

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 189**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/44**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2008** **PCT/JP2008/067964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2009** **WO09048016**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2008** **E 08837908 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016** **EP 2210744**

54 Título: **Material de registro termosensible**

30 Prioridad:

**10.10.2007 JP 2007264342**

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

**24.02.2017**

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 y  
ISHIZUKA, TOMOKAZU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 603 189 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 un material de registro termosensible.

#### Técnica anterior

10

Los materiales de registro termosensible, que incluyen una capa de registro termosensible sobre una base, tal como papel o una película de plástico, se han usado ampliamente como hojas de salida de máquinas de fax, terminales de medición industrial, terminales médicos, terminales portátiles, sistemas POS y sistemas de tickets.

15 En los materiales de registro termosensible, para proteger una capa de registro termosensible de agua, plastificantes, grasas y aceites, disolventes y similares, en general se forma una capa protectora en la capa de registro termosensible.

20 Por ejemplo, las emulsiones de copolímero de (met)acrilamida se han investigado como materiales usados para dicha capa protectora (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 1, 2, y 3). Aunque las capas protectoras formadas a partir de estas emulsiones de copolímero de (met)acrilamida convencionales tienen una alta resistencia al agua, a los disolventes y al calor, las capas protectoras a veces sufren de cuarteamiento por flexión y hay espacio para la mejora en la resistencia al rayado de las mismas.

25 El documento de patente 4 describe una emulsión para un material de registro sensible al calor que se utiliza como un componente de resina de la capa protectora de un material de registro sensible al calor. En la emulsión, una resina de copolímero que se obtiene por polimerización de metacrilamida y un monómero de vinilo que tiene un grupo carboxílico se dispersa sustancialmente en la superficie de una partícula de resina que se obtiene por polimerización de un monómero de vinilo.

30

[Documento de patente 1] Patente JP nº 2953630

[Documento de patente 2] Publicación internacional WO 2001/053108

35 [Documento de patente 3] Publicación internacional WO 2006/028111

[Documento de patente 4] JP 2001-270251 A

#### Memoria descriptiva de la invención

40

Problemas que debe solucionar la invención

45 Es un objetivo de la presente invención dar a conocer un material que tiene menos probabilidad de causar el cuarteamiento por flexión, una alta resistencia al rayado y es adecuado para una capa protectora de un material termosensible.

#### Medidas para solucionar los problemas

50 Como resultado de las investigaciones de los problemas descritos anteriormente, los autores de la presente invención completaron la misma descubriendo que una capa protectora para un material

termosensible formado por una mezcla de una emulsión que contiene partículas de polímero formadas de un polímero particular y un compuesto de urea particular sigue fácilmente la deformación de una base, tiene menos probabilidad de causar cuarteamiento por flexión y una alta resistencia al rayado debido a que la capa protectora es

55

maleable y flexible.

Un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención incluye

60

una base, una capa de registro termosensible formada sobre la base y una capa protectora formada sobre la capa de registro termosensible,

65 en el que la capa protectora se forma a partir de una mezcla que contiene una emulsión (a) que contiene partículas formadas de un polímero hidrófobo (1) y un polímero hidrófilo (2); y un compuesto de urea no reticulante (b) que es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en urea, monoalquilureas, dialquilureas, hidroxialquilureas y biuret.

Preferentemente, el polímero hidrófobo (1) contiene una unidad constitutiva derivada de acrilonitrilo. Preferentemente, el polímero hidrófilo (2) contiene una unidad constitutiva derivada de metacrilamida.

Preferentemente, el material de registro termosensible contiene entre 1 y 50 partes en peso del compuesto de urea no reticulante (b) por 100 partes en peso en total del polímero hidrófobo (1) y del polímero hidrófilo (2).

#### Ventajas

Un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención no solo tiene una alta resistencia al agua, a los disolventes y al calor, sino que también tiene menos probabilidad de causar el cuarteamiento por flexión y una alta resistencia al rayado debido a que una capa protectora del mismo es maleable y flexible.

#### Mejor forma de llevar a cabo la invención

Un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención se caracteriza por un material para una capa protectora formada sobre una capa de registro termosensible.

El material para una capa protectora contiene una emulsión (a) y un compuesto de urea no reticulante (b). La emulsión (a) se caracteriza por contener partículas formadas de un polímero hidrófobo (1) y un polímero hidrófilo (2).

#### Polímero hidrófobo (1)

El polímero hidrófobo (1) es un polímero que tiene una baja afinidad para disolventes acuosos. Entre los ejemplos de monómeros hidrófobos (c) para el polímero hidrófobo se incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, monómeros de vinilo aromático, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, y divinilbenceno, monómeros que contienen un grupo nitrilo, tales como (met)acrilonitrilo,  $\alpha$ -olefinas, tales como etileno y propileno, y dienos, tales como butadieno. Estos monómeros hidrófobos (c) se usan solos o en combinación.

El polímero hidrófobo (1) se puede copolimerizar con un monómero hidrófilo (d), tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo o vinilpirrolidona, sin disminuir la hidrofobicidad.

El polímero hidrófobo (1) contiene una unidad constitutiva derivada del monómero hidrófobo (c) y tiene una baja afinidad para disolventes acuosos usados en emulsiones. Preferentemente, el polímero hidrófobo (1) contiene un 50% en peso o más unidad constitutiva derivada del monómero hidrófobo (c).

