

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 811**

51 Int. Cl.:

B41M 5/333 (2006.01)

B41M 5/337 (2006.01)

B41M 5/327 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2014** **E 14178948 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 2979888**

54 Título: **Material de registro termosensible con un derivado del ácido salicílico como revelador (del color) capaz de reaccionar con un precursor de colorante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BECERRA SIABATO, DIANA VALENTINA y
WILKE, NORA**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 623 811 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 un derivado del ácido salicílico como revelador (del color) capaz de reaccionar con un precursor de colorante

5 La invención se refiere en primer lugar a un material de registro termosensible con un sustrato en forma de banda y al menos una capa de registro termosensible configurada al menos en una de las dos caras del sustrato en forma de banda, donde esta capa de registro termosensible contiene al menos un precursor de colorante y al menos un derivado del ácido salicílico como revelador (del color) capaz de reaccionar con este al menos un precursor de colorante. En el sentido de la presente invención y en todas sus formas de realización propuestas, ser capaz de reaccionar con un precursor de colorante significa que este al menos un derivado del ácido salicílico reacciona, cuando se suministra suficiente calor externo, con este al menos un precursor de colorante generando una imagen impresa reconocible visualmente.

10 15 Los materiales de registro termosensibles que reaccionan al suministro de calor externo generando una imagen se conocen desde hace muchos años y, en principio, continúan gozando de popularidad, lo que se debe, entre otras cosas, a que su uso está relacionado con importantes ventajas para el empresario que expende billetes y/o justificantes de compra. Puesto que en un procedimiento de registro termosensible de este tipo los componentes cromógenos, es decir los precursores de colorante y los reveladores (del color), denominados también aceptores 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 termopresoras sin tóner ni cartucho de color, cuya función ya no tiene que ser controlada periódicamente por nadie. Así pues, esta tecnología innovadora se ha impuesto de forma prácticamente generalizada sobre todo en el transporte público y el comercio minorista.

20 25 Sin embargo, en el pasado reciente han ido aumentando las dudas con respecto a la compatibilidad de determinados reveladores (del color) con el medio ambiente y la salud que, aunque por una parte no están justificadas en absoluto científicamente, por otra no pueden ser ignoradas por la industria y, en particular, por el comercio. Concretamente, se critican los materiales de registro termosensibles que contienen

30 - bisfenol-A, esto es 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, y
- bisfenol-S, esto es 4,4'-dihidroxidifenilsulfona,

lo que condujo en primer lugar a un mayor uso de

35 - Pergafast[®] 201, es decir N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxifenil)-urea, de la empresa BASF Corporation, y
- D8, es decir 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]fenol. Ante esta situación del mercado que ha cambiado completamente en poquísimos tiempo existe, desde el punto de vista de los inventores, una demanda creciente y constante de otros materiales de registro termosensibles aceptados por el público como inocuos para el medio ambiente y la salud y
40 que, en particular, destaquen de la masa de los materiales de registro termosensibles posibles por que como reveladores (del color) se usan en ellos aquellos componentes que son en gran medida o completamente biodegradables y, además, son considerados por el público por lo menos como neutros para la salud.

45 El documento US 2010/048395 A1 da a conocer un material de registro termosensible que en la capa de registro termosensible contiene al menos un precursor de colorante, un revelador (del color) capaz de reaccionar con este al menos un precursor de colorante y un aglutinante. En una extensa lista de reveladores (del color) posibles se menciona también el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico, y en una extensa lista de aglutinantes posibles también se menciona la polivinilpirrolidona.

