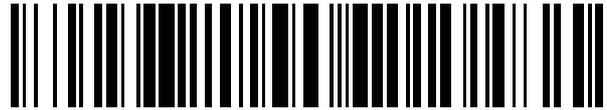


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 629**

51 Int. Cl.:

B41M 5/44 (2006.01)

B41M 5/323 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2015** E 15176526 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** EP 3109059

54 Título: **Material de registro termosensible**

30 Prioridad:

24.06.2015 EP 15173719

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

03.10.2018

73 Titular/es:

**MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH
(100.0%)**

**Niedernholz 23
33699 Bielefeld, DE**

72 Inventor/es:

**JAGIELLO, ANDREAS;
MARX, MATTHIAS y
SCHREER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 684 629 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 La presente invención se refiere a un material de registro termosensible con un sustrato en forma de banda y con una capa de registro termosensible, dispuesta en el lado delantero sobre el sustrato en forma de banda, conteniendo esta capa de registro termosensible al menos un precursor de colorante y al menos un revelador (de color) que reacciona con el al menos un precursor de colorante. En el sentido de la presente invención, en todas sus formas propuestas aquí, el término "reaccionar con un precursor de colorante" significa que el al menos un revelador (de color) reacciona con el al menos un precursor de colorante en caso de un suministro de calor externo suficiente para formar una imagen impresa perceptible visualmente. Según el tipo genérico, la superficie del material de registro termosensible está configurada de manera no adhesiva respecto a las capas de adhesivo que se pueden aplicar en el lado trasero del sustrato en forma de banda.

15 Los materiales de registro, que son termosensibles y reaccionan al suministro de calor externo para la formación de color, son conocidos desde hace muchos años y gozan de una popularidad básicamente constante que se debe, entre otras cosas, al hecho de que su uso implica grandes ventajas para el empresario que emite tiques y/o comprobantes de compra y/o tiques de entrada. Dado que en este tipo de procedimiento de registro termosensible, los componentes cromogénicos, que son precursores de colorantes y reveladores (de color) que reaccionan con los mismos al suministrarse calor y se identifican también como aceptores de color, están presentes en el propio material de registro, se puede disponer un gran número de termoimpresoras sin tóner ni cartucho de tinta, por esta razón, cuyo funcionamiento ya no tiene que ser controlado periódicamente por nadie.

25 En este sentido son muy populares en particular aquellos materiales de registro termosensibles que tienen en el lado delantero una capa de registro, analizada arriba respecto a sus componentes funcionales, y en el lado trasero una capa de adhesivo que le permite al usuario el uso de materiales de registro termosensibles como tiques autoadhesivos. Esta tecnología innovadora se ha establecido a gran escala en el comercio minorista, por ejemplo, para marcar el precio de productos a pesar, y también en el transporte público, por ejemplo, como etiquetas para equipaje.

30 Las capas de adhesivo en el lado trasero pueden estar cubiertas hasta su uso con un papel antiadhesivo separado. No obstante, son más populares y también más prácticos desde el punto de vista de su manipulación aquellos materiales de registro que presentan en el lado delantero superficies configuradas de manera no adhesiva respecto a las capas de adhesivo en el lado trasero. En este caso, las capas de adhesivo traseras se cubren hasta su uso con las superficies, configuradas de manera no adhesiva en el lado delantero, de los propios materiales de registro enrollados en bobinas, en los que el lado delantero y el lado trasero se juntan respectivamente.

35 El documento **DE4425737A1** explica directamente en su primer párrafo que para la fabricación de los llamados papeles de separación con propiedades no adhesivas respecto a las capas de adhesivo, las bandas de papel se pueden proveer de una capa de silicona. A fin de impedir una penetración no deseada aquí del revestimiento de silicona, en particular resinas de silicona acuosas y sobre todo sin disolventes, en el papel se propone una banda de papel para el revestimiento posterior con resinas de silicona, que se ha provisto de una capa de vidrio soluble. La propuesta de una capa de vidrio soluble, que se puede encontrar en este documento, no es adecuada, por una parte, para materiales de registro termosensibles y, por la otra parte, los presentes inventores han determinado después de investigaciones exhaustivas que la evitación lo más efectiva posible de la penetración de silicona en una capa de registro situada por debajo del revestimiento de silicona no es apropiada para la configuración de tiques termosensibles autoadhesivos.

50 A fin de impedir también que la silicona aplicada penetre de manera no deseada en un papel de base, el documento **EP2239368A1** propone recubrir la superficie del papel de base con un alisamiento subsiguiente hasta una rugosidad de superficie < 100 nm. Este documento no hace referencia a materiales de registro termosensibles. Además, este documento, con su objetivo de evitar lo más posible la penetración de silicona, se orienta en una dirección contraria a las ideas de la invención propuesta aquí.

