11,0 (cal/cm³)^{1/2}], mediante lo cual la resistencia al agua, en particular las propiedades antibloqueo en estado mojado por agua, pueden aumentarse notablemente. Cuando el parámetro supera 22,5 (MPa)^{1/2} [11,0 (cal/cm³)^{1/2}], la emulsión de resina copolimérica tiene una hidrofilia tan alta que no se obtienen buenas propiedades antibloqueo en estado mojado por agua. Cuando los componentes de monómero de vinilo para la resina (a) copolimérica incluyen metacrilato de metilo como componente esencial y cuando el valor de SP de la resina (a) copolimérica es menor que 19,4 (MPa) [9,5 (cal/cm³)^{1/2}], la capa que puede obtenerse no será sólida y no mostrará suficiente adhesión con el medio de registro sensible al calor y se separará de este. En el caso anterior, la temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 20 a 80°C, más preferiblemente de 25 a 75°C. Cuando la temperatura de transición vítrea es menor que 20°C, la resistencia al calor será escasa. Cuando supera los 80°C, las propiedades de formación de película serán inferiores. Además, en el presente caso, es preferible, en vista de la MFT, ajustar la emulsión de la resina copolimérica a un pH no menor que 8,0, más preferiblemente a un pH de 9,0 mediante neutralización con una base.

El uso de (met)acrilonitrilo como componente de monómero de vinilo copolimerizable con el componente de monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo en la resina (a) copolimérica proporciona resistencia química aumentada, por ejemplo resistencia a plastificantes, aceites, grasas y disolventes. En la resina (a) copolimérica, la cantidad de (met)acrilonitrilo basándose en 100 partes en peso de la resina (a) copolimérica no está particularmente

limitada mientras todavía se logre el objeto de la invención, y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 15 a 80 partes en peso. Cuando la cantidad de (met)acrilonitrilo no se encuentra en este intervalo, la resistencia química y las propiedades de formación de película pueden no estar equilibradas. Cuando se usan metacrilato de metilo y (met)acrilonitrilo en combinación como componentes de monómero de vinilo copolimerizables con el componente de monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo en la resina (a) copolimérica, la cantidad de (met)acrilonitrilo se encuentra preferiblemente en el intervalo de 15 a 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso de la resina (a) copolimérica.

Por tanto, en la segunda realización de la invención se usa (met)acrilonitrilo como componente principal de monómero de vinilo copolimerizable con el componente de monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo en la resina (a) copolimérica, y el parámetro de solubilidad (valor de SP) es de 22,1-22,6 (MPa)^{1/2} [10,8-13,0 (cal/cm³)^{1/2}], mediante lo cual la resistencia química, por ejemplo resistencia a plastificantes, aceites, grasas y disolventes, puede aumentarse notablemente. Cuando el parámetro es menor que 22,1 (MPa)^{1/2} [10,8 (cal/cm³)^{1/2}], los plastificantes y los disolventes orgánicos pueden penetrar en la capa protectora (a través de las moléculas de resina) hasta alcanzar la capa sensible al calor, y puede deteriorarse la resistencia química hasta provocar coloración o alteración del color indeseadas. En el caso anterior, la temperatura de transición vítrea (T_g) se encuentra en el intervalo de 30 a 130°C. Cuando la temperatura de transición vítrea es menor que 30°C, la resistencia al calor será escasa. Cuando supera los 130°C, las propiedades de formación de película serán inferiores. Además, en este caso, en vista de la MFT se ajusta la emulsión a un pH menor que 8 cuando se neutraliza con una base.

Cuando se usa metacrilato de metilo y/o (met)acrilonitrilo como componente de monómero de vinilo copolimerizable con el componente de monómero de vinilo que contiene grupo carboxilo en la resina (a) copolimérica, pueden usarse los componentes de monómero de vinilo copolimerizables descritos anteriormente en combinación con estos siempre que la resina (a) copolimérica que puede obtenerse tenga el parámetro de solubilidad (valor de SP) y la temperatura de transición vítrea (T_g) mencionados anteriormente.