50 Para alcanzar el objetivo antes mencionado se propone en la presente memoria un material de registro termosensible que comprende

- un sustrato en forma de banda que presenta una cara anterior y una cara posterior opuesta,
- al menos una capa de registro termosensible sobre al menos una de las dos caras del sustrato en forma de banda,

55 donde la capa de registro termosensible contiene

- al menos un precursor de colorante
- y

- al menos un derivado del ácido salicílico como revelador (del color) capaz de reaccionar con este al menos un precursor de colorante,

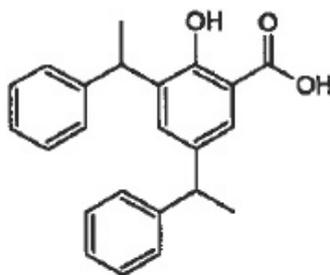
5 caracterizado porque:

- el al menos un derivado del ácido salicílico es el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico,
- la capa de registro termosensible contiene además polivinilpirrolidona

10 como componente coadyuvante que apoya al revelador (del color), es decir, el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico de acuerdo con la invención anteriormente introducido, pudiéndose describir la función de este componente coadyuvante que apoya al revelador (del color) como inhibidor de la transferencia de protones.

El ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico, denominado también ácido 2-hidroxi-3,5-bis(1-feniletil)benzoico, se puede
15 representar como componente según la figura 1 siguiente:

Figura 1:

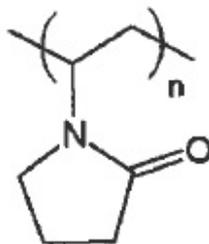


20

El ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico es un derivado del ácido salicílico. Otro derivado conocido del ácido salicílico es el ácido acetilsalicílico, conocido bajo el nombre comercial de Aspirina[®] usado comúnmente como analgésico. Tanto la Aspirina[®] como el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico propuesto aquí como revelador (del color) para una capa de registro termosensible parten de la misma molécula inicial. El ácido salicílico como tal se puede obtener por
25 separación oxidativa del glucósido salicina a partir de componentes accesorios de la madera. La corteza de sauce, por ejemplo, contiene concentraciones especialmente altas. Ni falta hace señalar que el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico es en gran medida o completamente biodegradable.

Por el documento EP 2546066 se conoce el uso de salicilato de zinc como revelador (del color) en materiales de
30 registro termosensibles. Sin embargo, del documento no se desprende la posible mención del ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico ni su combinación con polivinilpirrolidona. Por otras fuentes se conoce incluso el uso de derivados del ácido salicílico en capas de registro termosensibles, pero solo en mezcla con otros reveladores (del color) y solo asumiendo también los inconvenientes conocidos y cruciales de este componente en los materiales de registro termosensibles, pues hasta ahora el uso de un porcentaje significativo de derivados del ácido salicílico en
35 capas de registro termosensibles por principio conducía a un empeoramiento no aceptable de la blancura de la capa de registro termosensible que presentaba los derivados del ácido salicílico. Especialmente en condiciones climáticas extremas, como altas temperaturas o mucha humedad, el uso de derivados del ácido salicílico, y en consecuencia también el uso del ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico, produce una coloración gris incontrolable del fondo, visible en forma de tono grisáceo, donde el origen de esta coloración gris del fondo es una transferencia continuada de
40 protones desde el revelador (del color), es decir, el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico, al precursor de colorante. Sin embargo, este efecto se puede evitar de forma totalmente sorprendente mediante la combinación de acuerdo con la invención del ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico con polivinilpirrolidona. La función de la polivinilpirrolidona se puede describir como que impide, o al menos frena, aquella transferencia de protones antes mencionada desde el revelador (del color) al precursor de colorante, evitando así la coloración gris causada por las condiciones climáticas,
45 es decir, el empeoramiento no deseado de la blancura de la capa de registro. La polivinilpirrolidona, cuyo peso molecular preferido en el marco de la presente invención se encuentra idealmente en el intervalo de 9.100 a 10.500 g/mol, se puede representar según la figura 2 siguiente:

Figura 2:



5

El material de registro termosensible propuesto en la presente memoria dispone, pues, de una capa de registro termosensible que, de forma sorprendente pero completamente convincente, puede garantizar para el material de registro

