

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 023**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/44** (2006.01)

**B41M 5/323** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2016 PCT/EP2016/064676**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16207356**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2016 E 16733414 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3221153**

54 Título: **Material de registro termosensible**

30 Prioridad:

**24.06.2015 EP 15173719**

**13.07.2015 EP 15176526**

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

**07.12.2018**

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 2 693 023 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 cinta y una capa de registro termosensible situada en la parte frontal del sustrato en forma de cinta, en la que esta capa de registro termosensible contiene al menos un precursor de colorante y al menos un revelador (de color) reactivo con este al menos un precursor de colorante. Ser reactivo con un precursor de colorante significa, en el contexto de la presente invención en todas sus realizaciones propuestas, que este al menos un revelador (de color) reaccione con suficiente calor externo con este al menos un precursor de colorante para formar una imagen impresa reconocible visualmente. Típicamente, la superficie del material de registro termosensible es dehesiva con respecto a las capas adhesivas que pueden ser aplicadas a la parte posterior del sustrato en forma de cinta.

- Los materiales de registro termosensibles que reaccionan al suministro de calor externo para producir color son conocidos desde hace muchos años y gozan de una popularidad básicamente ininterrumpida, que se debe en parte al hecho de que su uso está asociado con grandes ventajas para el hombre de negocios emisor de billetes y/o recibos y/o entradas. Debido a que los componentes que forman el color, es decir, los precursores de colorante y los reveladores (de color), también denominados aceptores de color, que reaccionan con ellos cuando se suministra calor, están contenidos en el propio material de registro en dicho procedimiento de registro termosensible, pueden instalarse en grandes cantidades las impresoras térmicas que por eso están sin tóner y sin cartucho, que ya no tienen que ser comprobadas regularmente en su funcionamiento por nadie.

- Particularmente populares en este contexto son aquellos materiales de registro termosensibles que presentan una capa de registro en la parte frontal que ya se ha abordado anteriormente con respecto a sus componentes funcionales y una capa adhesiva en la parte posterior que le permite al usuario usar materiales de registro termosensibles como entradas autoadhesivas. Esta tecnología innovadora se ha extendido particularmente en el comercio minorista, por ejemplo, para etiquetar productos que el cliente puede pesar, y también en el transporte público, por ejemplo, como pegatinas para el equipaje.

- Las capas adhesivas de la parte posterior se pueden cubrir con un papel antiadhesivo por separado hasta que se utilicen, pero mucho más populares y también más prácticas de manejar son aquellos materiales de registro que presentan superficies en la parte frontal que son dehesivas frente a las capas adhesivas de la parte posterior. En este caso, se cubren las capas de adhesivo de la parte posterior, hasta que se usen, por las superficies del lado frontal de los propios materiales de registro, formadas de manera dehesiva, enrolladas como un rollo donde ambas, la parte frontal y la parte posterior, se unen.

- De esta manera, el documento DE 44 25 737 A1 explica directamente en su primer párrafo, que para la producción de los denominados papeles antiadhesivos con propiedades dehesivas frente a capas adhesivas, se pueden proporcionar bandas de papel con una capa de silicona. Con el fin de evitar una penetración no deseada de la aplicación de silicona, en particular, de resinas de silicona acuosas sin disolventes en el papel, se propone una banda de papel para aplicación posterior con resinas de silicona, que está provista de un esparcido de silicato de sodio. Por un lado, la sugerencia de un esparcido de silicato de sodio en este documento no es adecuada para los materiales de registro termosensibles; por otro lado, los inventores de este lado reconocieron después de una extensa investigación que incluso la prevención más efectiva de una penetración de silicona en una capa de registro con aplicación de silicona no es efectiva para la formación de billetes autoadhesivos termosensibles.

- También con el objetivo de evitar una penetración no deseada de un revestimiento de silicona en un papel base, el documento EP 2 239 368 A1 propone la eliminación de la superficie del papel base con un alisamiento subsiguiente hasta una rugosidad superficial inferior a 100 nm. Ese documento tampoco se refiere a materiales de registro termosensibles, y este documento, con el objetivo de evitar de la manera más efectiva posible la penetración de silicona, además está orientado en un sentido contrario a las ideas de la invención que se proponen en el presente documento.

- El objeto del documento EP 0 780 241 B1 es un material de registro termosensible cuya superficie es particularmente estable en términos mecánicos con respecto a diversos procedimientos de impresión y presenta ventajas en términos de resistencia al agua y a la luz y a la tendencia de volverse grisáceo. Un material de registro termosensible que se propone en el mismo presenta una capa protectora que comprende una resina de curado por UV y una resina de copolímero que comprende un componente de silicona como componente de copolimerización. En el ese documento no se mencionan los materiales de registro termosensibles para billetes autoadhesivos, a pesar de que resultaron adecuados.

En este sentido, el documento EP 1 637 339 B1 propone un material de registro termosensible, una capa de registro termosensible y una capa protectora, en el que la capa protectora presente, además de una resina aglutinante, material de relleno y un agente de reticulación, en particular, un agente desmoldante. Este agente desmoldante se introduce como un compuesto de silicona esférica y de partículas con una fórmula especial. Una desventaja de esta propuesta conocida es la fabricación compleja y costosa con sustrato, capa de registro y capa protectora final, en la que la capa protectora, debido a sus componentes de relleno y aglutinante, además reduce la sensibilidad dinámica y estática del material de registro termosensible conocido en comparación con el calor externo suministrado para formar una imagen impresa visualmente reconocible.