55 El objeto del documento **EP0780241B1** es un material de registro termosensible, cuya superficie es particularmente estable desde el punto de vista mecánico respecto a distintos procedimientos de impresión, así como tiene ventajas relativas a la resistencia al agua y a la luz y a la coloración grisácea. Un material de registro termosensible, propuesto aquí, presenta una capa de protección con una resina endurecible por UV y una resina de copolímero que presenta un componente de silicona como componente de copolimerización. Este documento no se refiere a materiales de registro termosensibles para tiques autoadhesivos, aunque se determinara que es adecuado al respecto.

60 En este sentido, el documento **EP1637339B1** propone un material de registro termosensible con sustrato, capa de registro termosensible y capa de protección, en el que la capa de protección presenta en particular, además de resina aglutinante, carga y agente de reticulación, en particular un agente de separación. Este agente de separación se introduce como compuesto de silicona en forma de esfera o partícula de fórmula específica. La desventaja de esta propuesta conocida radica en la fabricación compleja y costosa con sustrato, capa de registro y capa de

protección subsiguiente, reduciendo adicionalmente la capa de protección debido a sus componentes de carga y aglutinante la sensibilidad dinámica y estática del material de registro termosensible conocido respecto al calor externo suministrado para la configuración de una imagen impresa perceptible visualmente.

El documento WO2013069581A1 da a conocer un material de registro termosensible, similar al descrito en el documento EP1637339B1.

Por tanto, es objetivo de la presente invención poner a disposición un material de registro termosensible que tenga una sensibilidad convincente al calor externo suministrado para la configuración de una imagen impresa perceptible visualmente y que se pueda fabricar con costes moderados y diseñar como tique autoadhesivo con capa de adhesivo en el lado trasero, sin papel antiadhesivo adicional.

Para conseguir el objetivo se propone un material de registro termosensible con las características definidas en la reivindicación 1.

En algunas investigaciones se comprobó sorprendentemente que la capa de difusión (4) contribuye esencialmente a la adherencia de capas entre el revestimiento (5), que presenta un agente de separación, y la capa de registro termosensible (3). Sin la capa de difusión (4) se producen problemas en la adherencia de capas entre el revestimiento (5), que presenta un agente de separación, y la capa de registro termosensible (3), que causan problemas durante el uso del material de registro.

Como material de registro completamente funcional, éste presenta preferentemente una capa de adhesivo (7) dispuesta en el lado trasero del sustrato (1) en forma de banda. Dado que tanto la sensibilidad dinámica como estática de la capa de registro termosensible respecto al calor externo suministrado para producir una imagen impresa perceptible visualmente se reduce mediante el revestimiento (5) que presenta un agente de separación, aunque esto no ocurre en la misma medida que en caso de una capa de protección con carga, pero sí es perceptible claramente, resulta ventajoso en el sentido de la presente invención que el material de registro termosensible propuesto tenga una capa intermedia (2) que comprende pigmentos de cuerpo hueco posicionados entre el sustrato (1) en forma de banda y la capa de registro termosensible (3).

Este tipo de material de registro termosensible se fabrica mediante un procedimiento, presentando el procedimiento al menos las etapas de procedimiento definidas en la reivindicación 12.

A partir de las etapas de procedimiento definidas en la reivindicación 12 se puede deducir que la capa de difusión (4) está configurada mediante la difusión superficial de partes al menos del agente de separación desde el revestimiento (5) hasta la zona superior, orientada hacia el revestimiento (5), de la capa de registro termosensible (3) aplicada antes de aplicarse el revestimiento (5). Con este fin, la capa de registro termosensible (3) formada por la segunda composición de recubrimiento se aplica y se seca primero sobre el sustrato (1) en forma de banda o sobre la capa intermedia (2) que se ha aplicado antes y que presenta pigmentos huecos configurados completamente. Sobre la capa de registro termosensible (3) terminada se aplica a continuación preferentemente mediante un mecanismo aplicador de rodillos reticulados o mediante un carro de cinco rodillos una tercera composición de recubrimiento preparada previamente. Esta tercera composición de recubrimiento contiene al menos un agente de separación, siendo el agente de separación según la invención un componente de silicona. De manera particularmente preferida, la fórmula de la tercera composición de recubrimiento contiene de manera adicional al componente de silicona

- al menos un agente de adherencia como componente para manipular el efecto de la fuerza de separación del agente de separación,
- al menos una sustancia que reacciona para producir un efecto de reticulación bajo la influencia de una radiación de gran energía, en particular una radiación ultravioleta, y
- al menos un fotoiniciador.

En una configuración preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento y/o el componente de silicona presentan una viscosidad de 50 a 1.000 mPas, preferentemente 50 a 100 mPas o 500 a 1.000 mPas. Se prefiere en particular que el componente de silicona sea una emulsión acuosa o un componente de silicona reticulable por UV, realizándose la reticulación por vía radical (preferentemente en atmósfera protectora de nitrógeno) o por vía catiónica. En el marco de la presente invención se prefiere en particular que se trate de un componente de silicona reticulable por UV que se reticula por vía radical (después de una irradiación correspondiente con radiación de gran energía (por ejemplo, radiación UV). En el marco de la presente invención se prefiere que en el caso del componente de silicona no se trate de un componente de silicona reticulable térmicamente o de un componente de silicona disuelto en un disolvente orgánico.