- 10 a.) una alta sensibilidad al calor que inicia una imagen impresa deseada y que es inducido, por ejemplo, por los impulsos de energía de un cabezal de impresión térmica,
 b.) una blancura convincente y suficiente para el mercado sin coloración gris excesivamente molesta del fondo y
 c.) costes de fabricación que, económicamente, al menos todavía son admisibles,
 15 pues al fin y al cabo, en lo que respecta al último punto de la enumeración anterior, también los mejores productos deberán seguir siendo asequibles para el cliente y/o el consumidor final. Al mismo tiempo, el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico usado como revelador (del color) es un componente en gran medida o completamente biodegradable que, al estar emparentado a través de una molécula inicial común con productos usados en aplicaciones terapéuticas y médicas tanto humanitarias como veterinarias, hace que cualquier posible duda relacionada con los temidos riesgos para la salud y la biodegradabilidad resulte obsoleta. La polivinilpirrolidona es
 20 muy conocida como componente aplicado en la industria cosmética, entre otras cosas en lacas para el pelo, y la industria alimentaria, de modo que no cabe ninguna duda en lo referente a la inocuidad ambiental y para la salud de este componente.

Desde el punto de vista no solo medioambiental sino también tecnológico, la presente invención hace posible una
 25 forma de realización especial de la invención en la que el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico es

- en un intervalo del 75 % en peso al 100 % en peso,
- con más preferencia en un intervalo del 80 % en peso al 100 % en peso,

30 en cada caso respecto a la cantidad total de revelador (del color) presente en la capa de registro termosensible,

- y según una forma de realización muy especialmente preferida en un 100 % en peso,

el revelador (del color) en la al menos una capa de registro termosensible, es decir que de acuerdo con la forma de
 35 realización muy especialmente preferida, el material de registro termosensible presenta exclusivamente ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico como revelador (del color) en la al menos una capa de registro termosensible y, con muy especial preferencia, en todas las capas de registro termosensibles posibles. Al mismo tiempo, cabe señalar que no se excluye la combinación del ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico como revelador (del color) con otros reveladores (del color), en particular con aquellos que se mencionan explícitamente en el apartado [0003] anterior, ya que, en
 40 ciertas circunstancias, puede resultar útil en lo que respecta a la estabilidad en condiciones ambientales tales como, en particular, humedad y/o radiación UV, siempre que estos otros reveladores (del color) se utilicen en una cantidad claramente menor que el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico.

El material de registro termosensible propuesto en la presente memoria presenta como precursores de colorante
 45 posibles en la capa de registro termosensible 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-tetrahydrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano. Se prefiere muy especialmente el 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, conocido también como

ODB-2.

Para garantizar una densidad de impresión dinámica convincente la capa de registro termosensible presenta una cantidad del precursor de colorante basado preferentemente en fluorano, en particular de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, que se encuentra idealmente en el intervalo de 0,20 g/m² a 0,70 g/m², mejor en el intervalo de 0,30 g/m² a 0,50 g/m². Al mismo tiempo se considera muy especialmente preferido que, independiente o, mejor, simultáneamente, se ajuste una relación, en % en peso (absolutamente seco), entre el precursor de colorante basado en fluorano y el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico comprendida en el intervalo de 1,0:0,6 a 1,0:2,1 y mejor aún en el intervalo de 1,0:0,6 a 1,0:1,9.

En numerosos ensayos se ha constatado además que, para garantizar un material de registro termosensible con una blancura suficiente de la capa de registro termosensible que resulte convincente también en el mercado, se prefiere especialmente asegurar una relación, en % en peso (absolutamente seco), entre ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico y polivinilpirrolidona comprendida en el intervalo de 1,0:0,05 a 1,0:0,3 y mejor aún en el intervalo de 1,0:0,1 a 1,0:0,25.