La cantidad de monómero hidrófobo (c) varía en general de 50 a 99 partes en peso, preferentemente de 60 a 99 partes en peso y más preferentemente de 70 a 99 partes en peso, por 100 partes en peso de sólidos en los componentes de monómero que constituyen el polímero hidrófobo (1).

Una cantidad de monómero hidrófobo (c) fuera de este intervalo tiende a dar como resultado partículas inestables.

La cantidad de monómero(s) distinto(s) del monómero hidrófobo (c) varía en general de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 40 partes en peso y más preferentemente de 1 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso de sólidos en los componentes de monómero que constituyen el polímero hidrófobo (1).

Preferentemente, el polímero hidrófobo (1) contiene una unidad constitutiva derivada de acrilonitrilo. Un polímero hidrófobo (1) que contiene una unidad constitutiva derivada de acrilonitrilo se denomina en lo sucesivo polímero de acrilonitrilo hidrófobo. Preferentemente, el polímero de acrilonitrilo hidrófobo es un polímero que contiene un 10% en peso o más de unidad constitutiva derivada de acrilonitrilo.

La cantidad de acrilonitrilo varía en general de 10 a 90 partes en peso, preferentemente de 20 a 80 partes en peso y más preferentemente de 40 a 70 partes en peso, por 100 partes en peso de sólidos en los componentes de monómero que constituyen el polímero de acrilonitrilo hidrófobo.

Una cantidad de acrilonitrilo dentro de estos intervalos tiende a dar como resultado una alta resistencia al agua y resistencia a plastificantes de la capa protectora.

La cantidad de monómeros distintos del acrilonitrilo varía en general de 10 a 90 partes en peso, preferentemente de 20 a 80 partes en peso y más preferentemente de 30 a 60 partes en peso, por 100 partes en peso de sólidos en los componentes de monómero que constituye el polímero hidrófobo (1).

El polímero hidrófobo (1) tiene en general un punto de transición vítrea en el intervalo de -20 °C a 90 °C y preferentemente de 0 °C a 70 °C. El punto de transición vítrea por debajo de -20 °C puede dar como resultado una baja resistencia térmica de la capa protectora. El punto de transición vítrea por encima de 90 °C reduce el nivel de maleabilidad de la capa protectora y puede dar como resultado el cuarteamiento de la capa protectora que afecte a

la estabilidad de almacenamiento de la capa de registro termosensible.

El polímero hidrófobo (1) puede tener cualquier tamaño medio de partícula (promedio en número), siempre que el polímero hidrófobo (1) se pueda usar en un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención, y preferentemente tiene un tamaño medio de partícula (promedio en número) en el intervalo de 20 a 500 nm y más preferentemente de 70 a 300 nm. Un tamaño medio de partícula excesivamente pequeño puede dar como resultado una viscosidad muy alta de la emulsión. En este caso, es necesario reducir el contenido de resina en la producción. Esto se traduce en un largo tiempo de secado de una solución de recubrimiento para una capa protectora y una baja productividad de un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención. Por lo tanto, un tamaño medio de partícula excesivamente pequeño es desfavorable económicamente. Por otra parte, un tamaño medio de partícula excesivamente grande puede dar como resultado un brillo muy bajo y una estabilidad de almacenamiento de la capa de registro termosensible baja, porque una capa protectora densa es difícil de formar sobre sí misma. El tamaño de partícula se puede alterar con el peso molecular y la composición del polímero hidrófobo (1) y un agente tensioactivo, y se ajusta dentro del intervalo descrito anteriormente.

El polímero hidrófobo (1) tiene en general una media ponderada del peso molecular en el intervalo de 10.000 a 2.000.000 y preferentemente de 100.000 a 2.000.000, según lo determinado por GPC.

Polímero hidrófilo (2)

El polímero hidrófilo (2) es un polímero que tiene una alta afinidad para disolventes acuosos usados en emulsiones.

Preferentemente, el polímero hidrófilo (2) contiene una unidad constitutiva derivada de metacrilamida. Un polímero hidrófilo (2) que contiene una unidad constitutiva derivada de metacrilamida se denomina en lo sucesivo polímero hidrófilo de metacrilamida. Preferentemente, el polímero hidrófilo de metacrilamida es un polímero que contiene un 30% en peso o más unidad de unidad constitutiva derivada de metacrilamida.

El polímero hidrófilo de metacrilamida es un polímero que se produce por copolimerización de componentes de monómero compuestos de metacrilamida y un monómero copolimerizable insaturado opcional con metacrilamida.

La cantidad de metacrilamida varía en general de 30 a 98 partes en peso, preferentemente 40 a 98 partes en peso y más preferentemente 50 a 95 partes en peso, por 100 partes en peso de sólidos en los componentes de monómero que constituyen el polímero hidrófilo de metacrilamida.

La cantidad de monómero copolimerizable insaturado con metacrilamida varía en general de 2 a 70 partes en peso, preferentemente de 2 a 60 partes en peso y más preferentemente 5 a 50 partes en peso, por 100 partes en peso de sólidos en los componentes de monómero que constituyen el polímero hidrófilo de metacrilamida.

Una cantidad de metacrilamida dentro de estos intervalos tiende a dar como resultado una alta estabilidad en desplazamiento (resistencia al calor), resistencia al plastificante, resistencia al aceite y resistencia a los disolventes de la capa protectora.