Después de aplicarse la tercera composición de recubrimiento sobre la capa de registro termosensible (3) terminada, una parte de la tercera composición de recubrimiento se difunde hacia la zona superior de la capa de registro termosensible (3) configurada, difundiéndose una parte de 5 a 50 % en peso de la totalidad del agente de separación de la tercera composición de recubrimiento, preferentemente una parte de 8 a 32 % en peso, hacia la zona superior de la capa de registro termosensible configurada (3). Mediante el secado o mediante la irradiación del material de registro termosensible, incluida la tercera composición de recubrimiento aplicada, con una radiación de

gran energía en caso de una tercera composición de recubrimiento reticulable por radiación se configura completamente a partir de la tercera composición de recubrimiento el revestimiento (5) que presenta un agente de separación y cuyo anclaje en la capa de registro termosensible (3), situada debajo del mismo, se garantiza mediante la parte de la tercera composición de recubrimiento difundida en la capa de registro. La zona superior de la capa de registro termosensible (3) con la parte difundida de la tercera composición de recubrimiento configura a continuación la capa de difusión (4) mediante el secado o la reticulación que se menciona arriba.

En distintas investigaciones realizadas en relación con la presente invención, los inventores comprobaron que para el revestimiento (5), que presenta los agentes de separación, resulta particularmente adecuada una masa por unidad de superficie en un intervalo de 0,5 g/m² a 3 g/m², preferentemente 0,8 g/m² a 1,85 g/m², en particular preferentemente 0,85 g/m² a 1,35 g/m², mientras que al mismo tiempo la capa de difusión (4) como zona superior en la capa de registro termosensible (3) con un grosor preferido de 0,2 μm a 0,8 μm, preferentemente 0,2 μm a 0,5 μm, en la que se ha difundido una parte de la tercera composición de recubrimiento, se consideró óptima con una masa preferida por unidad de superficie calculada para la capa de difusión (4) de 0,15 g/m² a 0,65 g/m².

Para influir en la cantidad de la parte difundida de la tercera composición de recubrimiento en la capa de registro termosensible (3) son muy importantes los aglutinantes y los pigmentos que se incorporan a la capa de registro termosensible (3).

Según la invención, la capa de registro termosensible (3) comprende al menos un pigmento inorgánico seleccionado de la lista que comprende:

- caolinita,
- silicato de magnesio hidratado (talco),
- hidróxido de aluminio,
- carbonato de calcio y
- dióxido de silicio (ácido silícico).

Se prefiere especialmente que el pigmento inorgánico esté configurado en forma de plaquita, como ocurre, por ejemplo, en el caso de la caolinita y el talco. Por tanto, la caolinita y el talco se prefieren especialmente como pigmento inorgánico. En particular se prefiere asimismo que el pigmento inorgánico en forma de plaquita (en particular caolinita y talco) presente una relación de aspecto (denominada también "factor de forma") de 5 a 100, preferentemente 15 a 100, en particular preferentemente 20 a 100. En una configuración preferida, la relación de aspecto del pigmento inorgánico es superior a 20. En el caso de la relación de aspecto se trata del cociente entre el diámetro y el grosor de la plaquita del pigmento inorgánico antes de mezclarse con los demás componentes. Una relación de aspecto de 20 significa que el diámetro de la plaquita es 20 veces mayor que el grosor de la plaquita.

En relación con la cantidad de pigmentos en la capa de registro termosensible (3) resulta particularmente adecuado un intervalo de 8 a 18 % en peso (atro) respecto al peso total de la capa de registro termosensible (3), que se limita hacia abajo debido al peligro creciente de posibles depósitos en los cabezales de impresión térmica y hacia arriba debido a una reducción creciente de la sensibilidad al calor de los cabezales de impresión térmica que produce la imagen impresa.

Como resultado de la propiedad hidrófoba de la silicona como agente de separación en la tercera composición de recubrimiento, difundida en la capa de registro termosensible (3), se prefiere que la capa de registro termosensible (3) contenga al menos un aglutinante hidrófilo. Se prefieren especialmente aglutinantes seleccionados de la lista que comprende:

- copolímero de etileno y acetato de vinilo,
- alcohol polivinílico,
- látex de estireno-butadieno,
- látex de estireno-acrilato y
- almidón.

Se prefiere que el alcohol polivinílico, usado como aglutinante, presente un grado de saponificación superior a 99 % en mol y una viscosidad superior a 7 mPas, preferentemente superior a 12 mPas, en particular preferentemente superior a 15 mPas, que se ha medido según la norma DIN 53015 en una solución acuosa con 4 % en masa a una temperatura de 20 °C. Se trata especialmente de un alcohol polivinílico (PVA) 15-99 o de un PVA correspondiente con un grado de saponificación mayor y/o una viscosidad mayor que el PVA 15-99.