Otra ventaja que ofrece la presente invención en lo referente a la biodegradabilidad y las posibles dudas relacionadas con los efectos nocivos sobre la salud de los componentes de un material de registro termosensible reside también en que el material de registro termosensible de acuerdo con la invención puede prescindir por completo de sensibilizadores, lo que en el sentido de la presente invención se considera preferido y lógico. Si aun así se han de usar sensibilizadores, que pueden estar contenidos para aumentar la sensibilidad de respuesta térmica, se prestan en ese caso especialmente los sensibilizadores tales 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(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poli(acrilatos sódicos), 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 usar 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 metilobutadieno. En el sentido de la presente invención se considera como aglutinante especialmente preferido el poli(alcohol vinílico), que está incorporado en la capa de registro termosensible en una cantidad comprendida en el intervalo del 12 al 17 % en peso, respecto al peso total de la capa de registro.

Para mejorar las propiedades lubricantes en un cabezal térmico y evitar un desgaste excesivo del cabezal térmico, la capa de registro termosensible puede contener asimismo lubricantes y antiaglomerantes, como, por ejemplo, ceras, en particular parafina, parafina oxidada, polietileno, poli(óxido de etileno), estearamidas y cera de ricino. Menos apropiados son los estearatos tales como, por ejemplo, estearato de zinc o estearato de calcio, puesto que la proporción de zinc o de calcio contenida en ellos desestabiliza el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico, produciéndose su reacción cromógena con los precursores de colorante en poco tiempo sin el impulso de energía de un cabezal de impresión térmica.

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

- el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico,
- la polivinilpirrolidona,
- un aglutinante,

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, considerándose especialmente adecuado, en particular, el caolín. Menos apropiado en el marco de la presente invención es en primer lugar el carbonato cálcico, que por su tendencia al pH alcalino puede provocar una coloración de base lila en la capa de registro termosensible. Como dispersantes para la preparación de una dispersión de pigmentos para su posterior incorporación en la capa de registro termosensible de acuerdo con la presente invención se prestan, por ejemplo,

poliacrilatos carboxilados, prefiriéndose muy especialmente el poli(alcohol vinílico) sulfonado, cuya combinación con el poli(alcohol vinílico) como aglutinante preferido para la incorporación en la capa de registro termosensible se considera muy especialmente preferida.