El diámetro de partícula promedio (en número) de la emulsión de resina copolimérica en la presente invención no está particularmente limitado, y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 50 a 500 nm, más preferiblemente de 70 a 300 nm. Un diámetro de partícula promedio excesivamente pequeño a menudo da como resultado una viscosidad demasiado alta de la emulsión. En tales casos, la concentración de resina en la producción debe ser baja, y el líquido de recubrimiento para formar la capa protectora no se seca rápidamente, lo que provoca desventajas económicas tales como productividad deteriorada de los materiales de registro sensibles al calor. Cuando el diámetro de partícula promedio es demasiado grande, la capa protectora que puede obtenerse no será densa y puede no lograr mantener intacta la capa de registro sensible al calor. Los diámetros de partícula pueden controlarse para dar el intervalo mencionado anteriormente alterando la composición de la emulsión de resina (a) copolimérica y mediante el uso de un tensioactivo.

El peso molecular promedio en peso de la resina (a) copolimérica en la emulsión no está particularmente limitado, y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 2.000.000, más preferiblemente de 50.000 a 1.000.000. Un peso molecular excesivamente bajo puede conducir a baja resistencia de la capa protectora. Un peso molecular excesivamente alto aumenta la probabilidad de problemas tales como alta viscosidad y propiedades de formación de película bajas.

La producción de la emulsión de la resina (a) copolimérica puede implicar un emulsionante según se requiera para obtener estabilidad. Los ejemplos de los emulsionantes incluyen tensioactivos aniónicos tales como sulfatos de alcoholes superiores, alquilbencenosulfonatos, sulfonatos alifáticos y alquildifenil éter sulfonatos; y tensioactivos no iónicos tales como ésteres alquílicos de polietilenglicoles, alquifenil éteres de polietilenglicoles y alquil éteres de polietilenglicoles. Estos pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más tipos en combinación. La cantidad del emulsionante no está particularmente limitada pero es preferiblemente mínima en vista de la resistencia al agua de la resina.

La producción de la emulsión de resina (a) copolimérica puede usar un iniciador de la polimerización. Los ejemplos de los mismos incluyen iniciadores solubles en agua tales como persulfatos, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos y ácido azobiscianovalérico; iniciadores solubles en aceite tales como azobisisobutironitrilo y peróxido de benzoílo; e iniciadores redox que son combinaciones de los iniciadores anteriores y agentes reductores. La cantidad del iniciador de la polimerización no está particularmente limitada y puede determinarse según la técnica convencional. Por ejemplo, el iniciador puede usarse en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso en relación con 100 partes en peso de los monómeros de vinilo.

La producción de la emulsión de resina (a) copolimérica puede implicar un modificador del peso molecular (agente de transferencia de cadena) según se requiera. Los ejemplos de los mismos incluyen mercaptanos tales como octilmercaptano, n-dodecilmercaptano y t-dodecilmercaptano; haluros de bajo peso molecular; 1-tioglicerol, dímeros de α -metilestireno y metalilsulfonatos.

La emulsión de la resina (a) copolimérica se neutraliza con una base. El neutralizador usado en el presente documento puede ser amoníaco (acuoso). Pueden usarse hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y aminas como

neutralizadores, pero el uso de los mismos puede disminuir la resistencia al agua de la capa protectora, dañar la cabeza térmica o reducir la sensibilidad al calor en la impresión térmica. El amoníaco (acuoso) está libre de tales efectos negativos. Además, debido a que se elimina fácilmente a temperaturas relativamente bajas, la resistencia al agua puede desarrollarse en un tiempo corto tras la formación de la capa protectora. En vista de la estabilidad en dispersión, el pH de la emulsión se ajusta preferiblemente a 7 o superior. Según el hallazgo de los presentes inventores, cuando la resina (a) copolimérica tiene una Tg baja o un valor de SP alto, las ventajas de la presente invención se logran controlando el pH de la emulsión de resina copolimérica a un nivel bajo pero no menor que 7, y controlando la MFT hasta por encima de 5°C.

