

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 479**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/333** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014** **E 14156227 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016** **EP 2910384**

54 Título: **Material de registro termosensible con una combinación novedosa de aceptores cromogénicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.03.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STORK, DR., GERHARD;  
NEUKIRCH, MATTHIAS y  
BECERRA SIABATO, DIANA VALENTINA**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

**ES 2 606 479 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Material de registro termosensible con una combinación novedosa de aceptores cromogénicos.

- 5 La invención se refiere, en primer lugar, a un material de registro termosensible con un sustrato en forma de cinta y al menos una capa de registro termosensible configurada sobre al menos una de las dos caras del sustrato en forma de cinta, conteniendo esta capa de registro termosensible de acuerdo con la invención una combinación novedosa de aceptores cromogénicos.
- 10 Los materiales de registro termosensibles que reaccionan al suministro externo de calor con la formación de color se conocen desde hace muchos años y, en general, gozan de una gran popularidad, que entre otras cosas se debe a que su uso conlleva enormes ventajas para el empresario que dispensa tickets y/o comprobantes de compra. Debido a que, en un procedimiento de registro termosensible de este tipo los componentes cromogénicos, que son precursores de colorantes, y los aceptores cromogénicos, denominados también reveladores (de color), que reaccionan con ellos cuando se suministra calor están contenidos en el material de registro propiamente dicho, se puede colocar un gran número de termoimpresoras desprovistas de tóneres y cartuchos de tinta cuya función ya no tiene que ser controlada periódicamente. En particular, esta tecnología innovadora se ha impuesto de forma general en la circulación pública de personas y en el comercio minorista.
- 15 En el pasado reciente, sin embargo, han ido surgiendo dudas sobre la compatibilidad de determinados aceptores cromogénicos con el medio ambiente, que, si bien por una parte carecen de fundamento científico, por otra no pueden ser desatendidas por la industria y, en especial, por el comercio. Así, las críticas se centran especialmente en los materiales de registro termosensibles que contienen
- 25 - bisfenol-A, que es 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, y  
 - bisfenol-S, que es 4,4'-dihidroxidifenilsulfona,  
 lo que, en primer lugar, ha aumentado el uso de  
 - Pergafast<sup>®</sup> 201, que es N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxifenil)-urea, de la empresa BASF Corporation,  
 y
- 30 - D8, que es 4-[(4-1-(metiletoxi)fenil)sulfonil]fenol.  
 Ante esta situación del mercado que ha cambiado radicalmente en poquísimos tiempo, los inventores han reconocido la necesidad de proporcionar más materiales de registro termosensibles en los que, por una parte, el aceptor cromogénico dispuesto dentro de la capa de registro termosensible fuera, a ser posible, completamente biodegradable y no perjudicial para el medio ambiente y que, por otra, se pudieran fabricar de una forma todavía razonable económicamente, pues al fin y al cabo el cliente y/o el consumidor final deberán poder seguir comprando también los mejores productos.
- 35 Desde el punto de vista de los inventores, el estado de la técnica más próximo es el documento **EP 2 574 645 A1**, que, al igual que la presente propuesta, también propone un material de registro termosensible con un sustrato y una capa de registro termosensible configurada sobre él con un precursor de colorante y un aceptor cromogénico, en el que este último contiene una molécula compuesta por un ácido n-valente y oligómeros del poli(ácido láctico) agrupados n veces alrededor de este ácido, o está formado por esta molécula. Este documento revela asimismo que un aceptor cromogénico como el descrito anteriormente se ha de combinar, dado el caso, con otros aceptores cromogénicos, que se seleccionan entonces de la lista que comprende:
- 45 - bisfenol-A, que es 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano,  
 - bisfenol-S, que es 4,4'-dihidroxidifenilsulfona,  
 - Pergafast<sup>®</sup> 201, que es N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxifenil)-urea, de la empresa BASF Corporation,  
 - D8, que es 4-[(4-1-(metiletoxi)fenil)sulfonil]fenol,
- 50 si bien este tipo de combinación posible tendrá menos importancia en la práctica en lo que al bisfenol-A y bisfenol-S se refiere, puesto que el interés del mercado por materiales de registro termosensibles apunta precisamente en la dirección de aceptores cromogénicos especialmente respetuosos con el medio ambiente. Del documento, por lo demás muy relevante, no se desprende ninguna sugerencia con respecto a la combinación de aceptores cromogénicos basados en oligómeros del poli(ácido láctico) con otros aceptores cromogénicos más allá de los componentes enumerados anteriormente.
- 55 En el documento **US 2005 282,704 A1** se señala el uso posible de copolímeros del poli(ácido láctico) como absorbedores de energía en materiales de registro termosensibles. La publicación para información de solicitud de

patente alemana **DE 22 53 772 A1** propone finalmente un pliego de registro con una capa reveladora de color que, además de un polímero ácido, contiene una sal metálica o un ácido carboxílico orgánico, por ejemplo un ácido carboxílico alifático, mencionándose aquí el ácido 2-hidroxi-2,4-dimetilpentanoico, entre otros.