- 5 En cuanto a la cantidad de pigmento presente en la capa de registro termosensible se considera especialmente adecuado un intervalo del 12 al 30 % en peso (absolutamente seco), respecto al peso total de la capa de registro termosensible, limitado hacia abajo por el creciente riesgo de posibles depósitos sobre el cabezal térmico y hacia arriba por la creciente reducción de la sensibilidad al calor de los cabezales de impresión térmica que genera la imagen impresa.
- 10 Como dispositivo de recubrimiento para la aplicación de la capa de registro termosensible se prestan, en particular, una máquina de extensión por rasqueta con rodillos, una máquina de extensión con cuchilla, una máquina de recubrimiento de cortina o un chorro de aire dosificador. La masa por unidad de superficie de la capa de registro termosensible se encuentra preferentemente entre 2 y 6 g/m² y mejor aún entre 2,2 y 4,8 g/m².
- 15 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 termosensible.
- 20 Como pigmentos para la capa intermedia se prestan tanto pigmentos huecos orgánicos como pigmentos inorgánicos, seleccionándose estos últimos preferentemente del grupo que comprende caolín natural calcinado, óxido de silicio, en particular bentonita, así como (hidróxido de aluminio, en particular boehmita. Esta capa intermedia puede contribuir positivamente al nivelado de la superficie que se ha de recubrir, lo que reduce la cantidad de pintura que es necesario aplicar para la capa de registro termosensible. Por esta razón, para la
- 25 aplicación de la capa intermedia con contenido en pigmentos se prestan máquinas de recubrimiento niveladoras como, por ejemplo, máquinas de extensión con rodillo, máquinas de extensión con cuchilla y por rasqueta (con rodillos). Por otra parte, los pigmentos de esta capa intermedia pueden absorber los componentes de cera licuados por la acción del calor de la capa de registro termosensible al generar las letras y favorecen así un funcionamiento seguro y rápido del registro inducido por calor. La masa por unidad de superficie de la capa intermedia con
- 30 contenido en pigmentos se encuentra preferentemente entre 5 y 20 g/m² y mejor aún entre 7 y 11 g/m². Desde el punto de vista no solo medioambiental sino también tecnológico, la presente invención hace posible que el material de registro termosensible propuesto en la presente memoria no requiera ninguna capa protectora que cubra la capa de registro termosensible. Si aun así se aplica para mejorar el material de registro propuesto en la presente memoria frente a las influencias ambientales tales como humedad y radiación UV, se presta, en particular, una capa
- 35 protectora que en una primera forma de realización posible presente, además de un poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, aglutinantes adicionales, en particular mezclas de diferentes poli(alcoholes vinílicos) modificados con grupos carboxilo o con silanol. Estos representan entonces como máximo un 40 % en peso, preferentemente como máximo un 15 % en peso, respecto a la proporción total de aglutinantes en la capa protectora. En una segunda forma de realización posible, la capa protectora presenta como aglutinante exclusivamente poli(alcohol vinílico)
- 40 modificado con diacetona. Especialmente cuando el poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona es el único aglutinante presente en la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible, se considera especialmente preferido que la proporción de aglutinante en la capa protectora se encuentre en el intervalo del 35 al 65 % en peso, respecto al peso total de la capa protectora.
- 45 Como coadyuvantes de reticulación en la capa protectora se prestan, en particular, aquellos que se seleccionan del grupo que comprende: ácido bórico, poliamina, resina epóxica, dialdehído, oligómeros de formaldehído, resina de epiclorhidrina, dihidrazida del ácido adípico, dimetilurea, melamina-formaldehído. También se pueden usar mezclas de diferentes coadyuvantes de reticulación.
- 50 Asimismo se prefiere que dentro de la capa protectora, la relación en % en peso entre el aglutinante, en particular el poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, y el coadyuvante de reticulación se encuentre en el intervalo de 20:1 a 5:1 y con especial preferencia en el intervalo de 12:1 a 7:1.
- 55 Se obtuvieron resultados especialmente buenos cuando la capa protectora contenía adicionalmente un pigmento inorgánico. Resulta especialmente conveniente seleccionar el pigmento inorgánico del grupo que comprende dióxido de silicio, hidróxido de aluminio, bentonita, caolín o una mezcla de los pigmentos inorgánicos mencionados. Se ajusta, en particular, una relación entre el pigmento, con muy especial preferencia caolín, y el poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona comprendida en el intervalo de 1:1,5 a 1:4,5, refiriéndose los valores de la relación al % en peso respectivo de pigmento y poli(alcohol vinílico) en la capa protectora.

Como dispositivo de recubrimiento para aplicar la capa protectora que cubre la capa de registro termosensible se prestan, en particular, una máquina de extensión por rasqueta con rodillos, una máquina de extensión con cuchilla, una máquina de recubrimiento de cortina o un chorro de aire dosificador. La masa por unidad de superficie de la capa protectora se encuentra preferentemente entre 1,0 y 3,0 g/m² y, mejor aún, entre 1,4 y 2,3 g/m².

El sustrato, si bien en el marco de la presente invención no está limitado en ningún caso al papel como sustrato, es papel, y con muy especial preferencia

10 • un papel soporte para extensión con superficie no tratada, es decir, un papel soporte para extensión no tratado en una prensa encolante o en un dispositivo de recubrimiento,

así como

15 • un papel soporte con superficie tratada con una prensa encolante,

que se ha impuesto en el mercado por su buena compatibilidad con el medio ambiente gracias a la buena reciclabilidad y que se prefiere en el sentido de la invención. Se recomienda un papel soporte con un valor de pH bajo. Es posible usar carbonato cálcico como pigmento dentro del papel soporte, aunque no se prefiere por el posible efecto sobre la capa de registro termosensible en forma de una coloración gris de la misma. Por el contrario, el caolín, el (hidr)óxido de aluminio, y especialmente la boehmita, así como la bentonita son especialmente adecuados como pigmentos en el papel soporte.