Los documentos relevantes para esta solicitud son WO 2013/069581 AI y DE 198 06 433 AI.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un material de registro termosensible que tenga una sensibilidad convincente respecto al calor externo suministrado para formar una imagen impresa visualmente reconocible, que pueda fabricarse a un coste de fabricación moderado y realizarse como un billete autoadhesivo con una capa adhesiva posterior sin un papel antiadhesivo adicional.

Para resolver el problema, se propone un material de registro termosensible con las características que se definen en la reivindicación 1.

En las investigaciones propias, se encontró sorprendentemente que la capa de difusión (4) contribuye sustancialmente a la adhesión de la capa entre la aplicación que presenta un agente desmoldante (5) y la capa de registro termosensible (3). Sin la capa de difusión (4), se produjeron problemas en la adhesión entre la aplicación que contiene un agente desmoldante (5) y la capa de registro termosensible (3), que provocaron problemas en el uso del material de registro.

Como material de registro listo para el uso, presenta preferentemente una capa adhesiva (7) situada en la parte posterior del sustrato en forma de cinta (1). Dado que tanto la sensibilidad dinámica como la sensibilidad estática de la capa de registro termosensible se reduce con respecto al calor externo suministrado para producir una imagen impresa visualmente reconocible por la aplicación que presenta agente desmoldante (5), lo que no ocurre en la misma medida que con una capa protectora que contiene material de relleno, pero que sin embargo es al menos claramente visible, es ventajoso para los propósitos de la presente invención que el material de registro termosensible propuesto en este lado comprenda entre el sustrato en forma de cinta (2) y la capa de registro termosensible (3) una capa intermedia (2) que presente pigmentos de cuerpo hueco.

Dicho material de registro termosensible se prepara mediante un procedimiento, en el que el procedimiento comprende al menos las etapas del procedimiento definidas en la reivindicación 14. .

Según la invención, difunde una parte

del 5 % al 50 % del peso del componente de silicona, preferentemente del 6 al 45 % del peso, con especial preferencia del 7 al 4 % del peso, con muy especial preferencia del 8 al 32 % del peso, de la tercera composición del recubrimiento aplicada en el lado de la capa de registro termosensible (3) orientado hacia la tercera composición de recubrimiento. .

Puede verse a partir de los párrafos anteriores que la capa de difusión (4) está formada por una difusión amplia de partes de al menos el agente desmoldante de la aplicación (5) a la zona superior de la capa de registro termosensible (3) orientada hacia la aplicación (5) antes de aplicar la aplicación (5). Para este propósito, se aplica y se seca primero la capa de registro termosensible (3) de la segunda composición de revestimiento sobre el sustrato con forma de cinta (1) o sobre la capa intermedia que presenta pigmentos de cuerpo hueco (2) aplicada previamente y terminada. Sobre la capa de registro termosensible (3) formada de esta manera se aplica entonces preferentemente mediante un aplicador de rodillo anilox o mediante un molino de cinco rodillos una tercera composición de recubrimiento preparada previamente. Esta tercera composición de recubrimiento contiene al menos un agente desmoldante, en la que el agente desmoldante es, según la invención, un componente de silicona. . Con muy especial preferencia, contiene la formulación para la tercera composición del recubrimiento además del componente de silicona

al menos un agente de adhesión como componente para manipular el efecto de la fuerza de desmoldeo del agente desmoldante,

- al menos una sustancia que reaccione con reticulación bajo la influencia de radiación de alta energía, en particular, radiación ultravioleta, y

- al menos un fotoiniciador.

60

En una configuración preferida de la presente invención, la composición del recubrimiento y/o el componente de silicona presenta una viscosidad de 50 a 1000 mPas, preferentemente de 50 a 100 mPas o de 500 a 1000 mPas. Es particularmente preferible que el componente de silicona sea una emulsión acuosa o un componente de silicona de reticulado por UV, en el que el reticulado se produce de manera radical (preferentemente en una atmósfera protegida con nitrógeno) o catiónica. En el caso de una emulsión acuosa de silicona, la aplicación (5) se puede formar por secado (y posiblemente teniendo lugar una reticulación) de la emulsión acuosa de silicona, en el que el secado se realiza preferentemente de manera suave en un intervalo de temperatura entre 40 y 60 °C. En el contexto de la presente invención, se prefiere particularmente que sea un componente de silicona reticulado por UV que induce reticulación catiónica o de radicales (después de una irradiación adecuada de una radiación de alta energía (por ejemplo, radiación UV)). En el contexto de la presente invención, se prefiere que el componente de silicona no sea un componente de silicona reticulado térmicamente o un componente de silicona que se disuelva en un disolvente orgánico.

Después de aplicar la tercera composición de recubrimiento a la capa de registro termosensible (3) formada, una parte de la tercera composición de recubrimiento difunde hacia la parte superior de la capa de registro termosensible (3) formada, en la que una proporción del 5 al 50 % en peso del total de los agentes desmoldantes de la tercera composición de recubrimiento, preferentemente, una proporción del 6 al 45 % en peso, con especial preferencia una proporción del 7 al 40 % en peso, con muy especial preferencia, una proporción del 8 a 32 % en peso, difunde hacia la zona superior de la capa de registro termosensible (3) formada. Mediante secado o por radiación que reticula la tercera composición de recubrimiento irradiando el material de registro termosensible que incluye la tercera composición de recubrimiento aplicada con radiación de alta energía de la tercera composición de recubrimiento, se forma entonces la aplicación (5) que presenta el agente desmoldante, cuyo anclaje con la capa de registro termosensible (3) situada debajo de la misma está garantizado por la parte de la tercera composición de recubrimiento que ha difundido a la capa de registro. La zona superior de la capa de registro termosensible (3) con la parte dispersa de la tercera composición del recubrimiento constituye entonces la capa de difusión (4) mediante el secado o la reticulación que se mencionó anteriormente.