Aunque la capa protectora a base de la resina (a) copolimérica tiene resistencia al calor suficiente requerida para los materiales de registro sensibles al calor, puede lograr propiedades mucho mejores tales como estabilidad en desplazamiento en la impresión térmica, propiedades antiadherentes y resistencia al calor conteniendo una resina (b) de copolímero de poliolefina. La resina (b) de copolímero de poliolefina comprende una única o dos o más α -olefinas que tienen de 2 a 16 átomos de carbono, y al menos una de tales resinas copoliméricas puede usarse en la invención. La resina de copolímero de poliolefina funciona para mejorar drásticamente la estabilidad en desplazamiento, las propiedades antiadherentes y la resistencia al calor que se requieren para la capa protectora. Los ejemplos de resinas de copolímero poliolefina incluyen homopolímeros y copolímeros de dos o más α -olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno. En particular, se prefieren etileno, propileno y 1-buteno.

El diámetro de partícula de la resina (b) de copolímero de poliolefina en la emulsión no está particularmente limitado pero preferiblemente pequeño. Por ejemplo, el diámetro de partícula puede ser de 2000 nm o menos, más preferiblemente de 1000 nm o menos. Con diámetros grandes, las partículas pueden formar una capa superior separada en la emulsión que contiene la resina (a) copolimérica o pueden no dispersarse de manera homogénea en la emulsión. Como resultado, la capa protectora puede no ser homogénea o puede no mostrar propiedades estables. Siendo los diámetros de partícula de no más de 1000 nm, las partículas pueden existir en el sistema de manera estable, homogénea e independiente. El peso molecular de la resina (b) de copolímero de poliolefina no está particularmente limitado, y preferiblemente es de no más de 10.000. Cuando el peso molecular es demasiado alto, la resina puede no lograr mejorar la estabilidad en desplazamiento en la impresión térmica, las propiedades antiadherentes y la resistencia al calor.

La razón en peso de sólidos de la resina (b) de copolímero de poliolefina con respecto a 100 partes en peso de los sólidos en la emulsión de resina (a) se encuentra en el intervalo de 10 a 0,5 partes en peso, preferiblemente de 10 a 1 parte en peso, más preferiblemente de 10 a 3 partes en peso. A más de 10 partes en peso, las propiedades de formación de película pueden deteriorarse y la capa protectora que puede obtenerse puede tener defectos. Además, una tinta impresa sobre la capa protectora puede no adherirse adecuadamente. A menos de 0,5 partes en peso, la estabilidad en desplazamiento y la resistencia al calor (estabilidad térmica) pueden no mejorarse.

Pueden usarse resinas copoliméricas conocidas además de la resina (a) copolimérica y la resina (b) de copolímero de poliolefina para constituir el material de registro sensible al calor, mientras todavía se logren las ventajas de la presente invención.

En la presente invención, la capa basada en la resina (a) copolimérica puede contener una carga según se requiera. La cantidad de la misma no está particularmente limitada, y el tipo y la cantidad de la carga pueden seleccionarse apropiadamente mientras todavía se logren las ventajas de la presente invención. Los ejemplos de las cargas incluyen cargas inorgánicas tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, talco, arcilla, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de zinc y sílice coloidal; y partículas finas orgánicas tales como resina de urea-formalina y partículas finas de poliestireno. Estas pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

Los ejemplos de los componentes opcionales distintos de las cargas incluyen lubricantes tales como sales de metal de ácidos grasos superiores y amidas de ácidos grasos superiores para mejorar la estabilidad en desplazamiento; absorbentes ultravioletas, antioxidantes, agentes antiespumantes, agentes humectantes, modificadores de la viscosidad y otros adyuvantes y aditivos.

No es obligatorio un agente de reticulación en la invención pero puede usarse de manera apropiada sin limitación siempre que se logren las ventajas de la invención. El agente de reticulación debe seleccionarse de manera apropiada de materiales que pueden reaccionar con los grupos carboxilo en la resina (a) copolimérica y diversos grupos funcionales derivados de los monómeros de vinilo copolimerizables (por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos metilol, grupos amino, grupos acetoacetilo, grupos glicidilo). Los ejemplos incluyen glioxal, dimetilol-urea, glicidil éteres de alcoholes polihidroxilados, dímero de ceteno, dialdehído-almidón, poliamidamina-epiclorohidrina, carbonato de zirconio y amonio, sulfato de aluminio, cloruro de calcio y ácido bórico.