Para la invención son posibles igualmente como sustrato hojas, por ejemplo de polipropileno, poliolefina y papeles recubiertos con poliolefina, si bien no se prefieren en vista de los efectos que ejercen tales papeles de plástico o recubiertos con plástico sobre el medio ambiente, sin que una realización de este tipo sea excluyente.

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

35 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de acuerdo con la invención y el ejemplo comparativo.

Para generar una banda de papel como sustrato en forma de banda tanto para los materiales de registro termosensibles de acuerdo con la invención como para el material de registro termosensible comparativo se prepara en una cubeta de mezcla una pulpa de papel a partir de celulosa de eucalipto y otras fibras de celulosa con cargas y agua. Otros componentes añadidos de la pulpa son cola de resina para el encolado de la masa en una cantidad del 0,6 % en peso (absolutamente seco), respecto al peso total de la pulpa, así como otros aditivos habituales como, por ejemplo, caolín como pigmento, así como blanqueadores ópticos. Una vez preparada la pulpa, ésta se introduce a continuación en una máquina de papel de mesa plana en la que se procesa para dar una banda de papel con una masa por unidad de superficie de 35 g/m².

Después de un ligero calandrado, la banda de papel se introduce en una máquina de extensión por rasqueta con rodillos integrada en la máquina de papel, en la que se aplica sobre su cara anterior una capa intermedia pigmentada con una masa por unidad de superficie de 9 g/m². La composición de recubrimiento usada para la generación de la capa intermedia presenta

- caolín calcinado como pigmento,
- látex de estireno-butadieno como aglutinante,
- almidón como coaglutinante

55 y otros coadyuvantes.

La banda de papel se seca aún dentro de la máquina de papel mediante un radiador eléctrico y en contacto con rodillos calientes, se alisa en una calandria de rodillos múltiples y a continuación se enrolla en forma de tambor de

papel semiacabado.

El tambor de papel semiacabado fabricado de esta manera se introduce en una máquina de extensión en la que la banda de papel, que se vuelve a desenrollar de forma continua, se introduce en un dispositivo de extensión por rasqueta con rodillos en el que se realiza la aplicación de las composiciones de recubrimiento preparadas para la generación de capas de registro termosensibles con una masa por unidad de superficie de 4,2 g/m² sobre la capa intermedia pigmentada aplicada y secada previamente. Como componentes para la composición de recubrimiento usada para la generación de la capa de registro termosensible se utilizan:

Función	Componente	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
		Cantidad presente en la capa de registro termosensible, % en peso (absolutamente seco)		
Precursor de colorante	3-Dibutilamino-6-metil-7-anilino fluoreno	20,0	20,0	20,0
Revelador (del color)	Ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico	35,0	31,0	18,0
Componente coadyuvante	Polivinilpirrolidona	-	5,0	3,0
Aglutinante	Poli(alcohol vinílico)	15,0	15,0	14,0
Dispersante	Poli(alcohol vinílico) sulfonado	6,0	5,0	-
Pigmento	Caolín	14,0	14,0	27,0
Coadyuvantes	Lubricantes, ceras, reticuladores, antiespumantes	10,0	10,0	18,0
Blancura [%] (con/sin componente UV)	-	90 / 81	95 / 85	94 / 84
Blancura [%] (con/sin componente UV) tras almacenamiento de 7 días a 40 °C y humedad del aire del 95 %	-	70 / 65	85 / 78	81 / 75

10 La capa de registro termosensible se seca a continuación mediante un secadero de banda con aire caliente y en contacto con rodillos calientes y se alisa en una calandria de rodillos múltiples. Finalmente se enrollan los materiales de registro termosensibles de acuerdo con la invención acabados y el material de registro termosensible comparativo.