Una cantidad de metacrilamida por debajo del límite inferior puede dar como resultado una resistencia al calor insuficiente, una falta de estabilidad en desplazamiento y una resistencia al plastificante de la capa protectora insuficiente.

Una cantidad de metacrilamida por encima del límite superior puede dar como resultado un deterioro de la función de estabilización (coloide protector), dando lugar a una viscosidad muy alta o incluso la agregación en la producción de partículas.

Ejemplos del monómero copolimerizable insaturado con metacrilamida opcionalmente usados en la presente invención incluyen (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de 2-(N-metilamino) etilo, (met)acrilato de 2-(N,N-dimetilamino) etilo y (met)acrilato de glicidil, ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, monómeros que contienen un grupo nitrilo, tales como (met)acrilonitrilo, ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido (met)acrílico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido crotonico, monómeros de vinilo aromático, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno y divinilbenceno, y amidas de ácidos carboxílicos N-sustituidas insaturadas, tales como (met)acrilamida de N-metilol. Entre otros, los monómeros insaturados que tienen grupos funcionales, tales como un grupo carboxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo metilol y un grupo glicidilo, se usan preferentemente.

Estos monómeros insaturados se usan solos o en combinación.

El polímero hidrófilo de metacrilamida en general tiene una media ponderada del peso molecular en el intervalo de 5.000 a 500.000, preferentemente de 10.000 a 300.000, según lo determinado por GPC.

## Procedimiento para producir partículas

Preferentemente, las partículas compuestas de los dos polímeros usados en la presente invención tienen una estructura en la que el polímero hidrófilo (2) se distribuye sustancialmente en la superficie del polímero hidrófobo (1).

- 5 La estructura en la que el polímero hidrófilo (2) se distribuye sustancialmente en la superficie del polímero hidrófobo (1) puede ser una estructura en la que el polímero hidrófilo (2) está presente en parte de la superficie del polímero hidrófobo (1) o una estructura de dos capas en la que la superficie del polímero hidrófobo (1) está completamente cubierta con el polímero hidrófilo (2). Un aspecto de las partículas compuestas de los dos polímeros usados en la presente invención es las partículas en las que el polímero hidrófobo (1) forma un núcleo, y el polímero hidrófilo (2)
- 10 forma un cuerpo envolvente. Las partículas pueden contener partículas solo compuestas por el polímero hidrófilo (2) o partículas solo compuestas por el polímero hidrófobo (1) sin comprometer el objetivo de la presente invención.

Las partículas pueden ser producidas por cualquier procedimiento siempre que se produzcan las partículas compuestas de los dos polímeros. Entre los ejemplos de procedimiento se incluyen un procedimiento en el que el

15 polímero hidrófobo (1) y el polímero hidrófilo (2) se producen de forma simultánea, un procedimiento en el que el polímero hidrófobo (1) y el polímero hidrófilo (2) producidos de forma individual se mezclan, un procedimiento en el que se produce el polímero hidrófobo (1) y, seguidamente, el polímero hidrófilo (2) se produce en presencia del polímero hidrófobo (1) y un procedimiento en el que se produce el polímero hidrófilo (2) y, seguidamente, el polímero hidrófobo (1) se produce en presencia del polímero hidrófilo (2).

- 20 La relación en peso (contenido en sólidos) del polímero hidrófobo (1) con el polímero hidrófilo (2) varía en general de 100 partes en peso del polímero hidrófobo (1) a 20 a 200 partes en peso, preferentemente de 50 a 150 partes en peso, del polímero hidrófilo (2).
- 25 Una cantidad excesivamente pequeña de polímero hidrófilo (2) puede dar como resultado una baja estabilidad de polimerización, lo que puede provocar la formación de una gran cantidad de agregado en la producción del polímero hidrófobo (1) y un deterioro de la resistencia al calor de la capa protectora, que es una de las propiedades físicas más esenciales de la presente invención. Por otra parte, a una cantidad excesivamente grande de polímero hidrófilo (2), un componente de polímero en la emulsión (a) tiende a ser muy duro y quebradizo. Por lo tanto, la capa
- 30 protectora resultante puede tener insuficiente maleabilidad incluso si se altera el punto de transición vítrea de un monómero insaturado del polímero hidrófobo (1).

- En la producción del polímero hidrófobo (1) o el polímero hidrófilo (2), un agente tensioactivo o un polímero soluble en agua se pueden usar apropiadamente para impartir estabilidad de polimerización y estabilidad de
- 35 almacenamiento.

Los ejemplos del tensioactivo incluyen tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos no iónicos.

Entre los ejemplos de polímero soluble en agua se incluyen poli(alcohol vinílico) y poli(etilenglicol).

- 40 Aunque las cantidades de tensioactivo y polímero soluble en agua se limitan, se minimizan preferentemente teniendo en cuenta la resistencia al agua del polímero.

- Entre los ejemplos de iniciadores de polimerización usados en la producción del polímero hidrófobo (1) o el polímero hidrófilo (2) se incluyen persulfatos, tales como persulfato de amonio, iniciadores solubles en agua, tales como 4,4'-azobis(4-ácido cianovalérico) y peróxido de hidrógeno, iniciadores solubles en aceite, tales como peróxido de benzoilo y azobisisobutyronitrilo, e iniciadores redox. La cantidad de iniciador de la polimerización no está limitada y se puede determinar de acuerdo con una técnica conocida. La cantidad de iniciador usada en la copolimerización de
- 45 componentes monómeros que contienen metacrilamida varía en general de 0,1 a 10 partes en peso y preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso (contenido en sólidos) de los componentes monómeros.