Además, pueden usarse otras resinas acuosas bien conocidas en combinación con la resina (a) copolimérica para constituir la capa basada en la resina (a) copolimérica. Los ejemplos de las resinas incluyen resinas naturales (tales como alginato de sodio, almidón, caseína y celulosas) y resinas sintéticas (tales como poli(alcoholes vinílicos), látex

de caucho sintético, poliuretanos, resinas epoxídicas, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno). De éstos, se prefieren productos modificados de poli(alcoholes vinílicos), y los ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, poli(alcoholes vinílicos) modificados con carboxilo, poli(alcoholes vinílicos) modificados con resina epoxídica, poli(alcoholes vinílicos) modificados con silanol, poli(alcoholes vinílicos) modificados con acetoacetilo, poli(alcoholes vinílicos) modificados con amino, poli(alcoholes vinílicos) modificados con olefinas, poli(alcoholes vinílicos) modificados con amida y poli(alcoholes vinílicos) modificados con nitrilo.

El sistema de desarrollo del color de la capa de registro sensible al calor según la presente invención no está particularmente limitado. Los ejemplos del sistema de desarrollo del color incluyen un sistema que utiliza un colorante leuco y una sustancia ácida representada por una sustancia fenólica; un sistema que utiliza un compuesto de imino y un compuesto de isocianato; y un sistema que utiliza un compuesto leuco y un acoplador.

La capa de la composición (A) que es a base de la emulsión de la resina (a) copolimérica puede formarse tal como se describe a continuación para lograr el objeto de la presente invención. La composición (A) puede aplicarse sobre una capa de registro sensible al calor conocida que normalmente se proporciona sobre un papel, un papel sintético, una película, etc. como soporte, y/o puede aplicarse en la parte posterior del soporte, o entre el soporte y la capa de registro sensible al calor, en una cantidad de 1 a 10 g/m² en términos de peso seco, con uso de una máquina de recubrimiento con cuchilla de aire, una máquina de extensión con rodillos, una máquina de recubrimiento con rodillos con barra dosificadora inferior, o similares. La emulsión de la resina (a) copolimérica puede usarse de manera apropiada para formar partes en las que se requieren funciones tales como resistencia al agua y resistencia al calor, por ejemplo capas de registro sensibles al calor, de manera similar a la capa protectora.

Ejemplos

La presente invención se describirá en detalle mediante los ejemplos sin limitar el alcance de la invención. En los ejemplos, las partes y los % se refieren a partes en peso y % en peso a menos que se especifique lo contrario.

(Ejemplo de producción a-1)

Se cargó un matraz desmontable equipado con un agitador y un condensador de reflujo con 367 partes de agua desionizada y 0,3 partes de dodecibencenosulfonato de sodio. Entonces se purgó el matraz con gas nitrógeno y se aumentó la temperatura hasta 70°C. Tras esto, se añadió 1 parte de persulfato de potasio, y se añadió de manera continua una emulsión de monómeros de vinilo que tenía la siguiente composición a lo largo de un periodo de aproximadamente 4 horas. Entonces se aumentó la temperatura hasta 80°C y se mantuvo constante durante 2 horas, mediante lo cual se completó la polimerización. Tras completarse la polimerización, se añadió amoniaco acuoso para volver el líquido alcalino. Se mantuvo la temperatura constante durante otra hora para llevar a cabo los tratamientos de hidratación e hinchamiento/ablandamiento, y se enfrió el líquido hasta temperatura ambiente. Como resultado, se obtuvo una emulsión (a-1) de resina copolimérica que tenía un pH ajustado a aproximadamente 9,0 y un contenido en sólidos de aproximadamente el 20%.