- 5 Por último, el documento **US 2004/258,857 A1** propone un material de registro no reactivo cuyo sustrato elástico contiene poli(ácido láctico). Por el documento **US 2005/112,302 A1** se conoce a su vez un elemento de registro para chorro de tinta cuyo recubrimiento permeable a la tinta contiene un material basado en poli(ácido láctico).

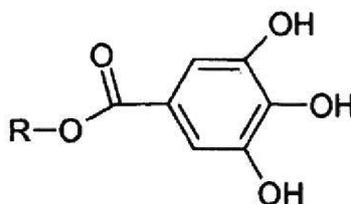
El objetivo antes mencionado se alcanza, considerando y valorando el estado de la técnica antes expuesto, mediante un material de registro termosensible propuesto en el presente documento, que comprende

- un sustrato en forma de cinta que presenta una cara anterior y una cara posterior opuesta a ella,
- al menos una capa de registro termosensible sobre al menos una de las dos caras del sustrato en forma de cinta, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aceptor cromogénico una combinación compuesta al menos

15

- por uno, dos, tres o más de tres (compuestos) aceptores cromogénicos de fórmula (1)

Fórmula (1):



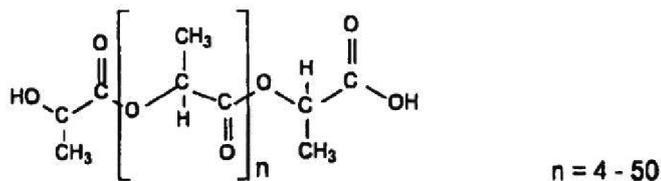
20

en la que R es un grupo alquilo,

- y por al menos un aceptor cromogénico secundario que contiene oligómeros del ácido láctico de acuerdo con la fórmula (3)

25

Fórmula (3):



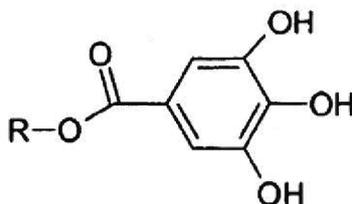
- 30 Se prefiere que en la fórmula (1), R sea un grupo alquilo que comprende 1 a 25 átomos de carbono, con muy especial preferencia 10 a 20 átomos de carbono. Un compuesto aceptor cromogénico de este tipo se prefiere muy especialmente en el sentido de la invención y se conoce bajo el nombre de éster estearílico del ácido gálico, o también como galato de estearilo. Los compuestos de la fórmula (1) son sustancias que se componen de materia presente en la naturaleza y se utilizan especialmente como antioxidantes en alimentos, entre los cuales se cuentan, por ejemplo, galato de etilo (E 313),
- 35 galato de propilo (E310), galato de octilo (E 311) y galato de dodecilo (E 312), que se usan en productos de panadería y pastelería, margarina, mazapán, pralinés, sopas deshidratadas y patatas fritas, entre otros.

En una forma de realización muy especialmente preferida de la invención, el objetivo propuesto se alcanza mediante un material de registro termosensible que comprende

- 40 • un sustrato en forma de cinta que presenta una cara anterior y una cara posterior opuesta a ella,
- al menos una capa de registro termosensible sobre al menos una de las dos caras del sustrato en forma de cinta, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aceptor cromogénico una combinación compuesta al menos

- por uno, dos, tres o más de tres (compuestos) aceptores cromogénico de la fórmula (1)

Fórmula (1):

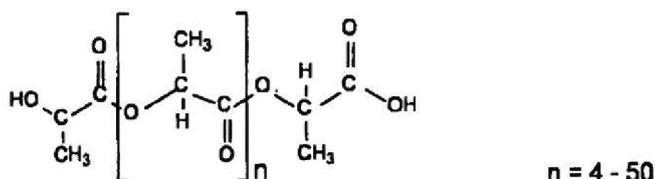


5

en la que R es un grupo alquilo,

- y por al menos un aceptor cromogénico secundario que contiene una molécula o está formado por una molécula compuesta por un ácido n-valente y oligómeros del ácido láctico de acuerdo con la fórmula (3) agrupados n veces  
10 alrededor de este ácido.

Fórmula (3):

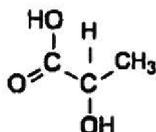


15

Para entender mejor la presente invención cabe señalar en primer lugar que el ácido láctico se puede representar mediante la fórmula (2)

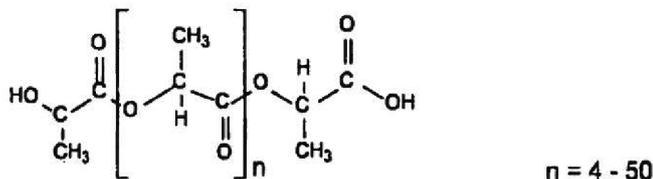
Fórmula (2):