En diversas investigaciones que se realizaron en el contexto de la presente invención, los inventores han reconocido que para la aplicación (5) que presenta un agente desmoldante se prefiere un peso por unidad de superficie en un intervalo de 0,5 g/m<sup>2</sup> a 3 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,8 g/m<sup>2</sup> a 1,85 g/m<sup>2</sup>, con especial preferencia de 0,85 g/m<sup>2</sup> a 1,35 g/m<sup>2</sup>, mientras que al mismo tiempo se reconoció como óptima la capa de difusión (4) como zona superior en la capa de registro termosensible (3) que presenta un espesor preferido de 0,2 µm a 0,8 µm, preferentemente de 0,2 µm a 0,5 µm, al que difundió una parte de la tercera composición de recubrimiento con un peso por unidad de superficie teórico preferido para la capa de difusión (4) de 0,15 g/m<sup>2</sup> a 0,65 g/m<sup>2</sup>.

Para influir en la cantidad de la parte de la tercera composición de recubrimiento que difunde a la capa de registro termosensible (3), los aglutinantes y pigmentos que se incorporan preferentemente en la capa de registro termosensible (3) son importantes. Por una parte, se ha encontrado que es muy útil y, por lo tanto, preferible que la capa de registro termosensible (3) comprenda al menos un pigmento inorgánico preferentemente seleccionado de la lista, que comprende:

- caolinita (caolín)
- silicato de magnesio hidratado (talco)
- hidróxido de aluminio
- carbonato cálcico

- dióxido de silicio (sílice).

Se prefiere particularmente que el pigmento inorgánico esté conformado en forma de laminillas, como es el caso de la caolinita y del talco, por ejemplo. La caolinita y el talco son, por lo tanto, de especial preferencia como pigmentos inorgánicos. En particular, también es preferible que el pigmento inorgánico en forma de laminilla (en particular caolinita y talco) tenga una relación de aspecto (también llamada "relación de aspecto" o "factor de forma") de 5 a 100, preferentemente de 15 a 100, con especial preferencia de 20 a 100. En una configuración preferida, la relación de aspecto del pigmento inorgánico es superior a 20. La relación de aspecto es el cociente entre el diámetro y el espesor de la laminilla del pigmento inorgánico antes de mezclarlo con los otros componentes. Una relación de aspecto de 20 significa que el diámetro de la laminilla es 20 veces mayor que el grosor de la laminilla.

Con respecto a la cantidad de pigmento en la capa de registro termosensible (3), se considera particularmente adecuado un intervalo del 8 al 18 % en peso (atmo), basado en el peso total de la capa de registro termosensible (3) que se reduce hacia abajo por el peligro creciente de posibles residuos del cabezal de impresión térmica y hacia arriba al aumentar la reducción de la sensibilidad a la imagen de impresión que causa el calor de los cabezales de impresión térmica.

Debido a la propiedad hidrofóbica de la silicona como agente desmoldante preferido en la tercera composición de revestimiento, que difunde a la capa de registro termosensible (3), se considera preferible que la capa de registro termosensible (3) contenga al menos un aglutinante hidrofílico. Especial preferencia tienen, por tanto, los

5 aglutinantes seleccionados de la lista que comprende alcohol polivinílico, látex de estireno-butadieno, látex de estireno-acrilato, almidón, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, alcohol polivinílico totalmente saponificado, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de alcohol polivinílico y coetileno, alcohol polivinílico modificado con grupo carboxilo, alcohol polivinílico modificado con grupo acetoacetilo, alcohol polivinílico modificado con grupo diaceto, alcohol polivinílico modificado con grupo silanol, alcohol polivinílico

10 modificado con grupo ácido sulfónico, alcohol polivinílico modificado con grupos epoxi, quitosano, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, éster de ácido poliacrílico, éster de ácido polimetacrílico, poliacrilato de sodio, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, resina acrílica, resina de furano, resina de cetona, poliéster de oxibenzoilo, poliactal, polietercetona, polietersulfona, poliamida, poliamidimida, poliaminobismaleimida, polimetilpenteno, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, polifenilensulfona, polisulfona, polialilato, polialilsulfona, polibutadieno,

15 policarbonato, polietileno, polipropileno, poliestireno, acetato de polivinilo, copolímero de acrilonitrilo/butadieno y terpolímero de acrilamida/éster acrílico/ácido metacrílico.

Se prefieren muy particularmente los aglutinantes seleccionados de la lista que comprenden:

- copolímero de etileno y acetato de vinilo
- alcohol polivinílico
- 20 - látex de estireno-butadieno
- látex de estireno-acrilato
- almidón
- metilcelulosa
- copolímero de alcohol polivinílico y coetileno.

25 Se prefiere que el alcohol polivinílico que se usa como aglutinante tenga un grado de saponificación superior al 97 % en moles, preferentemente un grado de saponificación del 97 % en moles a aproximadamente el 99 % en moles, o alternativamente superior al 99 % en moles, y según DIN 53015 en una solución acuosa con un 4 % en masa, una viscosidad medida a 20 °C de más de 7 mPas, preferentemente de más de 12 mPas, más preferentemente de más

30 de 15 mPas. Se trata con especial preferencia de un alcohol polivinílico (PVA) 15-99, preferentemente con un grado de saponificación del 99 al 99,8 % en moles, o un PVA correspondiente con un grado más alto de saponificación y/o mayor viscosidad que el PVA 15-99.

En una configuración preferida de la presente invención, el aglutinante es un alcohol polivinílico reticulante

35 (autoreticulante o de reticulación externa) y/o modificado, en la que el alcohol polivinílico modificado es preferentemente alcohol polivinílico modificado con diacetona, alcohol polivinílico modificado con grupos silanol, alcohol polivinílico modificado con grupos carboxilo y/o un copolímero de alcohol polivinílico y coetileno, preferentemente alcohol polivinílico modificado con diacetona o alcohol polivinílico modificado con grupos silanol y/o un copolímero de alcohol polivinílico y coetileno.

40 En particular, cuando se usa un alcohol polivinílico no autoreticulante como aglutinante, en una realización preferida de la presente invención, es preferible que la capa de registro termosensible (3) contenga al menos una herramienta de reticulación seleccionada de la lista que comprende: Ácido bórico, poliamina, resina epoxi, dialdehído, oligómeros de formaldehído, resina de epíclorhidrina, dihidrazida adípica, dimetilurea, melamina-formaldehído, solos o en

45 mezcla entre sí.

En una configuración de la presente invención se considera el copolímero de etileno y acetato de vinilo como aglutinante único o en combinación con alcohol polivinílico como aglutinante particularmente preferido, que está incorporado en la capa de registro termosensible (3) basado en el peso total de la capa de registro termosensible

50 (3), en un intervalo del 10 al 20 % en peso.

El procedimiento propuesto prevé la preparación de una segunda capa de recubrimiento para formar una capa de registro termosensible (3) situada en la parte frontal del sustrato con forma de cinta (1), en el que el uso de balanzas de contenedores para una introducción y dosificación precisa de componentes a granel y componentes líquidos es

55 particularmente adecuado para este propósito.

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

- 60 - 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]-fenol,

- N-(p-toluenesulfonil)-N'-(3-p-toluenesulfonil-oxi-fenil)-urea,
- diisopropildifenol,
- 4,4-sulfonildifenol y
- N-[2-(3-fenilureido)fenil]bencenosulfonamida,

5 de los cuales son de especial preferencia

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

10 Por un lado, los reveladores (de color) mencionados aseguran una estabilidad suficiente con respecto a los constituyentes de la capa adhesiva (7) cuya difusión a la capa de registro termosensible (3) nunca puede evitarse por completo. Por otro lado, también aseguran una sensibilidad suficiente frente al calor externo suministrado para lograr una imagen impresa visualmente reconocible.

El material de registro termosensible presenta como precursor de colorante en la segunda composición de recubrimiento para formar la capa de registro termosensible (3) preferentemente aquellos que se seleccionan 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, 3-3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-di (n-pentil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-di-n-butilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-xilidino fluorano, 3-dietilamino-7-(2-carbometoxifenilamino) fluorano, 3-(N-ciclopentil-N-etil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-4-toluidino)6-metil-7-(4-toluidino) fluorano, 3-(N-metil-N-tetrahidrofurfuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano), 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-(4-n-butilfenilamino) fluorano y 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano. Particularmente preferidos son aquellos que se seleccionan 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, (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. Especial preferencia tiene en este caso 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, también conocido como ODB-2.

30 Con el fin de aumentar la capacidad de respuesta térmica, la segunda composición de revestimiento para formar la capa de registro termosensible (3) tiene al menos un sensibilizador seleccionado de la lista que comprende amida del ácido N-hidroxi metil esteárico, amida del ácido N-estearil esteárico, amida del ácido etilen-bis-esteárico, N-estearoil urea, bencil-2-naftil éter, m-terpenilo, 4-bencilbifenilo, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 1,2-difenoxietano, 2,2'-bis(4-metoxifenoxi) dietil éter,  $\alpha,\alpha'$ -difeno xileno, bis(4-metoxifenil)éter, adipato de difenilo, oxalato de dibencilo, éster de bis(4-clorobencil)oxalato, dibenciltereftalato, bencilparabeno, éster fenilbencenosulfónico, 4,4'-dialiloxidifenilsulfona, difenilsulfona, 4-acetilacetofenona, anilidas de ácido acetoacético, anilidas de ácidos grasos, anilidas de ácido salicílico, amida de ácido esteárico, dimetilsulfona, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol y tereftalato de dimetilo. Preferentemente, la segunda composición de recubrimiento contiene al menos un sensibilizador seleccionado de la lista que comprende bencil-2-naftil éter, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano y 1,2-difenoxietano. De acuerdo con una primera realización preferida, estos sensibilizadores se usan solos, es decir, no en combinación con los otros sensibilizadores mencionados anteriormente. De acuerdo con una segunda realización, igualmente preferida, se incluyen al menos dos sensibilizadores seleccionados de la lista anterior en la segunda composición de revestimiento.

45 Como dispositivo de recubrimiento para aplicar la segunda composición de recubrimiento para formar la capa de registro termosensible (3), en particular, es lo más adecuado una rasqueta de rodillo, una recubridora de cuchilla, una recubridora de cortinas o un cepillo de aire. El peso por superficie de la capa de registro termosensible (3), que incluye el peso por unidad de superficie teórico preferido para la capa de difusión (4) de 0,15 g/m<sup>2</sup> a 0,65 g/m<sup>2</sup>, está entre 2,4 y 6,2 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 2,5 y 6,2 g/m<sup>2</sup>, y más preferentemente entre 2,5 y 4,9 g/m<sup>2</sup>.

50

En particular, para mejorar tanto la sensibilidad dinámica como la estática del material de registro propuesto en el presente documento, el material de registro propuesto presenta preferentemente una capa intermedia (2) que presenta pigmentos de cuerpo hueco situada entre el sustrato en forma de cinta (1) y la capa de registro termosensible (3), como ya se explicó anteriormente en la memoria descriptiva. La gran importancia de los pigmentos orgánicos de cuerpo hueco en la capa intermedia (2) se basa en el hecho de que dichos pigmentos orgánicos son en cierta medida beneficiosos para una alta reflectividad térmica de la capa intermedia (2). El interior de los pigmentos de cuerpo hueco contiene aire, que es un buen aislante térmico. En este sentido, la capa intermedia (2), que ha sido optimizada como capa termorefectante, aumenta específicamente la respuesta al calor de la capa de registro (3).

60

Además de los pigmentos orgánicos de cuerpo hueco, la capa intermedia (2) también presenta con especial preferencia pigmentos inorgánicos, en la que los pigmentos inorgánicos se seleccionan individualmente o en combinación de la lista que comprende: caolín natural así como caolín calcinado, óxido de silicio y en este caso particularmente bentonita, carbonato de calcio e hidróxido de aluminio y en este caso particularmente boehmita. El cabezal térmico que inicia la reacción de formación de color de los precursores de colorante con los reveladores (de color) en la capa de registro termosensible (3) hace que los componentes similares a cera se fundan en la capa de registro (3). Los pigmentos inorgánicos de la capa intermedia (2) preferentemente incorporados también provocan la absorción de esta masa fundida. Es particularmente ventajoso que los pigmentos inorgánicos de la capa intermedia (2) presenten una absorción de aceite de al menos 80 cm<sup>3</sup>/100 g y más preferentemente de 100 cm<sup>3</sup>/100 g, determinado según la norma japonesa JIS K 5101. Los pigmentos inorgánicos mencionados anteriormente cumplen este requisito.

La relación cuantitativa entre la totalidad de pigmentos orgánicos de cuerpo hueco y la totalidad de pigmentos inorgánicos dentro de la capa intermedia (2) es un compromiso de los efectos causados por los dos tipos de pigmentos, que se resuelve de manera particularmente ventajosa si la mezcla de pigmentos contiene del 5 al 30 % en peso o mejor del 8 al 20 % en peso de pigmento orgánico y del 95 al 70 % en peso o mejor del 92 al 80 % en peso de pigmento inorgánico. Son posibles las mezclas de pigmentos de diferentes pigmentos orgánicos y/o diferentes pigmentos inorgánicos.

Además de los pigmentos orgánicos de cuerpo hueco y posiblemente también de los pigmentos inorgánicos, la capa intermedia (2) contiene al menos un aglutinante, preferentemente a base de un polímero sintético, en la que, por ejemplo, el látex de estireno-butadieno da resultados particularmente buenos. El uso de un aglutinante sintético con la adición de al menos un polímero natural, como el almidón, es un modo de realización particularmente adecuado. En el contexto de experimentos con diversos pigmentos orgánicos e inorgánicos, también se ha encontrado que con una relación de aglutinante-pigmento entre 3:7 y 1:9 dentro de la capa intermedia, basado en el porcentaje en peso en todos los casos, se trata de una realización particularmente adecuada.

Preferentemente, se aplica la primera composición de recubrimiento para formar la capa intermedia (2) mediante un procedimiento de cardado de nivelación seleccionado de la lista, que comprende: aplicador de rodillo, cuchilla de paleta y rasqueta (de rodillo). Particularmente, cuando se usa uno de estos procedimientos de recubrimiento, la capa intermedia (2) puede contribuir positivamente a nivelar la superficie del sustrato, reduciendo de esta manera la cantidad que debe aplicarse para que la segunda composición de recubrimiento forme la capa de registro termosensible (3). El secado posterior de la composición de recubrimiento para formar la capa intermedia (2) se realiza normalmente mediante la aportación de calor, como es el caso de los secadores flotantes de aire caliente o de los secadores por contacto. También está probada la combinación de secador flotante de aire caliente y secador por contacto. Para el peso por unidad de superficie de la capa intermedia (2), se ha demostrado que es útil un intervalo preferido de entre 5 y 20 g/m<sup>2</sup> y más preferentemente entre 7 y 12 g/m<sup>2</sup>.

En una configuración de la presente invención, se usa en lugar de la capa intermedia (2) con pigmentos de cuerpo hueco, una capa intermedia (2) entre el sustrato con forma de cinta (1) y la capa de registro termosensible (3) que no contiene pigmentos de cuerpo hueco sino pigmentos inorgánicos, en la que los pigmentos inorgánicos se usan preferentemente de manera individual o en combinación entre ellos y se seleccionan de la lista, que comprende: caolín natural o calcinado, sílice y, en este caso, especialmente bentonita, carbonato de calcio e hidróxido de aluminio y, en este caso, particularmente boehmita.

Aunque no se limita al papel como sustrato con forma de cinta (1), el papel y particularmente un papel base para recubrimientos sin tratamiento superficial es el sustrato que ha prevalecido en el mercado con respecto a la buena compatibilidad ambiental debido a su buena reciclabilidad y se prefiere para los fines de la invención. Un papel base para recubrimientos sin tratamiento superficial debe entenderse como un papel base para recubrimientos que no ha sido tratado en una prensa de encolado o en un dispositivo de recubrimiento. Para la invención, son igualmente posibles las películas de, por ejemplo, polipropileno, poliolefina y papeles recubiertos con poliolefina como sustrato con forma de cinta (1), sin que dicha realización presente un carácter exclusivo.

Las medidas dadas en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones para el peso por unidad de superficie, porcentaje en peso (% en peso) y partes en peso (partes en peso) se basan en todas ellas en el peso "atro", es decir, partes en peso completamente secas. En las explicaciones sobre los pigmentos orgánicos de la capa intermedia que contiene pigmento, las cifras relevantes se calculan a partir del peso "lutro", es decir, partes en peso secadas al aire, menos la proporción en peso del agua alrededor y dentro de los pigmentos en su forma de entrega.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de un material de registro termosensible como billete autoadhesivo,

billete de entrada autoadhesivo, recibo de compra autoadhesivo, etiqueta autoadhesiva o billetes de entrada autoadhesivos.

Otro aspecto de la presente invención es un material de registro termosensible fabricado conforme a un procedimiento según la invención.

En el contexto de la presente invención, varios de los aspectos descritos anteriormente como preferidos se realizan preferentemente de manera simultánea; en particular, las combinaciones de dichos aspectos y las características correspondientes que resultan de las reivindicaciones adjuntas son particularmente preferidas.

10

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos:

**Ejemplo 1:**

Se fabrican diferentes materiales de registro termosensibles con diferentes pesos por superficie de 2,4 g/m<sup>2</sup>, 2,5 g/m<sup>2</sup>, 3,0 g/m<sup>2</sup>, 4,0 g/m<sup>2</sup>, 5,0 g/m<sup>2</sup> y 6,2 g/m<sup>2</sup>. El sustrato con forma de cinta (papel de base) que se usa es el papel de base que tiene un peso por unidad de superficie de 64 g/m<sup>2</sup> que se describe en el **Ejemplo 2**. Los materiales de los compuestos de recubrimiento usados para esta capa de registro termosensible (3) contienen los siguientes componentes según las formulaciones indicadas en la Tabla 1:

20

Tabla 1:

| Datos en porcentaje en peso (atro), basado en el peso total de la capa de registro termosensible |   |    |    |    |
|--|---|----|----|----|
| Precursor de colorante   | 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2)                                     | 9  | 9  | 9  |
| Revelador (de color)   | N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea (Pergafast® 201 (BASF)) | 20 | 20 | 20 |
| Sensibilizador   | Bencil 2-naftil éter (BNE)  | 16 | 16 |    |
|  | 1,2-Difenoxietano   |    |    | 16 |
| Aglutinante  | Alcohol polivinílico  | 15 |    |    |
|  | Copolímero de alcohol polivinílico y coetileno (EVOH)                                 |    | 15 | 15 |
| Coaglutinante  | Copolímeros de acrilato   | 10 |    | 10 |
|  |   |    |    |    |
|  | Metilcelulosa   | 2  |    | 2  |
| Pigmento   | Talco (en forma de laminilla con una relación de aspecto de 25)                       | 16 |    | 16 |
|  |   | 88 |    |    |

A esta capa de registro termosensible se le aplica una capa de registro termosensible con un peso por unidad de superficie de 2,5 g/m<sup>2</sup> mediante un dispositivo de recubrimiento en forma de rasqueta de rodillo. Los materiales de los compuestos de recubrimiento usados para este fin contienen los siguientes componentes según la formulación que se muestra en la Tabla 2.

25

**Ejemplo 2:**

Como un sustrato con forma de cinta se fabrica un papel de base con un peso por unidad de superficie de 64 g/m<sup>2</sup>



en una máquina de papel fourdrinier de pasta decolorada de madera dura y blanda, con la adición de, basado en el contenido total de materia sólida (atro), la pulpa de la máquina de papel suministrada, un 0,8 % en peso de pegamento AKD como encolado en masa y otros aditivos comunes.

- 5 En la parte frontal, se aplica caolín calcinado como pigmento, un aglutinante de látex de estireno-butadieno y, además de otros coadyuvantes, una capa intermedia que contiene almidón que contiene un peso por unidad de superficie de 9 g/m<sup>2</sup> usando una cuchilla de paleta.

- 10 A esta capa intermedia pigmentada se le aplica una capa de registro termosensible con un peso por unidad de superficie de 2,5 g/m<sup>2</sup> mediante un dispositivo de recubrimiento en forma de rasqueta de rodillo. Los materiales de los compuestos de recubrimiento usados para este fin contienen los siguientes componentes según la formulación que se muestra en la Tabla 2:

Tabla 2

| Datos en porcentaje en peso (atro), basado en el peso total de la capa de registro termosensible |  |    |
|--|--|----|
| Precursor de colorante   | 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2)  | 9  |
| Revelador (de color)   | N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxifenil)-<br>urea (Pergafast® 201 (BASF)) | 20 |
| Sensibilizador   | Bencil 2-naftil éter (BNE)   | 16 |
| Agglutinante   | Copolímero de alcohol polivinílico y coetileno (EVOH)                                    | 15 |
| Coaglutinante  | Copolímeros de acrilato  | 10 |
|  | Metilcelulosa  | 2  |
| Pigmento   | Talco (en forma de laminilla con una relación de aspecto de 25)                          | 16 |
|  |  | 88 |

- 15 Otros componentes de la capa de registro termosensible que no se expresan como porcentaje y se basan en el peso total en % en peso (atro) son los dispersantes, antiespumantes, blanqueadores ópticos, espesantes, ceras y reticulantes.

- 20 Después de aplicar la capa de registro termosensible, se seca y se alisa, y se mide un valor de 500 Bekk/seg (DIN ISO 53107) para la suavidad de la superficie frontal.

- 25 El sustrato en forma de cinta con capa intermedia y capa de registro termosensible se recubre en la parte frontal (en la capa de registro termosensible) mediante un aplicador de rodillo anilox con un sistema de silicona UV estándar de curado radical. El sistema de silicona estándar Evonik sin disolventes usado para este propósito contiene una formulación que se muestra en la Tabla 3. La aplicación de silicona es de aprox. 1,2 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 3:

|                             |                   |
|-----------------------------|-------------------|
| RC-711 Acrilato de silicona | 25 partes en peso |
| RC-902 Acrilato de silicona | 50 partes en peso |

|   |                   |
|---|-------------------|
| RC-1772 Acrilato de silicona (mezcla con agente mateante) | 25 partes en peso |
| TEGO Fotoiniciador A-18                                   | 2 partes en peso  |

El agente desmoldante obtenido de esta manera se endurece con una lámpara UV (80 W/cm) en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno.

5 Se obtiene un material de registro termosensible según la invención en el que la capa de aplicación que comprende los agentes desmoldantes no se separa de la capa de registro termosensible. Incluso después de un almacenamiento de unos días, la capa de desmoldante no se puede eliminar de la capa de registro termosensible. El material de registro fabricado presenta una sensibilidad buena.

10 **Ejemplo 3:**

Se repitió el **ejemplo 2**, excepto que se modificó la composición de la capa intermedia pigmentada. La composición modificada de la capa intermedia pigmentada se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4:

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

15

Se obtiene un material de registro termosensible según la invención en el que la capa de aplicación que comprende los agentes desmoldantes no se separa de la capa de registro termosensible. Incluso después de 30 días de almacenamiento, la capa de aplicación que presenta los agentes desmoldantes no se puede eliminar de la capa de registro termosensible. El material de registro fabricado presenta una sensibilidad muy buena.

20

En la parte posterior del sustrato en forma de cinta de la capa de registro termosensible fabricada en el **Ejemplo 2**, se fabricó una capa adhesiva aplicando un adhesivo de resina poliacrílica.

El sustrato con forma de cinta se enrolló a continuación, de manera que la capa adhesiva esté sobre la capa de agente de aplicación que presenta un agente desmoldante. Incluso después del almacenamiento durante 30 días, las capas individuales del material de registro termosensible pueden desenrollarse sin que se suelte la capa de aplicación que presenta el agente desmoldante de la capa de registro termosensible o dejando residuos de la capa adhesiva sobre la capa de aplicación que presenta un agente desmoldante.

30 **Ejemplo 5:**

En la parte posterior del sustrato en forma de cinta de la capa de registro termosensible fabricada en el **Ejemplo 3**, se fabricó una capa adhesiva aplicando un adhesivo de resina poliacrílica.

El sustrato con forma de cinta se enrolló continuación, de manera que la capa adhesiva esté sobre la capa de agente de aplicación que presenta un agente desmoldante. Incluso después del almacenamiento durante 30 días, las capas individuales del material de registro termosensible pueden desenrollarse sin que se suelte la capa de aplicación que presenta el agente desmoldante de la capa de registro termosensible o dejando residuos de la capa adhesiva sobre la capa de aplicación que presenta un agente desmoldante.

40 Lista de términos:

- (1) Sustrato
- (2) Capa intermedia que presenta pigmentos de cuerpo hueco
- (3) Capa de registro termosensible
- (4) Capa de difusión

45 (5) Aplicación que presenta agentes desmoldantes

- (6) Superficie frontal
- (7) Capa adhesiva

**REIVINDICACIONES**

1. Material de registro termosensible,
- 5 - con un sustrato en forma de cinta (1) que presenta una parte frontal y una parte posterior opuesta a la parte frontal,  
 - con una capa de registro termosensible (3) situada en la parte frontal del sustrato en forma de cinta (1),  
 en el que esta capa de registro termosensible (3) contiene al menos un precursor de colorante y al menos un revelador (de color) reactivo con este al menos un precursor de colorante,
- 10 - con una superficie en la parte frontal (6) del material de registro termosensible que es dehesiva con respecto a las capas adhesivas (7) que pueden ser aplicadas a la parte posterior del sustrato en forma de cinta (1),  
 en el que el material de registro termosensible presenta para formar su superficie frontal dehesiva (6) una aplicación (5) que presenta al menos un agente desmoldante situado encima de la capa de registro termosensible (3), en la que la aplicación (5) contiene como el al menos un agente desmoldante un componente de silicona,  
 y una capa de difusión (4) formada entre la aplicación (5) que presenta al menos un agente desmoldante y la capa de registro termosensible (3), en el que la capa de difusión (4) está formada por una difusión amplia de partes de al menos el agente desmoldante de la aplicación (5) a la zona superior de la capa de registro termosensible (3) orientada hacia la aplicación (5) antes de aplicar la aplicación (5),  
 en el que una proporción del 5 al 50 % en peso del total de los agentes desmoldantes de la aplicación (5) difunde a la zona superior de la capa de registro termosensible formada (3).
- 25 2. Material de registro termosensible según la reivindicación 1, caracterizado porque una proporción del 6 al 45 % en peso, preferentemente del 7 al 40 % en peso, con especial preferencia del 8 al 31 % en peso de todos los agentes desmoldantes de la aplicación (5), ha difundido a la zona superior de la capa de registro termosensible formada (3).
- 30 3. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un pigmento en forma de laminilla.
4. Material de registro termosensible según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el pigmento en forma de laminilla tiene una relación de aspecto de 5 a 100, preferentemente de 15 a 100, con especial preferencia  
 35 de 20 a 100.
5. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la aplicación (5) es de reticulación por UV.
- 40 6. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el material de registro termosensible comprende una capa adhesiva (7) situada en la parte posterior del sustrato en forma de cinta (1).
7. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque**  
 45 **porque** el material de registro termosensible comprende una capa intermedia (2) con pigmentos de cuerpo hueco situados entre el sustrato en forma de cinta (1) y la capa de registro termosensible (3).
8. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque**  
 50 **porque** 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,
  - 55 - 4,4-sulfonildifenol,
  - N-[2-(3-fenilureido)fenil]bencenosulfonamida.
9. Material de registro termosensible según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un revelador (de color) seleccionado de la lista que comprende:
- 60

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

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

5 10. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible (3) contiene 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano como precursor de colorante.

11. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un aglutinante hidrofílico.

12. Material de registro termosensible según la reivindicación 11, **caracterizado porque** 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

20

- almidón
- metilcelulosa
- copolímero de alcohol polivinílico y coetileno.

13. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la capa de registro termosensible (3) contiene al menos un pigmento seleccionado de la lista que comprende:

30

- caolinita (caolín)
- silicato de magnesio hidratado (talco)
- hidróxido de aluminio
- carbonato cálcico
- dióxido de silicio (sílice).

14. Procedimiento para fabricar un material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el procedimiento comprende al menos las etapas del procedimiento:

35

- crear un sustrato en forma de cinta (1) que presente una parte frontal y una parte posterior opuesta a la parte frontal,
- opcional:

40 - preparar una primera composición de recubrimiento, en el que dicha primera composición de recubrimiento comprenda al menos pigmentos de cuerpo hueco, aplicar la primera composición de recubrimiento preparada para formar una capa intermedia que contenga pigmento de cuerpo hueco (2), secar la primera composición del recubrimiento,

45 - preparar una segunda capa de recubrimiento, en el que esta segunda capa de recubrimiento contiene al menos un precursor de colorante y al menos un revelador (de color) reactivo con dicho al menos un precursor de colorante, - aplicar la segunda composición de recubrimiento preparada para formar una capa de registro termosensible (3) situada en la parte frontal del sustrato en forma de cinta (1), - secar la segunda composición de recubrimiento,

50 - preparar una tercera composición de recubrimiento, en la que esta tercera composición de recubrimiento comprende al menos un agente desmoldante, en la que agente desmoldante es un componente de silicona, - aplicar la tercera capa de composición preparada, - formar una capa de difusión (4) por difusión superficial de partes de al menos el agente desmoldante de la tercera composición de recubrimiento aplicada en la zona superior de la capa de registro termosensible formada (3),

60 en la que una proporción del 5 al 50 % en peso del total de los agentes desmoldantes de la tercera composición de recubrimiento aplicada difunde a la zona superior de la capa de registro termosensible formada (3), - secar y/o reticular la tercera composición de recubrimiento para formar la aplicación (5) que comprende un agente desmoldante,

- opcional:
- preparar una cuarta composición de recubrimiento,
- aplicar la segunda composición de recubrimiento preparada para formar una capa adhesiva (7) situada en la parte posterior del sustrato en forma de cinta (1),
- secar o reticular la cuarta composición del recubrimiento.

15. Utilización de un material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como billete autoadhesivo.

10

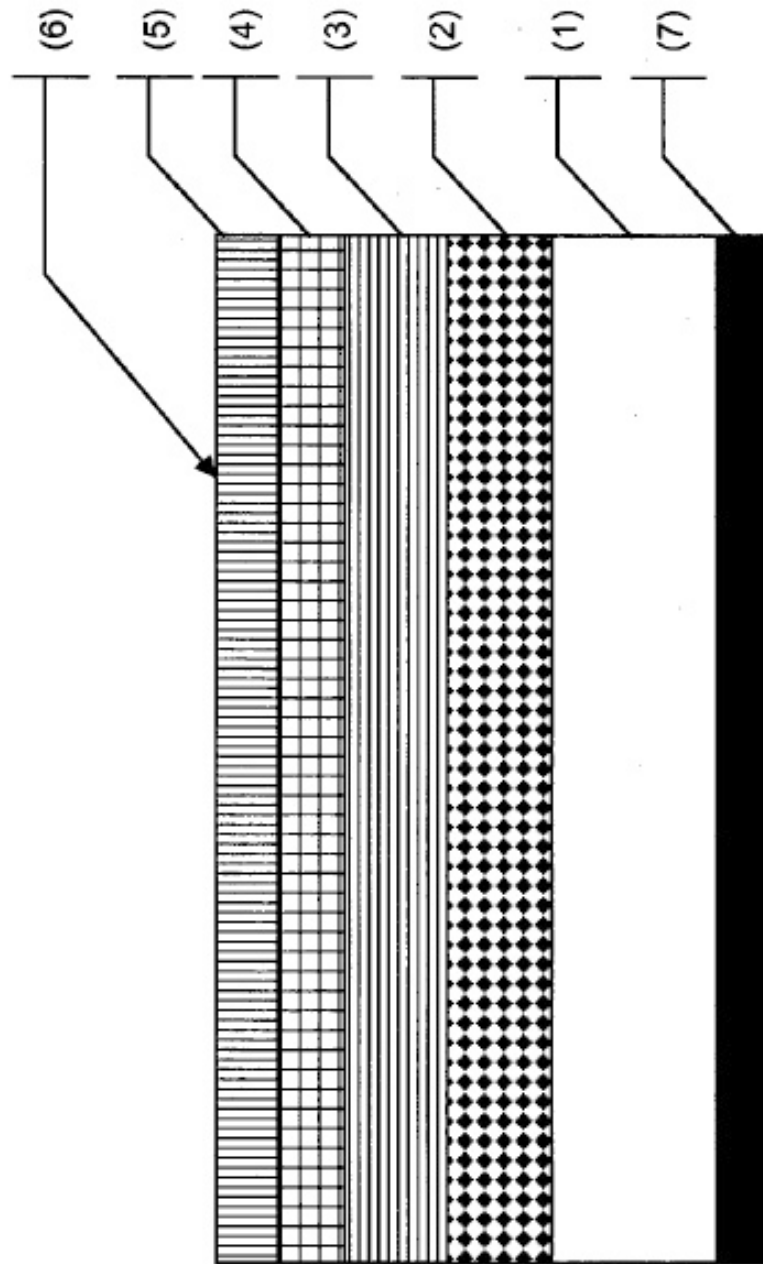


Figura 1