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

20 La blancura de la capa de registro termosensible se determina usando luz, una vez con y otra sin componente UV, realizándose las mediciones conforme a las normas ISO 2469 / ISO 2470 con la condición de que en las mediciones efectuadas en este caso se usa luz D65 con un ángulo de visión de 8°. Las mediciones de la blancura se llevan a cabo usando un aparato del modelo Elrepho 3000 (tipo de luz D 65/10). Los valores hallados se desprenden de la tabla anterior. Un valor inicial del 90 % (con componente UV) todavía es aceptable, logrado tanto por la muestra del ejemplo comparativo como por las muestras de los ejemplos de acuerdo con la invención. Sin embargo, los valores 25 inferiores al 80 % (con componente UV) ya no se pueden vender en el mercado, por lo que únicamente resultan

convincentes las muestras de los ejemplos de acuerdo con la invención; un valor del 70 % (con componente UV) tras un almacenamiento de 7 días a 40 °C y una humedad del aire del 95 % (véase el valor correspondiente en la tabla para la muestra del ejemplo comparativo) simplemente es imposible de vender.

- 5 En resumen, los ejemplos cumplen plenamente las expectativas y demuestran las ventajas de un material de registro termosensible como se reivindica.

REIVINDICACIONES

1. Material de registro termosensible que comprende
- 5 - un sustrato en forma de banda que presenta una cara anterior y una cara posterior opuesta,
- al menos una capa de registro termosensible sobre al menos una de las dos caras del sustrato en forma de banda,
donde la capa de registro termosensible contiene
- 10 - al menos un precursor de colorante
- y
- al menos un derivado del ácido salicílico como revelador (del color) capaz de reaccionar con este al menos un
15 precursor de colorante,
caracterizado porque:
- el al menos un derivado del ácido salicílico es el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico,
20 - la capa de registro termosensible contiene además polivinilpirrolidona
como componente coadyuvante que apoya al revelador (del color).
2. Material de registro termosensible según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido 3,5-di(α -
25 metilbencil)salicílico es el único revelador (del color) en la al menos una capa de registro termosensible.
3. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 y 2, 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-
30 propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexil)-
amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-
metil-7-anilino fluorano.
4. Material de registro termosensible según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación, en % en
35 peso (absolutamente seco), entre el precursor de colorante basado en fluorano y el ácido 3,5-di(α -
metilbencil)salicílico se encuentra en el intervalo de 1,0:0,6 a 1,0:1,9.
5. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la
relación, en % en peso (absolutamente seco), entre el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico y la polivinilpirrolidona se
40 encuentra en el intervalo de 1,0:0,1 a 1,0:0,25.
6. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la
capa de registro termosensible contiene como aglutinante poli(alcohol vinílico), poli(alcohol vinílico) sulfonado y con
muy especial preferencia una combinación de poli(alcohol vinílico) y poli(alcohol vinílico) sulfonado.
45
7. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la
capa de registro termosensible contiene, además de
- el ácido 3,5-di(α -metilbencil)salicílico,
50 - la polivinilpirrolidona,
- un aglutinante,
adicionalmente un pigmento.
8. Material de registro termosensible según la reivindicación 7, caracterizado porque el pigmento
55 presente en la capa de registro termosensible es un pigmento seleccionado de la lista que comprende caolín e
(hidróxido de aluminio).
9. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque la
cantidad de pigmento presente en la capa de registro termosensible se encuentra en el intervalo del 12 al 30 % en

peso (absolutamente seco), respecto al peso total de la capa de registro termosensible.

10. Material de registro termosensible según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el material de registro termosensible presenta asimismo una capa intermedia con contenido en pigmentos dispuesta entre el sustrato y la capa de registro termosensible.