En una configuración preferida de la presente invención, el aglutinante es un alcohol polivinílico reticulable (autorreticulable o reticulable por reticulación externa) y/o modificado, siendo el alcohol polivinílico modificado preferentemente alcohol polivinílico modificado con diacetona, alcohol polivinílico modificado por grupos silanol o alcohol polivinílico modificado por grupos carboxilo, preferentemente alcohol polivinílico modificado por diacetona o alcohol polivinílico modificado por grupos silanol.

En particular cuando se usa como aglutinante un alcohol polivinílico no autorreticulable, se prefiere en una configuración preferida de la presente invención que la capa de registro termosensible (3) contenga al menos un coadyuvante de reticulación seleccionado de la lista que comprende: ácido bórico, poliamina, resina epoxi, dialdehído, oligómeros de formaldehído, resina de epíclorhidrina, dihidrazida de ácido adípico, dimetilurea, formaldehído de melamina, solos o mezclados entre sí.

En el sentido de la presente invención, el copolímero de etileno y acetato de vinilo se usa como aglutinante solo o en combinación con alcohol polivinílico como aglutinante particularmente preferido que, respecto al peso total de la capa de registro termosensible (3), se ha incorporado a la capa de registro termosensible (3) en un intervalo de 10 a 20 % en peso.

El procedimiento propuesto prevé preparar una segunda composición de recubrimiento para la configuración de una capa de registro termosensible (3) dispuesta en el lado delantero del sustrato (1) en forma de banda, resultando muy adecuado al respecto el uso de básculas de depósitos con el fin de suministrar y dosificar exactamente los componentes a granel y los componentes líquidos.

La segunda composición de recubrimiento, prevista para la configuración de la capa de registro termosensible (3), comprende preferentemente al menos un revelador (de color) seleccionado de la lista que comprende:

- 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]-fenol,
- N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea,
- diisopropildifenol,
- 4,4-sulfonildifenol y
- N-[2-(3-fenilureido)fenil]bencenosulfonamida,

de los que se prefieren en particular medida

- N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea

y

- N-[2-(3-fenilureido)fenil]bencenosulfonamida.

Los reveladores (de color) mencionados garantizan, por una parte, una estabilidad suficiente respecto a los componentes de la capa de adhesivo (7), cuya difusión en la capa de registro termosensible (3) no se puede impedir nunca en su totalidad. Por la otra parte, estos garantizan también una sensibilidad suficiente al calor externo suministrado para producir una imagen impresa perceptible visualmente.

El material de registro termosensible presenta como precursores de colorante en la segunda composición de recubrimiento para la configuración de la capa de registro termosensible (3) preferentemente aquellos que se han seleccionado 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. En este caso se prefiere especialmente el 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, conocido también como ODB-2.

A fin de aumentar la sensibilidad de respuesta térmica, la segunda composición de recubrimiento para la configuración de la capa de registro termosensible (3) puede contener al menos un sensibilizador seleccionado de la lista que comprende amida de ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y dimetiltereftalato que en correspondencia con una primera realización preferida se utilizan solos, o sea, sin combinación con los otros tres sensibilizadores mencionados de la lista anterior. En correspondencia con una segunda realización, preferida también, se incorporan a la segunda composición de recubrimiento al menos dos sensibilizadores seleccionados de la lista que comprende amida de ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y dimetiltereftalato. De los cuatros sensibilizadores mencionados se prefiere especialmente, por una parte, la dimetilsulfona y, por la otra parte, el dimetiltereftalato.

Como dispositivo de recubrimiento para la aplicación de la segunda composición de recubrimiento para la configuración de la capa de registro termosensible (3) resultan adecuados en particular un mecanismo de recubrimiento por rasqueta giratoria, un mecanismo de recubrimiento por cuchilla, un mecanismo de recubrimiento por cortina o un mecanismo de recubrimiento por cepillo de aire. La masa por unidad de superficie de la capa de registro termosensible (3), incluida la masa por unidad de superficie calculada preferida para la capa de difusión (4) de 0,15 g/m² a 0,65 g/m², es preferentemente de 2,5 a 6,2 g/m² y aún mejor de 2,4 a 4,9 g/m².

Para mejorar en particular tanto la sensibilidad dinámica como estática del material de registro termosensible propuesto aquí, dicho material de registro propuesto aquí presenta preferentemente una capa intermedia (2) que presenta pigmentos de cuerpo hueco posicionados entre el sustrato (1) en forma de banda y la capa de registro termosensible (3), como ya se explicó antes en la descripción. La gran importancia de los pigmentos orgánicos de cuerpo hueco en la capa intermedia (2) se debe al hecho de que tales pigmentos orgánicos son muy beneficiosos para la alta capacidad de reflexión térmica de la capa intermedia (2). Los pigmentos de cuerpo hueco tienen en su interior aire que constituye un buen aislante térmico. La capa intermedia (2), optimizada de esta manera como capa de reflexión térmica, aumenta específicamente la capacidad de respuesta de la capa de registro (3) al calor.