20



El poli(ácido láctico) se caracteriza por que, como forma de realización específica del poliéster, es un plástico completamente biodegradable, lo que se aplica, en particular, al caso en que el poli(ácido láctico) es un compuesto de  
25 ácidos lácticos dextrógiros (ácido láctico L+), que se prefiere muy especialmente en el sentido de la presente invención. Puesto que el poli(ácido láctico) contiene, en ambos extremos de las largas moléculas poliméricas, un grupo hidroxilo no aprovechable y solo un grupo carboxilo que se puede considerar reactivo con los precursores de colorante, respectivamente, el uso de los oligómeros del ácido láctico como aceptor cromogénico secundario o como parte del aceptor cromogénico secundario constituye una forma de realización preferida de la invención. Los oligómeros del ácido  
30 láctico se pueden representar mediante la fórmula (3):

Fórmula (3):



Tras estudios intensos que sirvieron de base para esta invención, los inventores han reconocido ahora que resulta especialmente ventajoso aumentar el número de grupos carboxilo aprovechables agrupando los oligómeros del ácido láctico  $n$  veces alrededor de un ácido  $n$ -valente, lo que se deberá considerar, como se ha expuesto anteriormente, como una forma de realización muy especialmente preferida de la presente invención.

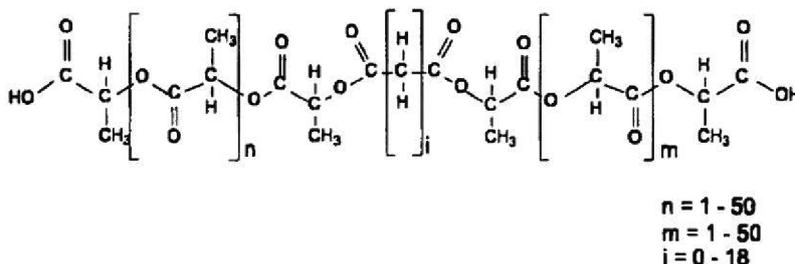
Como ejemplos de ácidos divalentes preferidos en el marco de esta forma de realización muy especialmente preferida se consideran los ácidos seleccionados de la lista que comprende:

- 10 ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico, diácido tridecanoico, diácido tetradecanoico, diácido hexadecanoico.

Una molécula de este tipo se puede representar mediante la fórmula (4):

15

Fórmula (4):



- 20 Otros ejemplos de ácidos divalentes son aquellos ácidos seleccionados de la lista que comprende:

Ácido maleico, ácido fumárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glutámico, ácido aspártico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico.

Un ejemplo muy especialmente preferido de un ácido divalente que se puede usar extraordinariamente bien en el sentido

- 25 de la presente invención es el ácido oxálico, que da lugar a una molécula aceptora cromogénica secundaria formada por una molécula central de ácido oxálico y dos oligómeros del ácido láctico. Una molécula de este tipo se considera un ejemplo muy especialmente preferido de un aceptor cromogénico secundario de acuerdo con la invención, el cual, junto con un compuesto aceptor cromogénico de acuerdo con la fórmula (1), en particular y con muy especial preferencia junto con un éster estearílico del ácido gálico, y con un precursor de colorante, es capaz de reaccionar para generar un color apreciable visualmente. Además del compuesto aceptor cromogénico de acuerdo con la fórmula (1) y un aceptor cromogénico secundario compuesto por una molécula central de ácido oxálico y dos oligómeros del ácido láctico, también es posible usar en el marco de la presente invención, como componente adicional de la capa de registro termosensible, aceptores cromogénicos adicionales, por ejemplo clásicos, como los que se mencionan también en el apartado [0003].

35

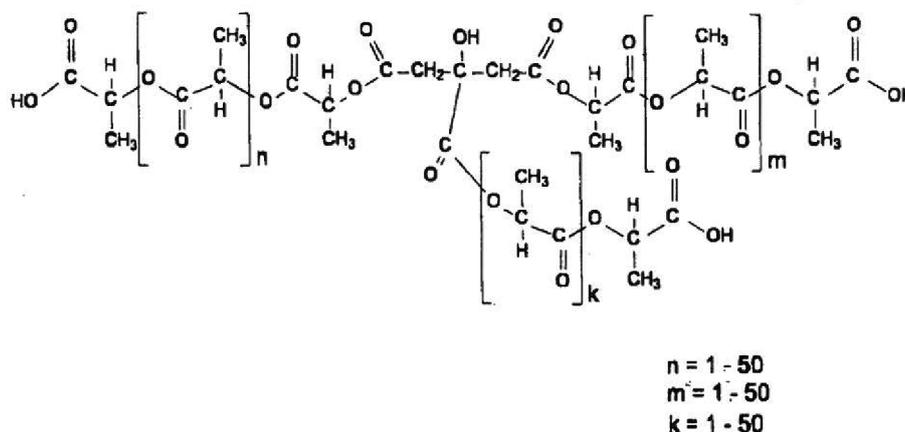
En el sentido de la presente invención, resulta asimismo muy especialmente preferido agrupar los oligómeros del ácido láctico alrededor de un ácido trivalente, para lo cual se presta, en particular, el ácido cítrico, que da lugar a una molécula aceptora cromogénica secundaria compuesta por una molécula central de ácido cítrico y tres oligómeros del ácido láctico. Una molécula de este tipo se considera un ejemplo muy especialmente preferido de un aceptor cromogénico