Composición de emulsión de monómeros de vinilo:

Metacrilato de metilo	31 partes
Acrilonitrilo	18 partes
Metacrilato de butilo	39 partes
Ácido metacrílico	7 partes
Acrilamida	5 partes
Agua desionizada	40 partes
Dodecibencenosulfonato de sodio	0,5 partes

(Ejemplos de producción a-2 a a-8, y ejemplos de producción comparativos a-9 a a-16)

Se prepararon las emulsiones (a-2) a (a-8) de resina (a) copolimérica y las emulsiones (a-9) a (a-16) comparativas de la misma manera que en el ejemplo de producción (a-1), excepto porque se cambió la composición de monómeros de vinilo y/o el pH. Se ajustaron las emulsiones (a-2) a (a-6) a pH 9, y se ajustaron las emulsiones (a-7) y (a-8) a pH 7,5. Se ajustaron las emulsiones (a-9) a (a-11) a pH 9, se ajustaron las emulsiones (a-14) y (a-16) a pH 8, y se ajustó la emulsión (a-15) a pH 7.

La tabla 1 expone las composiciones, los resultados de polimerización, la MFT y la estabilidad en almacenamiento de las emulsiones de los ejemplos de producción y los ejemplos de producción comparativos.

Se evaluaron el parámetro de solubilidad (valor de SP), la temperatura de transición vítrea, la MFT, la estabilidad en producción y la estabilidad en almacenamiento de la siguiente manera.

(Parámetro de solubilidad y temperatura de transición vítrea)

ES 2 510 670 T3

Se calcularon el parámetro de solubilidad (valor de SP/unidad: $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) y la temperatura de transición vítrea (Tg/unidad: $^{\circ}\text{C}$) con software de cálculo CHEOPS (versión 4.0) fabricado por Million Zillion Software Inc. (MFT)

5 (MFT)

Se midió la MFT (temperatura de formación de película mínima) de la resina según la norma JIS K 6828-2.

(Estabilidad en producción)

10

Se evaluó la estabilidad en producción inspeccionando visualmente para detectar agregados durante la producción.

AA: La emulsión era estable con un aspecto blanco lechoso.

15

Las partículas no se agregaron durante la producción o no se adhirieron a la paleta de agitación. No hubo residuos.

BB: Se agregaron algunas partículas durante producción y se adhirieron a la paleta de agitación.

CC: La polimerización de la emulsión no tuvo lugar, o las partículas se agregaron y provocaron gelificación.

[Tabla 1]

Ejemplos de producción y ejemplos de producción comparativos

	Ejemplo de producción							
	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8
MMA	31	24	49	77	30	28		
ST		55	5	2	10			
AN	18					15	45	65
BMA	39	3				6		
BA		10	27	9			40	20
MA			10		44	27		
HEMA				7		8	5	5
MAc	7	6	2	5	8	6	5	5
AAM	5	2	5		8			
MAM			2			10	5	5
nDM				0,5			0,5	
pH	9	9	9	9	9	9	7,5	7,5
Estabilidad en producción	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
Valor de SP	10,26	9,53	9,77	9,67	10,31	10,75	10,99	11,43
Ig	44	61	27	71	35	45	65	104
MFT	10	18	25	25	7	13	17	30

	Ejemplo de producción comparativo										
	a-9	a-10	a-11	a-12	a-13	a-14	a-15	a-16			
MMA	5	44						31			
ST	25										
AN		12	75	45	45	30	18			65	
BMA	64						39				
BA		20	10	45	30	40				30	
MA											
HEMA		5	5	5	5	20					
MAC	6	15	5		15	10	7			5	
AAM		4					5				
MAM			5	5	5						
nDM			0,5			0,5					
pH	9	9	9	-	-	8	7			8	
Estabilidad en producción	AA	AA	BB	CC	CC	AA	AA	AA	AA	AA	AA
Valor de SP	9,23	10,6	11,82	10,75	11,38	10,89	10,26			11,19	
Tg	28	45	134	59	79	55	44			89,8	
MFT	<5	<5	>50	-	-	<5	>50			<5	

(MMA: metacrilato de metilo, ST: estireno, AN: acrilonitrilo, BMA: metacrilato de n-butilo, BA: acrilato de n-butilo, MA: acrilato de metilo, HEMA: metacrilato de 2-hidroxi-etilo, MAC: ácido metacrílico, AAM: acrilamida, MAM: metacrilamida, nDM: n-dodecilmercaptano)

A continuación, se describirán ejemplos y ejemplos comparativos en los que se produjeron materiales de registro sensibles al calor formando capas protectoras a partir de las emulsiones de los ejemplos de producción (a-1) a (a-8) y los ejemplos de producción comparativos (a-9) a (a-12) y (a-14) a (a-16). En los ejemplos y los ejemplos comparativos, las composiciones son en términos de partes en peso.

5 No se usaron las emulsiones (a-12) y (a-13) debido a la mala estabilidad en producción. Debido a que la estabilidad en almacenamiento de la emulsión (a-15) era muy mala, se usó la emulsión como ejemplo comparativo inmediatamente tras prepararse.

10 (Ejemplo 1)

Se combinaron 100 g de la emulsión (a-1) de resina copolimérica del ejemplo de producción con 2,5 g de una emulsión de resina de copolímero de olefina (CHEMIPEARL W4005 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) que tenía una concentración en sólidos del 40%. Se mezclaron juntas suficientemente con agitación. Se aplicó la mezcla sobre papel de procesador de texto sensible al calor disponible comercialmente (TAI-2026-W fabricado por KOKUYO Co., Ltd.) por medio de una máquina de recubrimiento con barra de manera que el peso seco fue de 1,6 g/m². Entonces se secó el recubrimiento (secado forzado a 50°C durante 60 segundos seguido por curado a 40°C durante 24 horas). Se obtuvo así un material de registro sensible al calor.

20 (Ejemplo 2)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-2) de resina copolimérica del ejemplo de producción, porque no se usó la emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W4005 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) y porque se añadieron 3,3 g de resina de poliamida epoxídica al 30% (EURAMINE P-5600 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) como agente de reticulación.

(Ejemplo 3)

30 Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-3) de resina copolimérica del ejemplo de producción, porque se usaron 1,5 g de una emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL WF640 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) y porque se añadieron 5 g de carbonato de zirconio y amonio al 20% (BAYCOAT 20 fabricado por Nippon Light Metal Co., Ltd.) como agente de reticulación.

35 (Ejemplo 4)

Se aplicó la emulsión (a-4) de resina copolimérica del ejemplo de producción sobre papel de procesador de texto sensible al calor disponible comercialmente (TAI-2026-W fabricado por KOKUYO Co., Ltd.) por medio de una máquina de recubrimiento con barra de modo que el peso seco fue de 1,6 g/m². Entonces se secó el recubrimiento (secado forzado a 50°C durante 60 segundos seguido por curado a 40°C durante 24 horas). Se obtuvo así un material de registro sensible al calor.

(Ejemplo 5)

45 Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-5) de resina copolimérica del ejemplo de producción, porque se usaron 0,5 g de una emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W950 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.), y porque se añadieron 2 g de glicidil éter de alcohol polihidroxilado (DENACOL EX-512 fabricado por Nagase ChemteX Corporation) como agente de reticulación.

50 (Ejemplo 6)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-6) de resina copolimérica del ejemplo de producción, porque se usaron 3,0 g de una emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W401 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.), y porque se añadió 1 g de un compuesto de aziridina polifuncional (CHEMITITE PZ-33 fabricado por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) como agente de reticulación.

60 (Ejemplo 7)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-7) de resina copolimérica del ejemplo de producción.

65 (Ejemplo 8)

ES 2 510 670 T3

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-8) de resina copolimérica del ejemplo de producción, y porque se usaron 2,5 g de una emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W400 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.).

5 (Ejemplo 9)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se usó la emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W4005 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.).

10 (Ejemplo comparativo 1)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-9) de resina copolimérica del ejemplo de producción, y porque se usó la emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W4005 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) en una cantidad de 0,3 g.

15 (Ejemplo comparativo 2)

(Ejemplo comparativo 2)

20 Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-10) de resina copolimérica del ejemplo de producción, porque se usaron 1,4 g de una emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W410 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.), y porque se añadieron 3,3 g de resina de poliamida epoxídica al 30% (EURAMINE P-5600 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) como agente de reticulación.

25 (Ejemplo comparativo 3)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-11) de resina copolimérica del ejemplo de producción, y porque se usaron 0,3 g de una emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W400 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.).

30 (Ejemplo comparativo 4)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-14) de resina copolimérica del ejemplo de producción, y porque no se usó la emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W4005 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.).

35 (Ejemplo comparativo 5)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-15) de resina copolimérica del ejemplo de producción.

40 (Ejemplo comparativo 6)

Se obtuvo un material de registro sensible al calor de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la emulsión (a-16) de resina copolimérica del ejemplo de producción, porque se usó la emulsión de resina de copolímero de olefina al 40% en sólidos (CHEMIPEARL W4005 fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.) en una cantidad de 2,0 g, y porque se añadieron 8 g de una dispersión al 50% de sílice en polvo fino (P-527 fabricado por MIZUSAWA KAGAKU) como carga.

50 Los materiales de registro sensibles al calor de los ejemplos 1 a 9 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se evaluaron mediante los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la tabla 2.

(1) Propiedades de formación de película

55 Se aplicó la emulsión de resina copolimérica sobre una placa de vidrio hasta un grosor de 76 μm por medio de un aplicador. Se secó el recubrimiento a temperatura ambiente durante un día. Se observó visualmente el estado de la película.

60 AA: Las propiedades de formación de película fueron buenas.

BB: Aunque la película se agrietó, tenía transparencia y podía usarse en la práctica.

CC: La emulsión no formó una película.

65 (2) Resistencia al agua

ES 2 510 670 T3

- 5 Se colocó una gota de agua sobre la superficie recubierta con polímero del material de registro sensible al calor. Se laminaron los materiales de registro sensibles al calor de manera que las superficies recubiertas con polímero estaban en contacto entre sí. Se sometió el laminado a una carga de 100 g/cm² a 40°C y al 65% de HR durante al menos 24 horas. Entonces se separaron los materiales el uno del otro para comprobar el bloqueo.
- AA: Los materiales se separaban fácilmente sin ningún bloqueo.
- 10 BB: Aunque se notó una ligera resistencia, los materiales se separaron sin problemas y las superficies recubiertas con polímero estaban libres de defectos.
- CC: Se notó una pequeña resistencia cuando se separaron los materiales y las superficies recubiertas con polímero tenían ralladuras dispersas que parecían ser defectos.
- 15 DD: La resistencia era tan fuerte que los materiales no se separaron con facilidad. Las superficies recubiertas con polímero tenían daños graves.
- (3) Resistencia a plastificantes
- 20 Se imprimió una imagen de patrón con sombras lisas sobre el material de registro sensible al calor con una impresora térmica (TH-PMD fabricada por Ohkura Electric Co., Ltd.) en las siguientes condiciones. Se aplicó una cinta adhesiva de poli(cloruro de vinilo), eléctricamente aislante, transparente (producto de NITTO DENKO CORPORATION) a la imagen. Se dejó reposar el material a 40°C durante 24 horas, y entonces se retiró la cinta. Se comparó la densidad entre las zonas en las que se había y no se había aplicado la cinta
- 25 Voltaje aplicado: 24 V
- Anchura de pulso: 1,74 ms
- 30 Energía aplicada: 0,34 mj/punto
- AA: No se redujo la densidad de impresión.
- 35 BB: Se redujo la densidad en zonas muy limitadas, pero el aspecto global no cambió.
- CC: Se redujo ligeramente la densidad de impresión global, pero no se provocaron problemas en el uso práctico.
- DD: La impresión desapareció.
- 40 (4) Estabilidad en desplazamiento
- Se imprimió una imagen de patrón negro liso en las mismas condiciones que en (3) usando la impresora térmica (TH-PMD fabricada por Ohkura Electric Co., Ltd.). Se observó la impresión.
- 45 AA: El ruido de impresión era bajo y no se adhirió contaminación al cabezal de impresión tras la impresión.
- BB: Aunque el ruido de impresión era relativamente alto, no se adhirió contaminación al cabezal de impresión y no hubo problemas en el uso práctico.
- 50 CC: Se adhirió contaminación al cabezal de impresión, y se eliminó parcialmente la capa protectora de la superficie impresa.
- (5) Estabilidad en almacenamiento
- 55 Se almacenó la emulsión de resina a 40°C durante 7 días para determinar la estabilidad en almacenamiento mediante observación visual de la emulsión.
- AA: Las propiedades no cambiaron antes ni después del almacenamiento.
- 60 BB: La resina había formado una película (materia foránea) sobre la superficie líquida o sobre la pared del envase.
- CC: La viscosidad de toda la emulsión había aumentado y la emulsión se había gelificado.

[Tabla 2]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6
Propiedades de formación de película	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB	AA	AA	AA	CC	AA	CC	AA
Resistencia al agua	AA	AA	AA	AA	AA	AA	CC	CC	AA	DD	DD	DD	CC	DD	BB
Resistencia a plastificantes	BB	CC	CC	CC	CC	BB	AA	AA	BB	DD	DD	DD	AA	DD	BB
Estabilidad en desplazamiento	AA	BB	AA	AA	BB	AA	AA	AA	BB	CC	AA	BB	CC	AA	AA
Estabilidad en almacenamiento	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB	BB	AA	CC	AA	CC

REIVINDICACIONES

1. Material, que es un material de registro sensible al calor que comprende en este orden
- 5 - un soporte
- una capa de registro sensible al calor que produce un color tras el calentamiento, y
- 10 - una capa protectora obtenida de una composición (A) que comprende una emulsión de, como componente principal, una resina (a) copolimérica que
- (1) comprende el 1-10% en peso, basándose en la resina (a) copolimérica, de un componente (i) de monómero de vinilo que tiene un grupo carboxilo, y un componente (ii) de monómero de vinilo que es copolimerizable con (i) y contiene metacrilato de metilo,
- 15 (2) tiene un valor de parámetro de solubilidad (SP), calculado usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de $19,4-22,5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ [$9,5-11,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$], y
- (3) tiene una temperatura de transición vítrea (Tg), calculada usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de 20-130°C;
- 20 y la emulsión de resina (a) copolimérica tiene una temperatura de formación de película mínima (MFT), medida según la norma JIS K 6828-2, de $5^\circ\text{C} < \text{MFT} < 50^\circ\text{C}$.
- 25 2. Material, que es un material de registro sensible al calor que comprende en este orden
- un soporte
- una capa de registro sensible al calor que produce un color tras el calentamiento, y
- 30 - una capa protectora obtenida de una composición (A) que comprende una emulsión de, como componente principal, una resina (a) copolimérica que
- (1) comprende el 1-10% en peso, basándose en la resina (a) copolimérica, de un componente (i) de monómero de vinilo que tiene un grupo carboxilo, y un componente (ii) de monómero de vinilo que es copolimerizable con (i) y contiene (met)acrilonitrilo,
- 35 (2) tiene un valor de parámetro de solubilidad (SP), calculado usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de $22,1-26,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ [$10,8-13,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$], y
- 40 (3) tiene una temperatura de transición vítrea (Tg), calculada usando CHEOPS 4.0 (Million Zillion Software Inc.), de 30-130°C;
- 45 y la emulsión de resina (a) copolimérica tiene
- una temperatura de formación de película mínima (MFT), medida según la norma JIS K 6828-2, de $5^\circ\text{C} < \text{MFT} < 50^\circ\text{C}$
- un pH de < 8 .
- 50 3. Material según la reivindicación 1, en el que la resina (a) copolimérica tiene Tg de 20-80°C.
4. Material según la reivindicación 1 ó 2, en el que la composición (A) comprende además una emulsión de una resina (b) de copolímero de poliolefina que comprende al menos una α -olefina C₂₋₁₆, en una cantidad tal que el contenido en sólidos de resina (b) es de 0,5-10 partes en peso por 100 partes en peso de resina (a).
- 55