Además de los pigmentos orgánicos de cuerpo hueco, la capa intermedia (2) presenta también preferentemente pigmentos inorgánicos, habiéndose seleccionado los pigmentos inorgánicos individualmente o en combinación entre sí de la lista que comprende: caolín calcinado, óxido de silicio y en este caso en particular bentonita, carbonato de calcio, así como hidróxido de aluminio y en este caso en particular boehmita. El cabezal térmico, que activa la reacción cromogénica de los precursores de colorante con los reveladores (de color) en la capa de registro termosensible (3), provoca una fusión de componentes de cera en la capa de registro (3). Los pigmentos inorgánicos, incorporados preferentemente, de la capa intermedia (2) producen también una absorción de esta masa fundida. En este sentido resulta particularmente ventajoso que los pigmentos inorgánicos de la capa intermedia (2) presenten una absorción de aceite de al menos 80 cm³/100 g y aún mejor de 100 cm³/100 g, determinada según la norma japonesa JIS K 5101. Los pigmentos inorgánicos, mencionados arriba, cumplen este requisito.

La proporción entre el total de pigmentos orgánicos de cuerpo hueco y el total de pigmentos inorgánicos dentro de la capa intermedia (2) es un compromiso de los efectos producidos por ambos pigmentos, que se soluciona de una manera particularmente ventajosa si la mezcla de pigmentos está formada por 5 a 30 % en peso o mejor 8 a 20 % en peso de pigmentos orgánicos y por 95 a 70 % en peso o mejor 92 a 80 % en peso de pigmentos inorgánicos. Son posibles mezclas de pigmentos a partir de pigmentos orgánicos diferentes y/o pigmentos inorgánicos diferentes.

Además de los pigmentos orgánicos de cuerpo hueco y, dado el caso, también de pigmentos inorgánicos, la capa intermedia (2) contiene al menos un aglutinante preferentemente a base de un polímero sintético, dando muy buenos resultados en este sentido, por ejemplo, el látex de estireno-butadieno. El uso de un aglutinante sintético con la adición de al menos un polímero natural, preferentemente almidón, representa una forma de realización particularmente adecuada. En los ensayos con distintos pigmentos orgánicos e inorgánicos se comprobó también que una forma de realización particularmente adecuada está presente en caso de una relación de aglutinante y pigmento de 3:7 a 1:9, respecto a % en peso en cada caso, dentro de la capa intermedia.

La primera composición de recubrimiento para la configuración de la capa intermedia (2) se aplica preferentemente mediante un procedimiento de recubrimiento igualador seleccionado de la lista que comprende: mecanismo de recubrimiento por cilindro, mecanismo de recubrimiento por cuchilla y por rasqueta (giratoria). Precisamente al utilizarse uno de estos procedimientos de recubrimiento mencionados, la capa intermedia (2) puede contribuir de manera positiva a la igualación de la superficie de sustrato, lo que reduce la cantidad a aplicar de la segunda composición de recubrimiento para la configuración de la capa de registro termosensible (3). La composición de recubrimiento para la configuración de la capa intermedia (2) se seca a continuación usualmente mediante el suministro de calor, por ejemplo, con un secador de suspensión de aire caliente o también un secador de contacto. Para la masa por unidad de superficie de la capa intermedia (2) ha resultado adecuado un intervalo preferido de 5 a 20 g/m² y aún mejor de 7 a 12 g/m².

En una configuración de la presente invención se utiliza, en vez de la capa intermedia (2) con pigmentos de cuerpo hueco, una capa intermedia entre el sustrato (1) en forma de banda y la capa de registro termosensible (3), que no presenta pigmentos de cuerpo hueco, sino pigmentos inorgánicos, habiéndose seleccionado los pigmentos inorgánicos preferentemente de manera individual o en combinación entre sí de la lista que comprende: caolín natural o calcinado, óxido de silicio y en este caso en particular bentonita, carbonato de calcio, así como hidróxido de aluminio y en este caso en particular boehmita.

Aunque el sustrato (1) en forma de banda no se limita al papel, el papel y en este caso especialmente el papel soporte sin tratamiento superficial es el sustrato que se ha impuesto en el mercado por la buena compatibilidad medioambiental como resultado de su buena capacidad de reciclaje y que se prefiere en el sentido de la invención. Por un papel de soporte sin tratamiento superficial se ha de entender un papel de soporte no tratado en una prensa de encolado o en un dispositivo de recubrimiento. Para la invención son posibles igualmente como sustrato (1) en forma de banda láminas, por ejemplo, de polipropileno, poliolefina y papel recubierto de poliolefina, sin que tal realización tenga un carácter excluyente.

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

Otro aspecto de la presente invención es el uso de un material de registro termosensible, según la invención, como tique autoadhesivo, tique de entrada autoadhesivo, comprobante de compra autoadhesivo, etiqueta autoadhesiva o tiques de entrada autoadhesivos.

5 Otro aspecto de la presente invención es el uso de un componente de silicona en un procedimiento para la fabricación de un material de registro termosensible, según la invención, como se define en la reivindicación 14.