- 40 secundario de acuerdo con la invención, el cual, junto con un compuesto aceptor cromogénico de acuerdo con la fórmula (1), en particular y con muy especial preferencia junto con un éster estearílico del ácido gálico, y con un precursor de

colorante, es capaz de reaccionar para generar un color apreciable visualmente. Además del compuesto aceptor cromogénico de acuerdo con la fórmula (1) y un aceptor cromogénico secundario compuesto por una molécula central de ácido cítrico y tres oligómeros del ácido láctico, también es posible usar en el marco de la presente invención, como componente adicional de la capa de registro termosensible, aceptores cromogénicos adicionales, por ejemplo clásicos, 5 como los que se mencionan también en el apartado [0003].

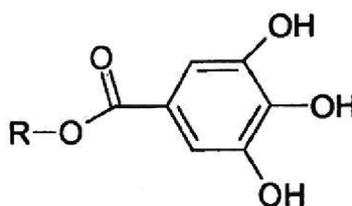
Una molécula compuesta por una molécula central de ácido cítrico y tres oligómeros del ácido láctico se puede representar mediante la fórmula (5):

10 Fórmula (5):



En el sentido de la presente invención también se puede concebir una capa de registro termosensible que como 15 aceptor cromogénico contiene una combinación de  
 - uno, dos, tres o más de tres (compuestos) aceptores cromogénicos de la fórmula (1)

Fórmula (1):



20

en la que R es un grupo alquilo,

- y un primer aceptor cromogénico secundario que contiene una molécula o está formado por una molécula compuesta 25 por un ácido n-valente y oligómeros del ácido láctico agrupados n veces alrededor de este ácido  
 - y al menos un segundo aceptor cromogénico secundario que contiene una molécula o está formado por una molécula compuesta por un ácido m-valente y oligómeros del ácido láctico agrupados m veces alrededor de este ácido,

con la condición de que  $m \neq n$ . En este caso preferido se pueden ajustar selectivamente los factores reológicos de la 30 masa de recubrimiento para la formación de la capa de registro termosensible y su sensibilidad al calor inductor del color. Esta forma de realización de la invención con al menos dos aceptores cromogénicos secundarios compuestos por materiales diferentes se considera igualmente otra forma de realización especialmente preferida de la invención. También en este caso se puede concebir en el marco de la presente invención el uso, como material adicional de la 35 capa de registro termosensible, de aceptores cromogénicos adicionales, por ejemplo clásicos, como los que se mencionan también en el apartado [0003], además de un compuesto aceptor cromogénico de acuerdo con la fórmula (1) y los dos aceptores cromogénicos secundarios según la realizaciones anteriores.

La combinación propuesta de uno, dos, tres o más de tres (compuestos) aceptores cromogénicos de la fórmula (1) y aceptores cromogénicos secundarios basados en oligómeros del ácido láctico conforme a la fórmula (3) permite obtener, en todas las formas de realización explicadas anteriormente y, en particular, en todas aquellas descritas como preferidas, un material de registro termosensible en el que, por una parte, la totalidad del componente aceptor cromogénico dispuesto dentro de la capa de registro termosensible es en gran medida completamente biodegradable y no es perjudicial para el medio ambiente y que, por otra, se puede fabricar de forma económicamente razonable. Mientras que los compuestos aceptores cromogénicos conforme a la fórmula (1) garantizan una densidad de impresión dinámica totalmente convincente en el material de registro termosensible pero acarrear el inconveniente de un amarilleamiento perceptible, y en muchos casos inaceptable, del material de registro termosensible, los aceptores cromogénicos secundarios basados en oligómeros del ácido láctico conforme a la fórmula (3) evitan este amarilleamiento en un grado sorprendente, de modo que el material de registro termosensible propuesto resulta completamente convincente tanto respecto a su termosensibilidad como respecto a su estabilidad en el lugar del color. En numerosos estudios que sirvieron de base para este documento se ha observado que se ha de ajustar una relación en % en peso (anhidro) entre los compuestos aceptores cromogénicos de la fórmula (1) y los aceptores cromogénicos secundarios que contienen oligómeros del ácido láctico según la fórmula (3) comprendida en principio en el intervalo preferido de 10:1 a 1:1,25, mejor en el intervalo de 3,25:1 a 1:1,25. Para obtener los mejores resultados, especialmente en cuanto a la densidad de impresión dinámica y la estabilidad en el lugar del color, sin amarilleamiento excesivo del material de registro termosensible propuesto, y en particular en un ambiente húmedo, se aplica un intervalo óptimo muy especialmente preferido de 3,25:1 a 1:1, y aún mejor un intervalo de 2,5:1 a 1,25:1.