- En caso de ser necesario, también se usa un modificador del peso molecular (agente de transferencia de cadena), por ejemplo, un mercaptano, tales como t-dodecilmercaptano o n-dodecilmercaptano, o un haluro de bajo peso
- 55 molecular.

- En la presente invención, se usa una base como agente neutralizante para impartir solubilidad en agua al polímero hidrófilo (2). Después de la formación del polímero hidrófobo (1), un agente de neutralización también se usa un agente neutralizante para controlar el pH de la emulsión (a). Entre los ejemplos de agente neutralizante se incluyen amonio (acuoso). Aunque entre otros ejemplos de agente neutralizante se incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y diversas aminas, estos agentes neutralizantes pueden dar como resultado una baja resistencia al agua, daños a cabezales térmicos o la desensibilización de la coloración térmica. El uso de amonio (acuoso) no causa estos efectos negativos. Además, dado que el amonio (acuoso) se puede eliminar a una temperatura relativamente baja, la resistencia al agua después de la formación de la capa protectora aparece de forma ventajosa en un corto
- 60 período de tiempo. El pH no se limita y varía, preferentemente, de 7 a 10 en vista de la estabilidad de almacenamiento de la emulsión (a) y la estabilidad mecánica.
- 65

Si es necesario, puede usarse un monómero de reticulado. Entre los ejemplos de monómero de reticulación se incluyen metilenbis(met)acrilamida, divinilbenceno y di(met)acrilatos que contienen una cadena poli(etilenglicol).

- 5 La temperatura de polimerización en la producción de un polímero se limita y varía preferentemente de 30 °C a 95 °C, de manera particularmente preferentemente de 50 °C a 85 °C, en vista del tiempo de producción y la conversión (velocidad de reacción) de monómeros a un copolímero.

- La emulsión (a) puede tener cualquier viscosidad y preferentemente tiene una viscosidad en el intervalo de 5 a 10.000 mPas en un contenido en sólidos del 20%, como se determinó con un viscosímetro de tipo BM (Nº rotor de 1 a 4, 60 revoluciones, 25 °C de temperatura).

- Las partículas compuestas de los dos polímeros usados en la presente invención pueden tener cualquier tamaño medio de partícula (promedio en número) siempre que las partículas se puedan usar en un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención y, preferentemente, tengan un tamaño medio de partícula (promedio en número) en el intervalo de 50 a 800 nm, más preferentemente de 100 a 800 nm.

- Un tamaño medio de partícula excesivamente pequeño tiende a dar como resultado una alta viscosidad de emulsión y un deterioro en la aptitud para ser trabajado. Por otra parte, un tamaño medio de partícula excesivamente grande tiende a dar como resultado una baja estabilidad de la dispersión y la precipitación de las partículas.

Compuesto de urea no reticulante

- Una capa protectora usada en la presente invención se forma a partir de una mezcla que contiene la emulsión (a) y el compuesto de urea no reticulante (b).

- El compuesto de urea no reticulante se refiere a un compuesto de urea que no sea un compuesto que pueda reaccionar con un grupo funcional (por ejemplo, un grupo carboxi) que pueda estar contenido en los dos polímeros que forman las partículas para formar una estructura reticulada tipificada por un compuesto de urea, tal como dimetilolurea, para usarse como agente de reticulación.

El compuesto de urea no reticulante (b) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en urea, monoalquilureas, dialquilureas, hidroxialquilureas y biuret.

- Una capa protectora que contiene el compuesto de urea no reticulante tiende a tener maleabilidad y flexibilidad.

Entre otros, la urea se prefiere en particular debido a su alta solubilidad en agua y, por consiguiente, en emulsión.

- La proporción del compuesto de urea no reticulante varía en general de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 5 a 45 partes en peso y más preferentemente de 5 a 40 partes en peso, por 100 partes en peso en total (contenido en sólidos) del polímero hidrófobo (1) y el polímero hidrófilo (2) en la emulsión (a).

- La proporción del compuesto de urea no reticulante dentro de estos intervalos tiende a dar como resultado una suficiente maleabilidad y flexibilidad de la capa protectora. Además, la capa protectora tiende a presentar una alta resistencia al rayado.

- La proporción del compuesto de urea no reticulante por debajo del límite inferior puede dar como resultado una insuficiente maleabilidad y flexibilidad de la capa protectora. Además, la capa protectora tiende a presentar una baja resistencia al rayado.

- La proporción del compuesto de urea no reticulante por encima del límite superior puede dar como resultado un deterioro de la resistencia al agua de la capa protectora.

Material de registro termosensible

- Un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención comprende una base, una capa de registro termosensible formada sobre la base y una capa protectora formada sobre la capa de registro termosensible, en el que la capa protectora se forma a partir de una mezcla que contiene una emulsión (a) que contiene partículas formadas de un polímero hidrófobo (1) y un polímero hidrófilo (2) y un compuesto de urea no reticulante (b).

Mediante la adición del compuesto de urea no reticulante (b), la capa protectora tiende a presentar maleabilidad y flexibilidad. Además, la capa protectora tiende a presentar una alta resistencia al rayado.

- Por lo tanto, el uso de una mezcla de la emulsión (a) y el compuesto de urea no reticulante (b) como una capa protectora de un material de registro termosensible, tiende a mejorar la resistencia al agua, la resistencia a los

disolventes y la resistencia al calor del material de registro termosensible. Además, el material de registro termosensible tienen menos probabilidad de provocar cuarteamiento por flexión y tiende a mejorar la resistencia al rayado.

- 5 Entre los ejemplos de la base se incluyen en general papel, láminas de plástico y películas. La capa de registro termosensible es, aunque no en sentido limitativo, una capa de registro termosensible conocida. La capa de registro termosensible puede ponerse debajo de una capa de imprimación.

- La capa protectora se forma generalmente mediante la aplicación a la capa de registro termosensible con una  
10 máquina de recubrimiento con cuchilla de aire, una máquina de extensión con rodillos de huecogravado, una máquina de recubrimiento con rodillos, u otro dispositivo de recubrimiento con un peso en seco en el intervalo de 1 a 10 g/m<sup>2</sup>.

- En la presente invención, la capa protectora puede contener carga si es necesario. La cantidad de carga no está  
15 limitada, y el tipo y la cantidad de carga se pueden determinar apropiadamente sin comprometer el objeto de la presente invención. Entre los ejemplos de carga se 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 cinc y sílice coloidal, y partículas finas orgánicas, tales como resina de urea-formalina y polvos finos de poliestireno. Estas cargas se usan solas o en combinación.

- 20 Entre los ejemplos de componentes opcionales que no sean carga se incluyen mejoradores de resistencia al agua (agentes de reticulación), lubricantes para mejorar la estabilidad en desplazamiento (resistencia al calor y antiadherente), tales como sales de metal de ácidos grasos superiores, amidas de ácidos grasos superiores y partículas finas de poliolefina de bajo peso molecular, absorbentes ultravioleta, antioxidantes, agentes  
25 antiespumantes, agentes humectantes, agentes de control de viscosidad, y otros auxiliares y agentes aditivos.

- Entre otros, los mejoradores de resistencia al agua (agentes de reticulación) son adecuados debido a que los mejoradores de resistencia al agua (agentes de reticulación) pueden mejorar aún más la solidez de una capa protectora, la durabilidad de una capa termosensible y una imagen registrada, y la idoneidad de un cabezal térmico  
30 (estabilidad en desplazamiento y adherencia). Entre los ejemplos de agentes de reticulación se incluyen glixal, dimetilol-urea, glicidil éteres de alcoholes polihídricos, dímero de ceteno, dialdehído-almidón, poliamidamina-epiclorohidrina modificada, carbonato de amonio y zirconio, sulfato de aluminio, cloruro de calcio y ácido bórico.

- Si es necesario, también es posible usar otra resina acuosa conocida como material constituyente de una capa protectora en la presente invención. Entre los ejemplos de dicha resina se incluyen resinas naturales (tales como  
35 alginato de sodio, almidón, caseína y celulosas) y resinas sintéticas. Entre otros, se prefiere poli(alcohol vinílico) modificado. Entre los ejemplos de poli(alcoholes vinílicos) modificados se incluyen, aunque no en sentido limitativo, los modificados con carboxilo, modificados con acetoacetilo, modificados con resina epoxídica, modificados con silanol, modificados con amino, modificados con olefina, modificados con amida y modificados con nitrilo(alcohol  
40 vinílico).

- Es posible aplicar una capa protectora en la presente invención no solo a la parte superior de una capa de registro termosensible o a la parte posterior de una base, sino también a cualquier área que pueda mejorar la función de la  
45 capa protectora.

- Una capa de registro termosensible en la presente invención puede tener cualquier sistema de formación de color. Entre los ejemplos de sistema de formación de color se incluyen un sistema que usa un colorante leuco y una sustancia ácida, típicamente una sustancia fenólica; un sistema que utiliza un compuesto de imino y un compuesto de isocianato; y un sistema que utiliza un compuesto diazoico y un acoplador.

- 50 Para impartir un mayor brillo y brillo especular a una capa protectora en la presente invención, se puede someter una superficie a tratamiento de fundición o aplicar una solución de revestimiento para una capa protectora a un tambor metálico especular o una película de PET plana y, después del secado, transferir la capa de revestimiento a una capa de registro termosensible bajo presión.

## 55 EJEMPLOS

- La presente invención se describirá más específicamente a continuación con referencia a ejemplos. No obstante, la presente invención no está limitada a estos ejemplos. A menos que se especifique lo contrario, las partes y % en los  
60 ejemplos representan partes en peso y % en peso.

### Ejemplo de producción 1

- Un matraz separable con un agitador y un condensador de reflujo se cargó con 60 partes de agua desionizada, 0,1  
65 partes de dodecilbencenosulfonato de sodio y 1,0 partes de persulfato de potasio, se purgó con gas nitrógeno y se calentó a 70 °C.

Seguidamente, una emulsión de monómero con la composición indicada a continuación se añadió de forma continua al matraz durante aproximadamente cuatro horas. La polimerización de aproximadamente cuatro horas produjo una emulsión de semillas (3-1) con un contenido en sólidos aproximado del 50%.

5

Composición de emulsión de monómero

|    |                                  |            |
|----|----------------------------------|------------|
|    | Acrilonitrilo                    | 20 partes  |
|    | Metacrilato de metilo            | 36 partes  |
| 10 | Acrilato de 2-etilhexilo         | 36 partes  |
|    | Metacrilato de 2-hidroxietilo    | 5 partes   |
|    | Ácido metacrílico                | 3 partes   |
|    | Dodecilbencenosulfonato de sodio | 0,3 partes |
|    | Agua desionizada                 | 40 partes  |

15

Un matraz separable con un agitador y un condensador de reflujo se cargó con 1.000 partes de la emulsión de semillas (S-1), 650 partes de agua desionizada, 95 partes de metacrilamida y 155 partes de una solución acuosa en la que 5 partes de ácido metacrílico se disolvieron previamente en 150 partes de amonio acuoso al 0,5%, se purgó con gas nitrógeno y se calentó a 50 °C. Después de que la metacrilamida se disolviera completamente, la temperatura se aumentó a 70 °C.

20

A continuación, se añadió al matraz una solución acuosa que contiene 5 partes de persulfato de amonio en 100 partes de agua desionizada. La polimerización de aproximadamente tres horas produjo una emulsión de copolímero (EM-1) con un contenido en sólidos aproximado del 30%.

25

Ejemplo de producción 2

Un matraz separable con un agitador y un condensador de reflujo se cargó con 60 partes de agua desionizada, 0,1 partes de dodecil sulfato de sodio y 1,0 partes de persulfato de potasio, se purgó con gas nitrógeno y se calentó a 70 °C.

30

Seguidamente, una emulsión de monómero con la composición indicada a continuación se añadió de forma continua al matraz durante aproximadamente cuatro horas. La polimerización de aproximadamente cuatro horas produjo una emulsión de semillas (S-2) con un contenido en sólidos aproximado del 50%.

35

Composición de emulsión de monómero

|    |                                  |            |
|----|----------------------------------|------------|
|    | Acrilonitrilo                    | 60 partes  |
|    | Estireno                         | 5 partes   |
| 40 | Acrilato de butilo               | 30 partes  |
|    | Metacrilato de 2-hidroxietilo    | 2 partes   |
|    | Ácido metacrílico                | 3 partes   |
|    | n-dodecil mercaptano             | 0,1 partes |
|    | Dodecilbencenosulfonato de sodio | 0,3 partes |
| 45 | Agua desionizada                 | 40 partes  |

Un matraz separable con un agitador y un condensador de reflujo se cargó con 200 partes de la emulsión de semilla (S-2) y 300 partes de agua desionizada, y se calentó a 75 °C.

Después de añadir 2,0 partes de persulfato de amonio al matraz, se añadió agitando de forma continua una mezcla de monómeros de vinilo y agua con la composición indicada a continuación durante dos horas. Después de dos horas adicionales, se completó la polimerización. El enfriamiento a 40 °C o menos y el ajuste a un pH de 8,0 con amonio acuoso produjo una emulsión de copolímero (EM-2) con un contenido en sólidos aproximado del 25%.

Mezcla de monómeros de vinilo y agua

|    |                               |            |
|----|-------------------------------|------------|
|    | Metacrilamida                 | 85 partes  |
|    | Metacrilato de 2-hidroxietilo | 5 partes   |
|    | Ácido acrílico                | 10 partes  |
| 60 | Agua desionizada              | 200 partes |

Un matraz separable con un agitador y un condensador de reflujo se cargó con 100 partes de agua desionizada, se purgó con gas nitrógeno y se calentó a 80 °C.

Después de añadir 2,0 partes de persulfato de amonio al matraz, se añadió agitando de forma continua una mezcla de monómeros de vinilo y agua desionizada con la composición indicada a continuación durante dos horas. Después



de dos horas adicionales, se completó la polimerización. El enfriamiento a 40 °C o menos y el ajuste a un pH de 7,0 con amonio acuoso produjo una solución acuosa de una resina de copolímero (A-I) con un contenido en sólidos aproximado del 25%.

#### 5 Mezcla de monómeros de vinilo y agua

|    |                               |            |
|----|-------------------------------|------------|
|    | Metacrilamida                 | 55 partes  |
|    | Metacrilato de 2-hidroxietilo | 15 partes  |
|    | Ácido metacrílico             | 20 partes  |
| 10 | Metalilsulfonatos de sodio    | 5 partes   |
|    | Acrilato de butilo            | 5 partes   |
|    | Agua desionizada              | 200 partes |

Se añadieron sesenta partes de agua desionizada para ajustar el contenido en sólidos a 800 partes de una solución acuosa de la resina de copolímero (A-I). La temperatura se volvió a aumentar a 75 °C bajo una purga de nitrógeno.

Después de añadir 0,5 partes de 4,4'-azobis(4-ácido cianoaléico), se añadió de forma continua una emulsión de monómeros de vinilo con la composición indicada a continuación durante tres horas. Después de tres horas adicionales, se completó la polimerización. El enfriamiento a 40 °C o menos y el ajuste a pH de 8,0 con amonio acuoso produjo una emulsión de resina acuosa blanca lechosa (EM-3) con un contenido en sólidos aproximado del 30%.

#### Composición de emulsión de monómero de vinilo

|    |                                 |             |
|----|---------------------------------|-------------|
| 25 | Acrilonitrilo                   | 70,0 partes |
|    | Acrilato de butilo              | 30,0 partes |
|    | Dodecibencenosulfonato de sodio | 0,1 partes  |
|    | Agua desionizada                | 40,0 partes |

#### 30 Procedimiento de evaluación

##### (1) Evaluación de la estabilidad en desplazamiento

Se formó una imagen de patrón de impresión en negro liso con una impresora térmica (Ohkura Electric Co., Ltd.: TH-PMD) usando el papel termosensible resultante de las condiciones siguientes. Se examinaron la intensidad acústica (crujidos), la contaminación de un cabezal y la alimentación del papel para evaluar la estabilidad en desplazamiento del papel termosensible en base a los siguientes criterios.

#### Condiciones

|    |                  |               |
|----|------------------|---------------|
| 40 | Voltaje aplicado | 24 V          |
|    | Ancho de pulso   | 1,74 ms       |
|    | Energía aplicada | 0,34 mJ/punto |

#### 45 Criterios

Bueno: Sin crujidos, sin contaminación de cabezal y alimentación de papel excelente.

Malo: Grandes crujidos, contaminación de cabezal y alimentación de papel mala.

##### 50 (2) Densidad de color

Se formó una imagen en las mismas condiciones que (1) usando el papel termosensible resultante y la densidad de la imagen se midió con un densitómetro Macbeth (RD-918, fabricado por GretagMacbeth).

##### 55 (3) Evaluación de la resistencia al agua

Después de presionar un bloque caliente a 140 °C contra el papel termosensible resultante durante un segundo, se frotó 20 veces una sección de registro termosensible de color con un trozo de gasa con agua mediante un probador de solidez al frote tipo Gakushin (en condición sin carga). Se inspeccionó visualmente una pérdida de la sección de registro termosensible para evaluar la resistencia al agua del papel termosensible en base a los siguientes criterios.

#### Criterios

65 Bueno: Sin pérdida.

Aceptable: Aunque se produce una ligera pérdida, los caracteres impresos se pueden reconocer visualmente.

Malo: Se produce una pérdida y los caracteres impresos no se pueden reconocer visualmente.

5 (4) Resistencia a plastificantes

Después de presionar un bloque caliente a 140 °C se presionó contra el papel termosensible resultante durante un segundo, se fijó una cinta adhesiva transparente eléctricamente aislante de poli(cloruro de vinilo) (fabricada por Nitto Denko Co.) a una sección de registro termosensible de color. Después de dejar el papel termosensible a 40 °C durante 24 horas, se retiró la cinta adhesiva y se midió la densidad después de la fijación con un densitómetro Macbeth.

(5) Resistencia al rayado

15 Una sección incolora del papel termosensible resultante se frotó 100 veces con un trozo de gasa seca mediante un probador de solidez al frote tipo Gakushin (con una carga de 100 gf). Se aplicó una solución acuosa de isopropanol al 20% a la sección de frote. Se inspeccionó visualmente la apariencia para evaluar la resistencia al rayado del papel termosensible en base a los siguientes criterios. En presencia de un rayado, el mismo se impregna de alcohol para que revele un color y permita su visión a simple vista.

20 Criterios

Excelente: Sin rayado.

25 Bueno: Muy pocos rayados.

Aceptable: Algunos rayados, pero suficiente para el uso práctico.

Malo: Muchos rayados y baja resistencia al rayado.

30 (6) Resistencia al cuarteamiento por flexión

El papel termosensible resultante se enrolló alrededor de una varilla con un diámetro de 3 mm. Una sección incolora del papel termosensible se dispuso mirando hacia el exterior. A continuación, se aplicó una solución acuosa de isopropanol al 20% a la sección incolora del papel termosensible. Se inspeccionó visualmente la apariencia para evaluar la resistencia al cuarteamiento por flexión del papel termosensible en base a los siguientes criterios. En presencia de un cuarteado, el mismo se impregna de alcohol para que revele un color y permita su visión a simple vista.

40 Criterios

Excelente: Sin cuarteado.

Bueno: Muy pocos cuarteados.

45 Aceptable: Algunos cuarteados, pero suficiente para el uso práctico.

Malo: Muchas cuarteados y baja resistencia al cuarteamiento por flexión.

50 EJEMPLO 1

Cien partes de la emulsión (EM-1) producida en el Ejemplo de producción 1 se mezclaron homogéneamente con 101,1 partes de agua desionizada, 11,5 partes de una solución acuosa de carbonato de amonio y zirconio al 13% (fabricada por Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Zircosol AC-7) que sirvió como agente de reticulación y 3 partes de 1,3-dimetilurea. La aplicación posterior de la mezcla a un papel termosensible con superficie sin tratar disponible comercialmente para procesadores de texto en un peso en seco de 3 g/m<sup>2</sup> con un recubridor de barra y secado (secado forzado a 60 °C durante 30 segundos, y posterior envejecimiento en una atmósfera con 20 °C/60% de humedad relativa durante siete días) produjo un papel termosensible. El papel termosensible resultante se evaluó como se describe anteriormente. En la tabla 1 se muestran los resultados.

60 EJEMPLO 2

Se produjo un papel termosensible del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que 89,7 partes de agua desionizada, 8,3 partes de solución acuosa al 30% de poliamidamina-epiclorohidrina modificada (fabricada por Mitsui Chemicals, Inc., Euramine P-56G0) sirvieron como agente de reticulación y se añadieron 5 partes de urea a 100 partes de la emulsión (EM-2) producida en el Ejemplo de producción 2. El papel termosensible resultante se evaluó

como se describe anteriormente. En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO 3

5 Se produjo un papel termosensible del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que 104,1 partes de agua desionizada, 10 partes de solución acuosa al 30% de poliamidamina-epiclorohidrina modificada (fabricada por Mitsui Chemicals, Inc., Euramine P-5600) sirvieron como agente de reticulación, y se añadieron 1,5 partes de

10 biuret a 100 partes de la emulsión (EM-3) producidas en el Ejemplo de producción 3. El papel termosensible resultante se evaluó como se describe anteriormente.

En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO 4

15 Se produjo un papel termosensible del mismo modo que en el Ejemplo 2 excepto que las 5 partes de urea usadas en el Ejemplo 2 se sustituyeron con 7,5 partes de urea. El papel termosensible resultante se evaluó como se describe anteriormente.

20 En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO 5

25 Se produjo un papel termosensible del mismo modo que en el Ejemplo 3 excepto que las 1,5 partes de biuret usadas en el Ejemplo 3 se sustituyeron con 0,8 partes de urea y 0,8 partes de dimetilol-urea. El papel termosensible resultante se evaluó como se describe anteriormente. En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 1

30 Se produjo un papel termosensible del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que 63,5 partes de agua desionizada y 8,3 partes de solución acuosa al 30% de poliamidamina-epiclorohidrina modificada (fabricada por Mitsui Chemicals, Inc., Euramine P-5600) que sirvieron como agente de reticulación se añadieron a 100 partes de la emulsión (EM-2) producida en el Ejemplo de producción 2. El papel termosensible resultante se evaluó como se describe anteriormente. En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 2

40 Se produjo un papel termosensible del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que 235,2 partes de agua desionizada, 19,2 partes de una solución acuosa de carbonato de amonio y zirconio al 13% (fabricada por Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Zircosol AC-7) sirvieron como agente de reticulación, y se añadieron 5 partes de urea a 100 partes de la emulsión de semillas (S-1) producida en el Ejemplo de producción 1. El papel termosensible resultante se evaluó como se describe anteriormente.

En la tabla 1 se muestran los resultados.

45

[Tabla 1]

Tabla 1 Resultados de evaluación del papel termosensible

|                               | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| Ejemplo de producción         | EM-1      | EM-2      | EM-3      | EM-2      | EM-3      | EM-2                  | S-1                   |
| Estabilidad en desplazamiento | Bueno     | Bueno     | Bueno     | Bueno     | Bueno     | Bueno                 | Malo                  |
| Densidad de color             | 1,62      | 1,58      | 1,55      | 1,63      | 1,54      | 1,60                  | 1,36                  |
| Resistencia al agua           | Bueno     | Bueno     | Aceptable | Aceptable | Aceptable | Bueno                 | Malo                  |
| Resistencia a plastificantes  | 0,98      | 1,47      | 1,49      | 1,47      | 1,46      | 1,45                  | 0,55                  |
| Resistencia al rayado         | Bueno     | Excelente | Bueno     | Excelente | Aceptable | Malo                  | Malo                  |
| Cuarreamiento por flexión     | Bueno     | Excelente | Bueno     | Excelente | Aceptable | Malo                  | Aceptable             |

Como se desprende de los resultados mostrados en la Tabla 1, los materiales de registro termosensibles de acuerdo con los ejemplos presentan una estabilidad en desplazamiento, densidad de color, resistencia al agua y resistencia al plastificante excelentes. Los materiales de registro termosensibles de acuerdo con los ejemplos también presentan una alta resistencia al rayado. Además, puesto que se proporciona maleabilidad y flexibilidad a la capa protectora, el cuarteamiento por flexión de los materiales de registro termosensibles se produce en raras ocasiones.

#### Aplicabilidad industrial

Un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención no solo tiene una alta resistencia al agua, a los disolventes y al calor, sino que también tiene menos probabilidad de causar el cuarteamiento por flexión y una alta resistencia al rayado. Por tanto, un material de registro termosensible de acuerdo con la presente invención se puede usar adecuadamente como hojas de salida de máquinas de fax, terminales de medición industrial, terminales médicos, terminales portátiles, sistemas POS y sistemas de tickets.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material de registro termosensible que comprende:
  - 5 una base; una capa de registro termosensible formada sobre la base; y una capa protectora formada sobre la capa de registro termosensible,  
en el que la capa protectora se forma a partir de una mezcla que contiene una emulsión (a) que contiene partículas formadas de un polímero hidrófobo (1) y un polímero hidrófilo (2); y un compuesto de urea no reticulante (b) que es  
10 al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en urea, monoalquilureas, dialquilureas, hidroxialquilureas y biuret.
2. El material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero hidrófobo (1) contiene una unidad constitutiva derivada de acrilonitrilo.  
15
3. El material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero hidrófilo (2) contiene una unidad constitutiva derivada de metacrilamida.
4. El material de registro termosensible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en  
20 el que el material de registro termosensible contiene entre 1 y 50 partes en peso del compuesto de urea no reticulante (b) por 100 partes en peso en total del polímero hidrófobo (1) y del polímero hidrófilo (2).