En el marco de la presente invención se implementan al mismo tiempo preferentemente varios de los aspectos, identificados arriba como preferidos. Se prefieren en particular las combinaciones de tales aspectos y de las características correspondientes, que se derivan de las reivindicaciones adjuntas.

10

La invención se explica en detalle también por medio de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1:

15 Como sustrato en forma de banda se fabrica un papel de soporte con una masa por unidad de superficie de 64 g/m² en una máquina de papel plana a partir de celulosas de frondosas y coníferas blanqueadas y molidas con la incorporación de 0,8 % en peso de cola AKD como encolado de masa, así como de otros aditivos usuales con respecto al contenido de sólidos total (atro) de la pulpa suministrada a la máquina de papel.

20 En el lado delantero se aplica una capa intermedia, que presenta caolín calcinado como pigmento, látex de estireno-butadieno como aglutinante y, además de otros coadyuvantes, almidón como coaglutinante, con una masa por unidad de superficie de 9 g/m² mediante el uso de una cuchilla de recubrimiento.

25 Sobre esta capa intermedia pigmentada se aplica mediante un dispositivo de recubrimiento por rasqueta giratoria una capa de registro termosensible con una masa por unidad de superficie de 2,5 g/m². La masa de recubrimiento acuosa, utilizada al respecto, contiene los siguientes componentes según la fórmula indicada en la tabla 1.

Tabla 1:

| Datos en % en peso (atro) respecto al peso total de la capa de registro termosensible | | |
|---|---|----|
| Precursor de colorante | 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (OBD-2) | 9 |
| Revelador (de color) | N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxifenil)-urea (Pergafast® 201(BASF)) | 20 |
| Sensibilizador | Bencil 2-naftil éter (BNE) | 16 |
| Aglutinante | Copolímero de alcohol polivinílico-co-etileno (EVOH) | 15 |
| Coaglutinante | Copolímeros de acrilato | 10 |
| | Metilcelulosa | 2 |
| Pigmento | Talco (en forma de plaquita con una relación de aspecto de 25) | 16 |
| | | 88 |

30

Otros componentes de la capa de registro termosensible no porcentuales, basados en el peso total en % en peso (atro), son entre otros agentes dispersantes, antiespumantes, agentes de blanqueo óptico, espesantes, ceras y reticulantes.

35 Después de aplicarse la capa de registro termosensible, ésta se seca y se alisa, midiéndose en este caso un valor de 500 Bekk/s (norma DIN ISO 53107) para la lisura de la superficie en el lado delantero.

40 El sustrato en forma de banda fabricado con capa intermedia y capa de registro termosensible se recubre en el lado delantero (sobre la capa de registro termosensible) con un sistema de silicona estándar, que se endurece radicalmente por UV, mediante un mecanismo aplicador de cilindro reticulado. El sistema de silicona estándar EVONIK sin disolvente, utilizado al respecto, contiene una fórmula indicada en la tabla 2. La aplicación de silicona es aquí de 1,2 g/m² aproximadamente.

Tabla 2:

45

| | |
|--|-------------------|
| Acilato de silicona RC-711 | 25 partes en peso |
| Acilato de silicona RC-902 | 50 partes en peso |
| Acilato de silicona RC-1772 (mezcla con agente de mateado) | 25 partes en peso |
| Fotoiniciador TEGO A-18 | 2 partes en peso |

El revestimiento, que presenta el agente de separación obtenido de esta manera, se endurece con una lámpara UV (80 W/cm) en una atmósfera gaseosa protectora de nitrógeno.

Se obtiene entonces un material de registro termosensible según la invención, en el que la capa de revestimiento, que presenta el agente de separación, no se separa de la capa de registro termosensible. Incluso después de un almacenamiento de 30 días, la capa de revestimiento, que presenta el agente de separación, no se puede separar de la capa de registro termosensible. El material de registro fabricado presenta una buena sensibilidad.

5

Ejemplo 2:

Se repite el ejemplo 2, exceptuando el hecho de que la composición de la capa intermedia pigmentada varía. La composición modificada de la capa intermedia pigmentada se indica en la tabla 3.

10

Tabla 3:

| | |
|--|--------------------|
| Agua | 100 partes en peso |
| Dispersión al 30 % de partículas huecas finas (tamaño de partícula: 0,45 μm) | 300 partes en peso |
| Solución al 25 % de almidón oxidado | 24 partes en peso |
| Látex al 48 % (temperatura de transición vítrea: 0 °C) | 25 partes en peso |

Se obtiene entonces un material de registro termosensible según la invención, en el que la capa de revestimiento, que presenta el agente de separación, no se separa de la capa de registro termosensible. Incluso después de un almacenamiento de 30 días, la capa de revestimiento, que presenta el agente de separación, no se puede separar de la capa de registro termosensible. El material de registro fabricado presenta una sensibilidad muy buena.

15

Ejemplo 3:

20

En el lado trasero del sustrato en forma de banda de la capa de registro termosensible, fabricada en el ejemplo 1, se produce una capa de adhesivo mediante la aplicación de un adhesivo de resina poliacrílica.