Como precursores de colorante que se pueden usar en la capa de registro termosensible, el material de registro termosensible propuesto presenta preferentemente al menos una sustancia seleccionada de la lista que comprende: 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano. Se prefiere muy especialmente el 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, también conocido como ODB-2.

Para garantizar una densidad de impresión dinámica convincente la capa de registro termosensible presenta una cantidad de precursor de colorante basado en fluorano, en particular de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, que se encuentra en el intervalo de 0,25 g/m<sup>2</sup> a 0,7 g/m<sup>2</sup>. Al mismo tiempo, se prefiere muy especialmente que se ajuste, independientemente de ello y, mejor aún, simultáneamente con ello, una relación en % en peso (anhidro) entre el precursor de colorante basado en fluorano y los compuestos aceptores cromogénicos de acuerdo con la fórmula (1) comprendida en el intervalo de 1:1,5 a 1:2,5, mejor aún en el intervalo de 1:1,55 a 1:2.

Ya solo por motivos medioambientales, pero también porque la presente invención lo permite tecnológicamente, el material de registro termosensible de acuerdo con la invención permite prescindir por completo de sensibilizadores, lo que resulta preferible y consecuente en el sentido de la presente invención. Si aun así se han de usar sensibilizadores, que pueden estar contenidos para aumentar la sensibilidad de respuesta térmica, se prestan en este caso especialmente los sensibilizadores como, por ejemplo: 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, p-benciloxibenzoato de bencilo, metilolestearamida, amida del ácido esteárico, p-bencilbifenilo, 1,2-di(fenoxi)etano, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, m-terfenilo, oxalato de dibencilo, éter bencilnaftílico, tereftalato de dimetilo y difenilsulfona.

Los aglutinantes adecuados para la incorporación en la capa de registro termosensible son, por ejemplo, aglutinantes hidrosolubles, tales como almidón, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, poli(alcohol vinílico), poli(alcoholes vinílicos) modificados, copolímeros de etileno/ alcohol vinílico, poli(acrilatos de sodio), copolímeros de acrilamida/ acrilato, terpolímeros de acrilamida/ acrilato/ metacrilato, así como sales alcalinas del copolímero de estireno/ anhídrido del ácido maleico o del copolímero de etileno/ anhídrido del ácido maleico, pudiéndose utilizar los aglutinantes solos o en combinación entre ellos; como aglutinantes para la incorporación en la capa de registro termosensible también se prestan aglutinantes de látex insolubles en agua, tales como copolímeros de estireno/ butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/ butadieno y copolímeros de acrilato de metilo/ butadieno. En el sentido de la presente invención, los aglutinantes especialmente preferidos son poli(alcohol vinílico), copolímeros de etileno/ alcohol vinílico o poli(alcohol vinílico) en combinación con copolímeros de etileno/ alcohol vinílico, que en total se incorporan en la capa de registro termosensible en una cantidad comprendida en el intervalo del 10 al 20% en peso, respecto al peso total de la capa de registro.

Para mejorar las propiedades deslizantes en un cabezal térmico y evitar un desgaste excesivo del cabezal térmico, la capa de registro termosensible puede contener además lubricantes y antiaglomerantes, como sales metálicas de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de cinc, estearato de calcio, así como ceras, por ejemplo parafina, 5 parafina oxidada, polietileno, poli(óxido de etileno), estearamidas y cera de ricino.

De acuerdo con una forma de realización preferida, otros componentes de la capa de registro termosensible, además de

- 10 - la combinación de aceptores cromogénicos,  
 - al menos un precursor de colorante,  
 - un aglutinante,  
 son uno o varios pigmentos, preferentemente pigmentos inorgánicos, y con muy especial preferencia uno o varios pigmentos seleccionados de la lista que comprende caolín e (hidr)óxido de aluminio, resultando el caolín 15 especialmente adecuado. Menos adecuados, aunque no excluidos del marco de la presente invención, son  
 - en primer lugar, carbonato cálcico, que debilita el efecto del aceptor cromogénico secundario para la estabilización en el lugar del color, y  
 - también (di)óxido de silicio, que en ocasiones puede generar depósitos en los cabezales de impresión térmicos pero que, por lo demás, dio resultados perfectos en los ensayos. Por lo tanto, también el (di)óxido de silicio puede 20 incluirse, con las medidas correspondientes, en el círculo de los pigmentos más adecuados.

En cuanto a la cantidad de pigmento presente en la capa de registro termosensible, resulta especialmente adecuado un intervalo del 8 al 18% en peso (anhidro), respecto al peso total de la capa de registro termosensible, cuyo límite inferior está restringido por el riesgo creciente de posibles depósitos en los cabezales de impresión térmicos y el 25 límite superior está restringido por una reducción creciente de la sensibilidad al calor de los cabezales de impresión térmicos que crean la imagen de impresión.

Como dispositivo de recubrimiento para aplicar la capa de registro termosensible se prestan, en particular, máquinas de recubrimiento con rasqueta sobre rodillo, máquinas de recubrimiento con cuchilla, máquinas de recubrimiento de 30 cortina o con chorro de aire dosificador. La masa por unidad de superficie de la capa de registro termosensible se encuentra preferentemente entre 2 y 6 g/m<sup>2</sup>, mejor entre 2,2 y 4,8 g/m<sup>2</sup>.

En una forma de realización muy especialmente preferida, el material de registro termosensible de acuerdo con la invención presenta una capa intermedia con contenido en pigmentos dispuesta entre el sustrato y la capa de registro 35 termosensible.

Como pigmentos para la capa intermedia se prestan tanto pigmentos huecos orgánicos como pigmentos inorgánicos, seleccionándose estos últimos preferentemente del grupo que comprende los naturales, como caolín calcinado, óxido de silicio, en particular bentonita, carbonato cálcico, así como hidróxido de aluminio, en particular 40 boehmita.

Por una parte, una capa intermedia de este tipo puede contribuir positivamente a la igualación de la superficie que se ha de recubrir, de modo que se reduce la cantidad de pintura de recubrimiento para la capa de registro termosensible que se ha de aplicar forzosamente. Por este motivo, para la aplicación de la capa intermedia con 45 contenido en pigmentos se prestan máquinas de recubrimiento igualadoras, como, por ejemplo, máquinas de recubrimiento con rodillo, máquinas de recubrimiento con cuchilla y máquinas de recubrimiento con rasqueta (sobre rodillo). Por otra parte, los pigmentos de esta capa intermedia pueden absorber los componentes de cera de la capa de registro termosensible licuados por el efecto del calor durante la generación del tipo de letra y favorecen así un funcionamiento rápido y seguro del registro termoinducido. La masa por unidad de superficie de la capa intermedia 50 con contenido en pigmentos se encuentra preferentemente entre 5 y 20 g/m<sup>2</sup>, mejor aún entre 7 y 11 g/m<sup>2</sup>.

Aunque el sustrato no está limitado al papel, el papel, y especialmente un papel base para recubrir de superficie no tratada, es el sustrato que se ha impuesto en el mercado por su buena compatibilidad con el medio ambiente dada su buena capacidad de reciclaje y que se prefiere en el sentido de la invención. Por papel base para recubrir de 55 superficie no tratada se ha de entender un papel base para recubrir no tratado en una prensa de encolado o en un dispositivo de recubrimiento. Como sustrato son posibles igualmente según la invención hojas, por ejemplo de polipropileno, poliolefina y papeles recubiertos con poliolefina, sin que esta realización presente un carácter exclusivo.

Los datos relativos a la masa por unidad de superficie, al % en peso (porcentaje en peso) y a las partes en peso proporcionados en la descripción y en las reivindicaciones se refieren en cada caso al peso "anhidro", es decir a partes en peso absolutamente secas. En las realizaciones relativas a los pigmentos orgánicos de la capa intermedia con contenido en pigmentos, los datos numéricos respectivos se calculan a partir del peso de secado al aire, es decir de partes en peso secadas al aire, menos la proporción en peso de agua presente alrededor y en el interior de los pigmentos en la forma suministrada.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de acuerdo con la invención y ejemplos comparativos.

10 Para la formación de una cinta de papel a modo de sustrato en forma de cinta para los materiales de registro termosensibles tanto de acuerdo con la invención como comparativos se prepara en una tina de mezclado una pulpa de papel de celulosa de eucalipto y otras fibras de celulosa con cargas y agua. Otros componentes de la pulpa que se han de añadir son cola de resina para el encolado de la masa en una cantidad del 0,6% en peso (anhidro),  
 15 respecto al peso total de la pulpa, así como otros aditivos habituales como, por ejemplo, pigmentos y/o blanqueadores ópticos. Una vez acabada la pulpa, esta se introduce a continuación en una máquina plana, en la que se procesa para dar una cinta de papel con una masa por unidad de superficie de 69 g/m<sup>2</sup>.

Después de un calandrado ligero la cinta de papel se introduce en una máquina de recubrimiento con rasqueta sobre rodillo integrada en la máquina plana, en la que se aplica sobre su cara frontal una capa intermedia pigmentada con una masa por unidad de superficie de 9 g/m<sup>2</sup>. La composición de recubrimiento usada a tal efecto para la formación de la capa intermedia presenta

- una mezcla de pigmentos formada por pigmento hueco y caolín calcinado,
- látex de estireno/ butadieno como aglutinante,

25 · almidón como coaglutinante  
 y otros coadyuvantes.

Todavía dentro de la máquina plana, la cinta de papel se seca mediante un radiador de infrarrojos y en contacto con rodillos calientes, se pule en un cilindro de pulido con múltiples rodillos y después se enrolla en forma de bobina de papel semiacabado.

La bobina de papel semiacabado así preparada se introduce en una máquina de recubrimiento en la que la cinta de papel, que se vuelve a desenrollar de forma continua, se introduce en un dispositivo de recubrimiento con rasqueta sobre rodillo en el que se realiza la aplicación de las composiciones de recubrimiento preparadas para la formación,  
 35 en cada caso, de capas de registro termosensibles con una masa por unidad de superficie de 4,2 g/m<sup>2</sup> sobre la capa intermedia pigmentada previamente aplicada y secada. Como componentes para la composición de recubrimiento usada para la formación de la capa de registro termosensible se utilizan:

Función	Componente	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 2
		Cantidad presente en la capa de registro termosensible, % en peso (anhidro)				
Cromógeno	3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano	19,7	16,0	16,0	16,0	19,2
Aceptor cromogénico	Éster estearílico del ácido gálico	31,4	25,5	25,5	25,5	-
Aceptor cromogénico secundario	Molécula central de ácido oxálico y dos oligómeros del ácido láctico	-	14,6	14,6	14,6	30,5
Agglutinante	Copolímero de etileno/ alcohol vinílico	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Pigmento	Caolín	12,3	-	-	12,3	12,3
	Hidróxido de aluminio	-	-	12,3	-	-
	Carbonato cálcico	-	12,3	-	-	-
Coadyuvante	Lubricante (estearato de cinc), ceras, reticulantes	...	...	...	...	...
Densidad de impresión dinámica	...	1,24	1,05	1,1	1,19	0,78

[ODU]						
Diferencia del componente b* en el espacio de color L*a*b*	...	+ 6,8	+ 5,7	+ 4,2	+ 3,9	+ 0,8

La capa de registro termosensible se seca a continuación mediante un secador por suspensión de partículas en aire caliente y en contacto con rodillos calientes y se pule en un cilindro de pulido con múltiples rodillos. Por último, se enrollan los materiales de registro termosensibles acabados de los ejemplos comparativos y de acuerdo con la invención.

Para la inspección de los materiales de registro termosensibles comparativos y de acuerdo con la invención acabados de esta manera se toman muestras de cada uno en forma de tiras de papel más pequeñas y se reservan para ensayos posteriores.

10

Para el registro metrológico de la densidad de impresión dinámica en ODU (= optical density units, unidades de densidad óptica, conforme a la norma DIN 16536-1, edición de mayo de 1997) se elabora en cada caso una termopresión de prueba con cuadros en blanco y negro mediante un aparato de tipo Atlantec 400 de la empresa Printex (EE.UU.), utilizándose un cabezal térmico con una resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 11,7 mJ/mm<sup>2</sup>. La densidad de impresión propiamente dicha en las áreas de color negro se mide con el densitómetro Gretag MacBeth modelo D19C NB/U (empresa Gretag MacBeth, 8105 Regensburg, Suiza), midiéndose las densidades de impresión dinámicas para cada valor de medición en tres puntos y obteniéndose la media aritmética de los tres valores individuales. Los valores así obtenidos se desprenden de la penúltima fila de la tabla 1; muestran una densidad de impresión dinámica aceptable en los ejemplos 1 a 3 de acuerdo con la invención y un efecto adicional de los pigmentos que salta a la vista pero todavía no se ha aclarado completamente: mientras que la densidad de impresión dinámica desciende con el uso de carbonato cálcico a un nivel aún perfectamente aceptable, la densidad de impresión dinámica es excelente cuando se usa caolín. Cuando en el ejemplo comparativo 2 se prescinde del éster estearílico del ácido gálico como representante de los (compuestos) aceptores cromogénicos de acuerdo con la fórmula (1), la densidad de impresión dinámica disminuye de forma inaceptable, y cuando en el ejemplo comparativo 1 se prescinde del aceptor cromogénico secundario, la densidad de impresión dinámica aumenta notablemente.

Para el análisis de los lugares de color de las termopresiones de prueba analizadas ya en cuanto a la densidad de impresión dinámica se usa el aparato de medición Elrepho 3000 (Lichtart D 65/10); las termopresiones de prueba se midieron dos veces, una antes y otra después de un almacenamiento de siete días a 40°C y una humedad relativa del aire del 95%. Resultan interesantes los cambios en el lugar de color, que se aprecian fácilmente cuando se contemplan los valores individuales del espacio de color L\*a\*b\* (según la definición en la norma DIN EN ISO 11664-4), pues el valor L\* refleja más bien la claridad de un punto de medición, el valor a\* su orientación rojo/ verde y el valor b\* su orientación azul/ amarillo. Los valores diferenciales de las componentes b\* de los valores L\*a\*b\* se desprenden de la última fila de la tabla 1. Muestran un amarilleamiento inaceptable en las termopresiones de prueba del ejemplo comparativo 1, en el que falta el efecto del aceptor cromogénico secundario, y el ejemplo comparativo 2, en el que falta el éster estearílico del ácido gálico como representante de los (compuestos) aceptores cromogénicos de fórmula (1), prácticamente no presenta ningún amarilleamiento. En los ejemplos de acuerdo con la invención se observa la influencia negativa del carbonato cálcico – las muestras presentan un amarilleamiento relativamente intenso, el hidróxido de aluminio ya es bastante adecuado como pigmento y el caolín resulta excelente en este contexto.

En resumen, se puede decir que los ejemplos confirman enteramente las expectativas y demuestran las ventajas de un material de registro termosensible como se reivindica en el presente documento.

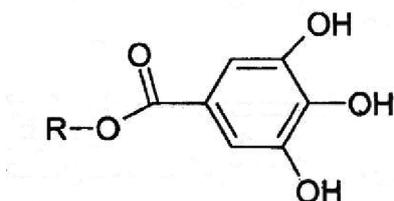
45

REIVINDICACIONES

1. Material de registro termosensible, que comprende

- un sustrato en forma de cinta que presenta una cara anterior y una cara posterior opuesta a ella,
- 5 • al menos una capa de registro termosensible sobre al menos una de las dos caras del sustrato en forma de cinta, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aceptor cromogénico una combinación compuesta al menos
  - por uno, dos, tres o más de tres (compuestos) aceptores cromogénicos de la fórmula (1)

10 Fórmula (1):



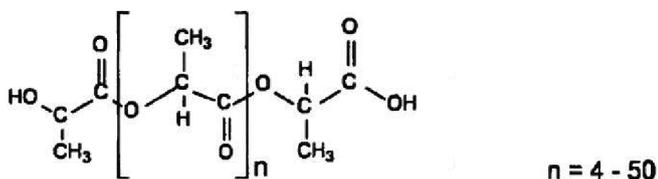
en la que R es un grupo alquilo,

15

- y por al menos un aceptor cromogénico secundario que contiene oligómeros del ácido láctico de acuerdo con la fórmula (3)

Fórmula (3):

20



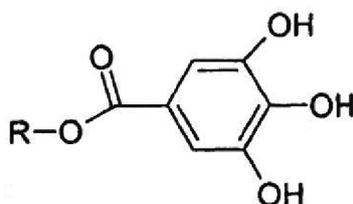
2. Material de registro termosensible según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la fórmula (1), R es un grupo alquilo que comprende entre 1 y 25 átomos de carbono.

25

3. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aceptor cromogénico una combinación compuesta al menos
 

- por uno, dos, tres o más de tres (compuestos) aceptores cromogénico de la fórmula (1)

30 Fórmula (1):



en la que R es un grupo alquilo,

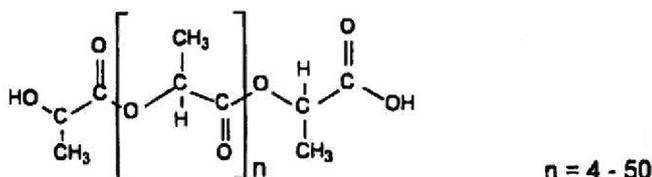
35

- y por al menos un aceptor cromogénico secundario que contiene una molécula o está formado por una molécula

compuesta por

un ácido n-valente y oligómeros del ácido láctico de acuerdo con la fórmula (3) agrupados n veces alrededor de este ácido.

5 Fórmula (3):



4. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aceptor cromogénico una combinación compuesta al menos

- por éster estearílico del ácido gálico

- y una molécula como aceptor cromogénico secundario formada por una molécula central de ácido oxálico y dos oligómeros del ácido láctico.

15

5. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aceptor cromogénico una combinación compuesta al menos

- por éster estearílico del ácido gálico

20 - y una molécula como aceptor cromogénico secundario formada por una molécula central de ácido cítrico y tres oligómeros del ácido láctico.

6. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la relación en % en peso (anhidro) entre

25

los compuestos aceptores cromogénicos de la fórmula (1) y los aceptores cromogénicos secundarios que contienen oligómeros del ácido láctico de acuerdo con la fórmula (3) se encuentra en el intervalo de 3,25:1 a 1:1.

30 7. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible presenta como precursor de colorante al menos una sustancia seleccionada de la lista que comprende: 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahydrofuril)amino-6-

35 metil-7-anilino fluorano.

8. Material de registro termosensible según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación en % en peso (anhidro) entre

40 el precursor de colorante basado en fluorano y los compuestos aceptores cromogénicos de acuerdo con la fórmula (1)

se encuentra en el intervalo de 1:1,5 a 1:2,5.

45 9. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible contiene como aglutinante una sustancia seleccionada de la lista que comprende: poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno/ alcohol vinílico o una combinación de poli(alcohol vinílico) y copolímero de etileno/ alcohol vinílico.

50 10. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible, además de

- la combinación de aceptores cromogénicos,
  - al menos un precursor de colorante,
  - un aglutinante,
- contiene adicionalmente un pigmento.

5

11. Material de registro termosensible según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el pigmento presente en la capa de registro termosensible es un pigmento seleccionado de la lista que comprende caolín e (hidr)óxido de aluminio.

10 12. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 10 y 11, **caracterizado porque** la cantidad de pigmento presente en la capa de registro termosensible se encuentra en el intervalo del 8 al 18% en peso (anhidro), respecto al peso total de la capa de registro termosensible.

13. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el material de registro termosensible presenta además una capa intermedia con contenido en pigmentos dispuesta entre el sustrato y la capa de registro termosensible.

15