El sustrato en forma de banda se enrolla a continuación, de modo que la capa de adhesivo queda situada en la capa de revestimiento que presenta un agente de separación. Incluso después de un almacenamiento de 30 días, las capas individuales del material de registro termosensible se pueden enrollar, sin que la capa de revestimiento, que presenta el agente de separación, se separe de la capa de registro termosensible o sin que queden residuos de la capa de adhesivo sobre la capa de revestimiento que presenta un agente de separación.

25

Ejemplo 4:

30

En el lado trasero del sustrato en forma de banda de la capa de registro termosensible, fabricada en el ejemplo 2, se produce una capa de adhesivo mediante la aplicación de un adhesivo de resina poliacrílica.

El sustrato en forma de banda se enrolla a continuación, de modo que la capa de adhesivo queda situada en la capa de revestimiento que presenta un agente de separación. Incluso después de un almacenamiento de 30 días, las capas individuales del material de registro termosensible se pueden enrollar, sin que la capa de revestimiento, que presenta el agente de separación, se separe de la capa de registro termosensible o sin que queden residuos de la capa de adhesivo sobre la capa de revestimiento que presenta un agente de separación.

35

40

Lista de términos

- (1) Sustrato
- (2) Capa intermedia que presenta pigmentos de cuerpo hueco
- (3) Capa de registro termosensible
- (4) Capa de difusión
- (5) Revestimiento que presenta agente de separación
- (6) Superficie delantera
- (7) Capa de adhesivo

50

55

REIVINDICACIONES

1. Material de registro termosensible,

- 5 - con un sustrato (1) en forma de banda que presenta un lado delantero y un lado trasero opuesto al lado delantero,
 - con una capa de registro termosensible (3) dispuesta en el lado delantero del sustrato (1) en forma de banda, conteniendo esta capa de registro termosensible (3) al menos un precursor de colorante y al menos un revelador (de color) que reacciona con el al menos un precursor de colorante,
 10 - con una superficie delantera (6) del material de registro termosensible que está configurada de manera no adhesiva respecto a las capas de adhesivo (7) que se pueden aplicar en el lado trasero del sustrato (1) en forma de banda,

15 conteniendo el material de registro termosensible para la configuración de su superficie delantera (6) no adhesiva

- un revestimiento (5) que está dispuesto por encima de la capa de registro termosensible (3) y presenta al menos un agente de separación, conteniendo el revestimiento (5) un componente de silicona como el al menos un agente de separación, y presentando
- 20 ▪ una capa de difusión (4) configurada entre el revestimiento (5), que presenta el al menos un agente de separación, y la capa de registro termosensible (3),

25 estando configurada la capa de difusión (4) mediante la difusión superficial de partes al menos del agente de separación desde el revestimiento (5) hasta la zona superior, orientada hacia el revestimiento (5), de la capa de registro termosensible (3) aplicada antes de aplicarse el revestimiento (5), difundiéndose una parte de 5 a 50 % en peso de la totalidad del agente de separación de la tercera composición de recubrimiento hacia la zona superior de la capa de registro termosensible configurada (3), conteniendo la capa de registro termosensible (3) al menos un pigmento inorgánico seleccionado de la lista que comprende caolinita, silicato de magnesio hidratado (talco), hidróxido de aluminio, carbonato de calcio y dióxido de silicio (ácido silícico).

35 2. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** una parte de 8 a 32 % en peso de la totalidad del agente de separación del revestimiento (5) se ha difundido hacia la zona superior de la capa de registro termosensible configurada (3).

40 3. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un pigmento en forma de plaquita y el pigmento en forma de plaquita presenta preferentemente una relación de aspecto de 5 a 100, más preferentemente una relación de aspecto de 15 a 100, en particular preferentemente de 20 a 100.

45 4. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** a) el componente de silicona se reticuló por vía radical o catiónica y/o b) el revestimiento (5) está reticulado mediante una radiación de gran energía y/o c) el revestimiento (5) está configurado de manera reticulable por UV.

50 5. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el material de registro termosensible presenta una capa de adhesivo (7) dispuesta en el lado trasero del sustrato (1) en forma de banda.

55 6. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el material de registro termosensible presenta una capa intermedia (2) que presenta pigmentos de cuerpo hueco posicionados entre el sustrato (1) en forma de banda y la capa de registro termosensible (3).

60 7. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un revelador (de color) seleccionado de la lista que comprende:

- 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]-fenol,
- N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea,
- diisopropildifenol,
- 65 - 4,4-sulfonildifenol y
- N-[2-(3-fenilureido)fenil]bencenosulfonamida.

8. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un revelador (de color) seleccionado de la lista que comprende:

65

- N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea y
- N-[2-(3-fenilureido)fenil]bencenosulfonamida.

- 5 9. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la capa de registro termosensible (3) contiene como precursor de colorante 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano.
10. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un aglutinante hidrófilo.
- 10 11. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** la capa de registro termosensible (3) contiene como aglutinante al menos un componente seleccionado de la lista que comprende:
- 15 - copolímero de etileno y acetato de vinilo,
 - alcohol polivinílico,
 - látex de estireno-butadieno,
 - látex de estireno-acrilato y
 - almidón.
- 20 12. Procedimiento para la fabricación de un material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo el procedimiento al menos las etapas de procedimiento:
- 25 - configurar un sustrato (1) en forma de banda que presenta un lado delantero y un lado trasero opuesto al lado delantero,
 - opcionalmente:
- 30 - preparar una primera composición de recubrimiento, comprendiendo esta primera composición de recubrimiento al menos pigmentos de cuerpo hueco,
 - aplicar la primera composición de recubrimiento preparada para la configuración de una capa intermedia (2) que presenta pigmentos de cuerpo hueco, y
 - secar la primera composición de recubrimiento,
- 35 - preparar una segunda composición de recubrimiento, comprendiendo esta segunda composición de recubrimiento al menos un precursor de colorante y al menos un revelador (de color) que reacciona con el al menos un precursor de colorante y conteniendo esta segunda composición de recubrimiento al menos un pigmento inorgánico seleccionado de la lista que comprende caolinita, silicato de magnesio hidratado (talco), hidróxido de aluminio, carbonato de calcio y dióxido de silicio (ácido silícico),
 - aplicar la segunda composición de recubrimiento preparada para la configuración de una capa de registro termosensible (3) dispuesta en el lado delantero del sustrato (1) en forma de banda,
 40 - secar la segunda composición de recubrimiento,
 - preparar una tercera composición de recubrimiento, comprendiendo esta tercera composición de recubrimiento al menos un agente de separación, siendo el agente de separación un componente de silicona,
 - aplicar la tercera composición de recubrimiento preparada,
 45 - configurar una capa de difusión (4) mediante la difusión superficial de partes al menos del agente de separación desde la tercera composición de recubrimiento aplicada hasta la zona superior de la capa de registro termosensible (3) configurada, difundiéndose una parte de 5 a 50 % en peso de la totalidad del agente de separación de la tercera composición de recubrimiento hacia la zona superior de la capa de registro termosensible configurada (3),
 - reticular la tercera composición de recubrimiento mediante una radiación de gran energía para la configuración del revestimiento (5) que presenta un agente de separación,
 50 - opcionalmente:
 - preparar una cuarta composición de recubrimiento,
 - aplicar la cuarta composición de recubrimiento preparada para la configuración de una capa de adhesivo (7) dispuesta en el lado trasero del sustrato (1) en forma de banda, y
 - secar o reticular la cuarta composición de recubrimiento.
- 55 13. Uso de un material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 como tique autoadhesivo.
- 60 14. Uso de un componente de silicona en un procedimiento para la fabricación de un material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 12, en el que una composición de recubrimiento para la configuración de un revestimiento, que presenta al menos un agente de separación, se aplica sobre la capa de registro termosensible, siendo el agente de separación un componente de silicona, y una capa de difusión (4) se configura mediante la difusión superficial de partes al menos del agente de separación desde la composición de recubrimiento aplicada hasta la zona superior de la capa de registro termosensible (3) configurada, difundiéndose una parte de 5 a 65 50 % en peso de la totalidad del agente de separación de la composición de recubrimiento hacia la zona superior de la capa de registro termosensible configurada (3).

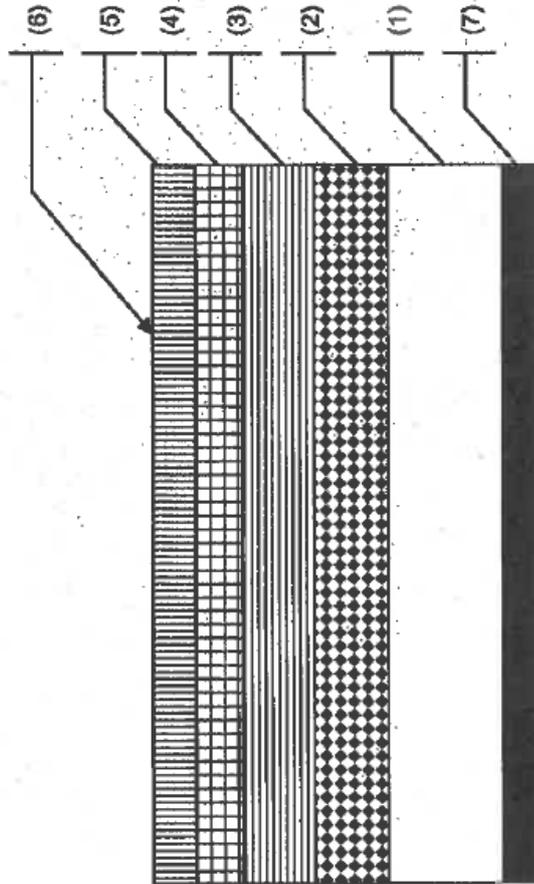


Figura 1: