

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 576**

51 Int. Cl.:

B41M 5/323 (2006.01)

B41M 5/333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2017 PCT/EP2017/074875**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2018 WO18065328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2017 E 17777054 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3352991**

54 Título: **Material de registro termosensible**

30 Prioridad:

07.10.2016 EP 16192933

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

23.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOXHAMMER, CLAAS y
SCHREER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 720 576 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 que comprende a) un compuesto con fórmula (I) y b) un compuesto con fórmula (II), un uso del material de registro termosensible y un procedimiento para fabricar un material de registro termosensible.

Los materiales de registro termosensibles son conocidos desde hace muchos años y gozan de una gran aceptación.

10 Esta popularidad se debe en parte al hecho de que su uso tiene la ventaja de que los componentes que forman el color están contenidos en el propio material de registro y, por lo tanto, se pueden utilizar impresoras sin tóner ni cartuchos de color. Por lo tanto, ya no es necesario comprar, almacenar, cambiar o rellenar los cartuchos de tóner o de tinta. Esta tecnología innovadora se ha generalizado, sobre todo en el transporte público y en el comercio minorista.

15 Sin embargo, en el pasado reciente ha aumentado la preocupación por la compatibilidad medioambiental de algunos reveladores (de color), también conocidos como aceptadores de color, en particular, los precursores de colorante, con los que los reveladores (de color) reaccionan cuando se añade calor para formar un color visualmente reconocible, que no puede ser ignorada por la industria y particularmente por el comercio. Por ejemplo, en el caso de
20 los reveladores (de color), los componentes bien conocidos y científicamente bien estudiados, conocidos como

- Bisfenol-A, que es 2,2bis (4-hidroxifenil)-propano, y
- Bisfenol-S, que es 4,4'-Dihidroxidifenilsulfona,

25 son cada vez más objeto de la crítica pública y, por lo tanto, a veces son reemplazados por

- Pergafast® 201, que es N-(4-metilfenilsulfonil)-N'-(3-(4-metilfenilsulfoniloxi)fenil)urea, de la empresa BASF SE,
- D8, que es 4-hidroxi-4'-isopropoxidifenilsulfona, y
- N-{2-[(Fenilcarbamoil)amino]fenil}bencenosulfonamida.

30 Con el fin de mejorar la resistencia de los materiales de registro termosensibles a influencias ambientales como el calor, la humedad y las sustancias químicas, particularmente en su uso como billetes o billetes de lotería, se ha perfeccionado constantemente la química subyacente y la técnica de producción para la producción de dichos materiales de registro.

35 Para aumentar la resistencia al agua, a soluciones alcohólicas acuosas y a suavizantes de una termo-impresión (registro inducido por calor) que puede obtenerse con un material de registro termosensible, el documento DE 10 2004 004 204 A1 propone un material de registro termosensible cuya capa de registro termosensible presenta precursores de colorante convencionales y la combinación de un revelador de color fenólico y un revelador de color
40 a base de urea-uretano.

El documento DE 10 2015 104 306 A1 describe un material de registro termosensible que comprende un sustrato portador y un formador de color termosensible que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador de color libre de fenol, en el que se utiliza como revelador de color libre de fenol, por ejemplo, N-fenil-
45 N'[(fenilamino)sulfonil]-urea, N-(4-metilfenil-1)-N'[(4-etilfenilamino)sulfonil]-urea, N-(4-etoxicarbonilfenil)-N'[4-etoxicarbonilfenilamino)sulfonil]-urea o compuestos estructuralmente similares.

En el documento JP 2014-218062 A se describe un material de registro termosensible con una capa de registro termosensible que contiene al menos un colorante leuco y un revelador de color en un soporte. Como revelador de
50 color, se utiliza una mezcla de 4,4'-bis (3-tosilureido)difenilmetano y N-[2-(3-fenilureido)fenil]bencenosulfonamida.

La solicitud de patente internacional WO 2016/136203 A1 describe una forma cristalina de N-(2-(3-fenilureido)fenil)fenilsulfonamidas y el uso de esta forma cristalina en un material de registro. La forma cristalina se caracteriza por la especificación de los reflejos de difracción en el difractograma de rayos X en polvo o difractograma
55 y por el punto de fusión y se distingue así de otras formas cristalinas de este compuesto. Además, se menciona que las formas cristalinas también pueden distinguirse entre sí por las bandas de absorción en el espectro IR. También se muestra que diferentes formas cristalinas de un compuesto pueden conducir a diferentes propiedades de los materiales de registro fabricados usando ese compuesto.

60 El objeto del documento US 2005/0148467 A1 es un material de registro termosensible que contiene al menos los

componentes de dos sistemas de formación de color para formar una imagen impresa irreversible, uno de ellos es un sistema de tipo quelato y el otro un sistema de colorantes leuco convencional.

5 Sin embargo, existe una necesidad constante de otros materiales de registro termosensibles para una variedad de usos, que debido a los altos volúmenes de ventas en un mercado altamente competitivo deben ser producibles a bajos costes de producción y, por lo tanto, tener una estructura sencilla. Otro desafío es exponer un material de registro termosensible impreso en sus usos típicos como boleto, boleto de entrada, billete, boleto de estacionamiento, y similares a una variedad de diferentes influencias ambientales como humedad, calor o sustancias químicas.

10

Por lo tanto, durante el uso normal, los materiales de registro termosensibles pueden entrar en contacto con una variedad de sustancias diferentes que pueden afectar la durabilidad de una termo-impresión. Además del agua y los disolventes orgánicos, estos también incluyen grasas y aceites, que están contenidos, por ejemplo, en productos para el cuidado de las manos y que se pueden transferir al material de registro termosensible cuando se toca. En particular, la resistencia a las grasas y aceites es, por lo tanto, muy importante.

15

Además de la resistencia a las sustancias químicas que pueden entrar en contacto con los materiales de registro termosensibles, los materiales de registro termosensibles también deben ser altamente resistentes a las influencias térmicas. Por un lado, debería ser posible imprimir el material de registro termosensible de manera que ahorre energía y sea ligero para, por ejemplo, consumir poca energía en aplicaciones móviles. Por otro lado, la imagen impresa debe conservarse después de la impresión, y cuando se expone al calor, la imagen impresa no debe desvanecerse, ni debe decolorarse el fondo no impreso, lo que podría hacer que la impresión se vuelva ilegible. Por ejemplo, en el caso de los boletos de estacionamiento, que se almacenan detrás del parabrisas después de la impresión y están expuestos a altas temperaturas y a la luz solar directa en verano, la resistencia térmica es extremadamente relevante.

20

Además, para billetes como boletos de entrada para conciertos o billetes de avión, que a menudo se generan con mucho tiempo de antelación, o en el caso de recibos o recibos de compra necesarios como prueba de una compra durante un largo período de garantía, la durabilidad a largo plazo del material de registro termosensible es muy importante.

30

Por lo tanto, existe una necesidad continua de mejorar la resistencia de una termo-impresión a diversas condiciones ambientales. El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un material de registro termosensible que, en el estado impreso, presente una alta resistencia a las influencias ambientales, como la humedad, el calor o las sustancias químicas.

35

Preferentemente, los materiales de registro termosensibles deberían presentar un envejecimiento mínimo a largo plazo, incluso a altas temperaturas (de 40 a 60 °C) y posiblemente con altos niveles de humedad y presentar una resistencia mejorada o al menos constante a la grasa en comparación con el estado de la técnica.

40

Este objetivo se resuelve con un material de registro termosensible que comprende

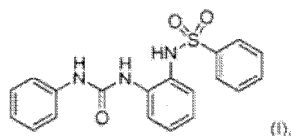
- i) un sustrato portador y
- ii) una capa de registro termosensible,

45

en el que la capa registro termosensible comprende un formador de color y una mezcla reveladora de color, y la mezcla reveladora de color contiene

- a) un compuesto con la fórmula (1)

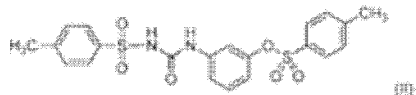
50



en el que el compuesto con la fórmula (I) está presente en una forma cristalina, que presenta en el espectro IR una banda de absorción a $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, y

55

b) un compuesto con la fórmula (II).



5

El compuesto con fórmula (II) es el compuesto ya conocido N-(4-metilfenilsulfonil)-N'-(3-(4-metilfenilsulfoniloxi)fenil)urea, que se comercializa con el nombre de Pergafast 201 y se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 140 515 B1. Pergafast 201 es el revelador de color sin fenol más utilizado.

10 El compuesto con fórmula (I) también es conocido y se describe, por ejemplo, en el documento EP 2 923 851 A1. Se comercializa bajo el nombre de NKK. Sin embargo, se ha demostrado que el compuesto con fórmula (I) puede estar presente en dos formas cristalinas diferentes. Ambas formas cristalinas presentan diferentes propiedades físicas que pueden influir en el material de registro termosensible.

15 Una forma cristalina de los compuestos con fórmula (I) tiene un punto de fusión de aproximadamente 158 °C, mientras que la segunda forma cristalina de los compuestos con fórmula (I) usada según la invención tiene un punto de fusión de 175 °C. En relación con los materiales de registro termosensibles, la bibliografía solo ha descrito hasta ahora el compuesto con la fórmula (I), que es la forma cristalina con un punto de fusión de aprox. 158 °C (véase, por ejemplo, el documento EP 2 923 851 A1, apartado [0084]). Ni la fabricación ni el uso de la forma cristalina de los compuestos con la fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 175 °C usada según la invención están descritos en la bibliografía. Por tanto, debe suponerse que siempre se ha usado la forma cristalina del compuesto con la fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C, aunque el punto de fusión no se mencione explícitamente en el documento correspondiente. La forma cristalina del compuesto con la fórmula (I) con un punto de fusión de 175 °C usada según la invención también está comercialmente disponible desde hace poco tiempo.

25

Según la invención, por lo tanto, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) presente una transición (preferentemente endotérmica) a una temperatura entre 170 °C y 178 °C, preferentemente entre 173 °C y 177 °C, más preferentemente entre 174 °C y 176 °C según lo determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

30

Ambas formas cristalinas de los compuestos con la fórmula (I) también pueden distinguirse entre sí en el espectro de absorción IR. Una característica particular de la forma cristalina de los compuestos con la fórmula (I) usada según la invención es una banda de absorción a $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR. En la forma cristalina de los compuestos con la fórmula (I) que tiene un punto de fusión de aproximadamente 158 °C, esta banda no está presente sino una

35

banda a 3322 y 3229 cm^{-1} . Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) presente en espectro IR bandas de absorción a $689 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $731 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $1653 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, $3364 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ y $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

40

Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que el espectro de absorción IR de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) coincida sustancialmente con el espectro de absorción IR representado en las Figuras 1a), 2a) y/o 3a).

45 Ambas formas cristalinas de los compuestos con la fórmula (I) también pueden distinguirse entre sí en el difractograma de rayos X en polvo o difractograma. Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) presente un difractograma de rayos X en polvo con reflejos de difracción a valores de 2θ de $10,00 \pm 0,20$, $11,00 \pm 0,20$, $12,40 \pm 0,20$, $13,80 \pm 0,20$ y $15,00 \pm 0,20$.

50 Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) presente un difractograma de rayos X en polvo que coincida sustancialmente con el difractograma de rayos X en polvo representado en la Figura 4b).

55 En el sentido del presente texto, un compuesto de la fórmula (I) describe siempre la forma cristalina que en el espectro IR presenta una banda de absorción a $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ o tiene un punto de fusión de 175 °C o presenta una transición a una temperatura entre 170 °C y 178 °C (determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC) a una

velocidad de calentamiento de 10 K/min) o en el difractograma de rayos X en polvo presenta reflejos de difracción a valores de 2θ de al menos $10,00\pm 0,20$, $11,00\pm 0,20$, $12,40\pm 0,20$, $13,80\pm 0,20$ y $15,00\pm 0,20$, a menos que se describa explícitamente la presencia de la otra estructura cristalina.

- 5 Se entiende que la información a) del punto de fusión, b) de los reflejos de difracción en el difractograma de rayos X en polvo o c) de las bandas de absorción en el espectro IR solo sirven para describir la forma cristalina del compuesto y, por tanto, permiten distinguir esta forma cristalina de otras formas cristalinas del compuesto. La especificación de uno de estos valores de medición suele ser ya suficiente para llevar a cabo una diferenciación de las diferentes formas cristalinas. Se da particular preferencia a la especificación de las bandas de absorción en el espectro IR, ya que un espectro IR puede medirse muy fácilmente y con alta reproducibilidad para el experto en la materia y los espectrómetros de infrarrojos forman parte del equipo básico en el laboratorio químico.

15 Se ha encontrado sorprendentemente que los materiales de registro termosensibles según la invención presentan una estabilidad a largo plazo significativamente mejorada que los materiales de registro termosensibles en los que se ha reemplazado la mezcla reveladora de color en partes en peso iguales por un compuesto con fórmula (I) o un compuesto con fórmula (II). La combinación de un compuesto con la fórmula (I) con un compuesto con la fórmula (II) según la invención presenta de este modo un efecto sinérgico que no era previsible y es por tanto completamente sorprendente.

20 Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que el envejecimiento del material de registro termosensible cuando se almacena durante 24 horas a una temperatura de 90 °C es menor que el envejecimiento de un material de registro termosensible, en el que la mezcla reveladora de color ha sido reemplazada en partes en peso iguales por un compuesto con fórmula (I) o un compuesto con fórmula (II).

25 Según la invención, también se prefiere un material de registro termosensible, en el que el envejecimiento del material de registro termosensible cuando se almacena durante 38 días a 40 °C y una humedad relativa del 90 % es menor que el envejecimiento de un material de registro termosensible, en el que la mezcla reveladora de color ha sido reemplazada en partes en peso iguales por un compuesto con fórmula (I) o un compuesto con fórmula (II).

30 El envejecimiento del material de registro termosensible se considera menor si la densidad de impresión de una zona impresa disminuye menos que la de la muestra comparativa.

35 Sorprendentemente, se ha demostrado que los materiales de registro según la invención, además de una estabilidad a largo plazo mejorada, también presentan una resistencia mejorada a la grasa, en particular, a la lanolina, que los materiales de registro termosensibles, en los que la mezcla reveladora de color según la invención ha sido reemplazada en partes en peso iguales por un compuesto con fórmula (I). La resistencia a la grasa, en particular, a la lanolina, también puede ser mejor que la resistencia a la grasa de un material de registro termosensible en el que la mezcla reveladora de color según la invención ha sido reemplazada en partes en peso iguales por un compuesto con fórmula (I) o (II). Por consiguiente, también hay un efecto sinérgico en términos de resistencia a la grasa que no fue predecible y, por lo tanto, completamente sorprendente.

45 Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la resistencia del material de registro termosensible a la lanolina después de 14 días es mayor que la resistencia de un material de registro termosensible, en el que la mezcla reveladora de color ha sido reemplazada en partes en peso iguales por un compuesto con fórmula (I).

50 Según la invención, también se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la resistencia del material de registro termosensible a la lanolina después de 14 días es mayor o igual que la resistencia de un material de registro termosensible, en el que la mezcla reveladora de color ha sido reemplazada en partes en peso iguales por un compuesto con fórmula (II).

La resistencia del material de registro termosensible a la lanolina se considera mayor si la densidad de impresión de una zona impresa disminuye menos que la de la muestra comparativa.

55 El experto en la materia sabe que la combinación de diferentes reveladores, como los compuestos con fórmula (I) o (II), generalmente conduce a un deterioro de las propiedades del material de registro termosensible. Por lo general, la combinación de dos o más reveladores conduce a un cambio no deseado en el color del material de registro termosensible, de modo que el material de registro termosensible, por ejemplo, tiene un efecto gris, sin mejorar de esa manera las demás propiedades. En consecuencia, al intentar resolver el objetivo descrito anteriormente, el experto en la técnica no habría considerado la posibilidad de combinar diferentes reveladores entre sí y no habría

realizado las pruebas correspondientes. También por esta razón, la solución según la invención que se muestra en el presente documento es sorprendente, ya que el experto en la materia inicialmente tuvo que superar el prejuicio técnico de que dos reveladores no deberían combinarse entre sí para lograr el objetivo.

5 Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la relación de masa entre el compuesto con fórmula (I) y el compuesto con fórmula (II) es de 0,5:99,5 a 99,5:0,5. En las investigaciones propias, se encontró que con una proporción inferior al 0,5 % en peso del compuesto con fórmula (I) o (II), en relación con el peso total de los compuestos con fórmula (I) y (II), la influencia positiva del compuesto respectivo no es tan pronunciada.

10

Según la invención, se da especial preferencia a un material de registro termosensible, en el que la relación de masa entre el compuesto con fórmula (I) y el compuesto con fórmula (II) es de 35:65 a 65:35, preferentemente de 40:60 a 60:40, con especial preferencia de 45:55 a 55:45.

15 En las investigaciones propias, se encontró que las mezclas con una relación de masa entre el compuesto con fórmula (I) y el compuesto con fórmula (II) de aproximadamente 1: 1 o en los intervalos definidos anteriormente de 35: 65 a 65:35, preferentemente de 40: a 60:40, con especial preferencia de 45:55 a 55:45, tienen un efecto sinérgico, tanto con respecto a una estabilidad a largo plazo mejorada como con respecto a una resistencia mejorada frente a la lanolina. Los materiales de registro termosensibles que contienen, como mezcla reveladora de color, mezclas con estas relaciones de masa, es decir, las mezclas con partes en peso iguales o aproximadamente iguales de los compuestos con fórmula (I) y (II) muestran propiedades mejores que los materiales de registro termosensibles en los que la mezcla reveladora de color en partes en peso iguales ha sido reemplazada por un solo compuesto con fórmula (II) o (I).

20

25 Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que el sustrato portador es un papel, papel sintético o una lámina de plástico. Como sustrato portador, se da especial preferencia a un papel base para recubrimientos sin tratamiento superficial porque presenta una buena capacidad de reciclado y una buena compatibilidad con el medio ambiente. Por papel base para recubrimientos sin tratamiento superficial debe entenderse un papel base para recubrimientos que no ha sido tratado en una prensa de encolado o en un dispositivo de recubrimiento. Como láminas de plástico se prefieren láminas de polipropileno u otras poliolefinas. Según la invención, también se prefieren papeles recubiertos con una o más poliolefinas (particularmente polipropileno).

30

En una realización de muy especial preferencia, el sustrato portador es un papel con una proporción de fibras recicladas de al menos un 70 % en peso, en relación con el contenido total del material de fibra en el papel.

35

Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, que comprende además una capa intermedia situada entre el sustrato portador y la capa de registro termosensible, en el que la capa intermedia contiene preferentemente pigmentos. Los pigmentos pueden ser pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos o una mezcla de pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos.

40

Según la invención, se prefiere que el peso por superficie de la capa intermedia esté en el intervalo de 5 a 20 g/m², preferentemente en el intervalo de 7 a 12 g/m².

45 En el caso de que la capa intermedia contenga pigmentos, se prefiere en una configuración de la invención que los pigmentos sean pigmentos orgánicos, preferentemente pigmentos orgánicos de cuerpo hueco.

50 En las investigaciones propias, se encontró que la incorporación de pigmentos orgánicos en la capa intermedia es ventajosa, ya que los pigmentos orgánicos presentan una alta reflectividad térmica. El comportamiento de respuesta de la capa de registro termosensible aumenta por la mayor reflexión térmica de la capa intermedia formada con pigmentos orgánicos, ya que el calor irradiado se refleja al menos parcialmente a la capa de registro termosensible en lugar de ser conducido al sustrato portador. Esto aumenta significativamente la sensibilidad y la resolución del material de registro termosensible, y aumenta aún más la velocidad de impresión en la impresora térmica. Además, se puede reducir el consumo de energía durante el proceso de impresión, lo que resulta especialmente ventajoso para los dispositivos móviles. Los pigmentos de cuerpo hueco tienen aire en su interior, por lo que generalmente tienen una reflexión de calor aún mayor, y la sensibilidad y la resolución del material de registro termosensible pueden incrementarse aún más.

55

60 En el caso de que la capa intermedia contenga pigmentos, se prefiere en una configuración alternativa de la invención que los pigmentos sean pigmentos inorgánicos, preferentemente seleccionados de la lista que consiste en caolín calcinado, sílice, bentonita, carbonato de calcio, alúmina y boehmita.

Si se incorporan pigmentos inorgánicos en la capa intermedia que se encuentra entre la capa de registro y el sustrato, estos pigmentos pueden absorber los componentes de la capa de registro termosensible licuados (por ejemplo, ceras) por el calor del cabezal térmico en la formación de la tipografía, promoviendo de esa manera un funcionamiento más seguro y rápido del registro inducido por el calor.

Es particularmente ventajoso que los pigmentos inorgánicos de la capa intermedia presenten una absorción de aceite de al menos 80 cm³/100 g y más preferentemente de 100 cm³/100 g, determinado según la norma japonesa JIS K 5101. El caolín calcinado ha demostrado ser particularmente conveniente debido a su gran depósito de absorción en las cavidades. También son posibles las mezclas de varios pigmentos inorgánicos diferentes.

La relación cuantitativa entre pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos es una combinación 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 inorgánicos.

Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la capa intermedia, opcionalmente junto a los pigmentos inorgánicos y/u orgánicos, contenga al menos un aglutinante, preferentemente a base de un polímero sintético, en el que, 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 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 cada caso, se trata de una realización particularmente adecuada.

Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que el formador de color se selecciona de derivados de compuestos del grupo que consiste en fluorano, ftalida, lactama, trifenilmetano, fenotiazina y espiropirano.

En las investigaciones propias, se encontró que estos formadores de color presentan propiedades particularmente buenas en combinación con la mezcla reveladora de color según la invención.

Un material de registro termosensible preferido según la invención comprende preferentemente, como formadores de color, compuestos de tipo fluorano seleccionados del grupo que consiste en 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3'-metilfenil-amino)fluorano (6'-(dimetilamino)-3'-metil-2'-(m-tolilamino)-3H-espiro[isobenzofuran-1,9'xanteno]-3-ona; ODB-7), 3-di-n-pentil-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-carbometoxi-fenilamino)-fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-(4-n-butil-fenilamino)fluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-N-n-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2), 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-tetrahidrofurfuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isopentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-4-toluidino)6-metil-7-(4-toluidino) fluorano y 3-(N-ciclopentil-N-etil) amino-6-metil-7-anilino fluorano.

De manera similar, se prefieren los materiales de registro termosensibles según la invención, que contienen como formadores de color los compuestos mencionados en los párrafos [0049] a [0052] del documento EP 2 923 851 A1. Según la invención, se da particular preferencia a un material de registro termosensible, en el que el formador de color se selecciona del grupo que consiste en 3-N-di-n-butilamina-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) y 3-(N-etilo)N-isopentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano.

De manera similar, se prefieren los materiales de registro termosensibles según la invención, que contienen como formadores de color los compuestos mencionados en los párrafos [0049] a [0052] del documento EP 2 923 851 A1.

Según la invención, se da particular preferencia a un material de registro termosensible, en el que el formador de color se selecciona del grupo que consiste en 3-N-di-n-butilamina-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) y 3-(N-etilo)N-isopentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano.

Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que la capa de registro termosensible contenga un sensibilizador.

5 Cuando se usa un sensibilizador, el sensibilizador se funde primero durante el suministro de calor durante la impresión, y el sensibilizador fundido disuelve los formadores de color y los reveladores de color que coexisten en la capa de registro termosensible y/o disminuye la temperatura de fusión de los formadores de color y los reveladores de color para inducir una reacción de revelado de color. El sensibilizador en sí mismo no participa en la reacción de revelado del color.

10 Por lo tanto, se entiende que un sensibilizador son sustancias que sirven para ajustar la temperatura de fusión de la capa de registro termosensible y con las cuales, preferentemente, se puede ajustar una temperatura de fusión de aproximadamente 70 a 80 °C sin que los propios sensibilizadores estén involucrados en la reacción de revelado de color.

15 Según la invención, se pueden usar como sensibilizadores, por ejemplo, sales de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y amidas de ácidos grasos, (p. ej., estearato de zinc, amida de ácido esteárico, amida de ácido palmítico, amida de ácido oléico, amida de ácido láurico, y amida de ácido etilenbisesteárico y metilenbisesteárico, amida de ácido metilolesteárico) derivados de naftaleno, derivados de bifenilo, ftalatos y tereftalatos.

20 Según la invención, se da especial preferencia a un material de registro termosensible, en el que el sensibilizador se selecciona del grupo que consiste en 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 1,2-difenoxietano, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, 2,2'-bis(4-metoxifenoxi)diéter, 4,4'-dialiloxidifenilsulfona, 4-acetilacetofenona, 4-bencilbifenilo, anilidas de ácido acetoacético, bencil-2-naftil éter, bencilnaftil éter, bencil-4-(benciloxi)benzoato de metilo, bencilparabeno, éster de bis(4-clorobencil)oxalato, bis(4-metoxifenil)éter, oxalato de dibencilo, tereftalato de dibencilo, tereftalato de dimetilo, dimetilsulfona, adipato de difenilo, difenilsulfona, amida del ácido etilen-bis-esteárico, anilidas de ácidos grasos, m-terpenilo, amida del ácido N-hidroximetilesteárico, N-metilol estearamida, N-estearilurea, N-estearilamida de ácido esteárico, p-bencilbifenilo, éster fenilbencenosulfónico, anilidas de ácido salicílico, estearamida y α,α' -difenoxixileno, dándose especial preferencia a bencilnaftil éter, difenilsulfona, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano y 1,2-difenoxietano.

30 De manera similar, se prefieren los materiales de registro termosensibles según la invención, que contienen como sensibilizador los compuestos mencionados en los párrafos [0059] a [0061] del documento EP 2 923 851 A1.

35 De acuerdo con una primera realización preferida, estos sensibilizadores se usan solos, es decir, no en combinación con los otros sensibilizadores mencionados en la lista anterior. De acuerdo con una segunda realización, igualmente preferida, se incluyen al menos dos sensibilizadores seleccionados de la lista anterior en la capa de registro termosensible.

Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que el sensibilizador tiene un punto de fusión de 60 °C a 180 °C, preferentemente un punto de fusión de 80 °C a 140 °C.

40 Además, en los materiales de registro termosensibles según la invención, el uso de 4,4'-diaminodifenilsulfona (4,4'-DDS, dapsona) como un aditivo adicional en la capa de registro termosensible eventualmente puede resultar conveniente. El uso de 4,4'-diaminodifenilsulfona en papeles termosensibles se describe, por ejemplo, en el documento WO 2014/143174 A1. En este caso, la invención puede referirse a un material de registro termosensible, en el que la 4,4'-diaminodifenilsulfona está contenida en la capa de registro termosensible, en particular, de forma adicional como aditivo.

45 Según la invención, se da preferencia a materiales de registro termosensibles, en los que la capa de registro termosensible contiene un aglutinante, preferentemente un aglutinante reticulado o no reticulado seleccionado del grupo que consiste en alcohol polivinílico, alcohol polivinílico modificado con grupos carboxilo, copolímero de etileno y alcohol vinílico, una combinación de alcohol polivinílico y copolímero de etileno y alcohol vinílico, alcohol polivinílico modificado con grupos silanol, alcohol polivinílico modificado con diacetona, copolímero de acrilato y copolímeros acrílicos formadores de película.

50 Si se desea, la composición de recubrimiento para formar la capa de registro termosensible del material de registro termosensible de la presente invención contiene, además de uno o más aglutinantes, uno o más agentes reticulantes para el aglutinante o los aglutinantes. Preferentemente, el agente reticulante se selecciona del grupo que consiste en carbonato de circonio, resinas del tipo poliamidoamina-epiclorhidrina, ácido bórico, glioxal, dihidroxi-bis(amoniolactato)-titanio (IV) (N.º CAS 65104-06-5, Tyzor® LA) y derivados del glioxal.

55 Un material de registro termosensible según la invención, cuya capa de registro termosensible se constituye a partir de dicha composición de recubrimiento que contiene uno o más aglutinantes y uno o más agentes reticulantes para

el aglutinante o los aglutinantes, contiene en la capa de registro termosensible uno o más aglutinantes reticulados por reacción con uno o más agentes reticulantes, en el que los agentes reticulantes se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de circonio, resinas del tipo poliamidoamina-epiclorhidrina, ácido bórico, glioxal, dihidroxi-bis(amoniolactato)-titanio (IV) (N.º CAS 65104-06-5, Tyzor® LA) y derivados del glioxal. Por "aglutinante reticulado" se entiende el producto de reacción formado por la reacción de un aglutinante con uno o más agentes de reticulación.

Según la invención, se da preferencia a un material de registro termosensible, en el que el peso por superficie de la capa de registro termosensible está en el intervalo de 1,5 a 6 g/m², preferentemente en el intervalo de 2,0 a 5,5 g/m², con especial preferencia en el intervalo de 2,0 a 4,8 g/m².

Según la invención, también se prefiere un material de registro termosensible, en el que la proporción de la mezcla reveladora de color en la capa de registro termosensible es del 35 al 15 % en peso, preferentemente del 31 al 19 % en peso, con especial preferencia del 28 al 22 % en peso, en relación con el contenido total de sólidos de la capa de registro termosensible.

En los materiales de registro según la invención se pueden usar adicionalmente estabilizadores de imagen, dispersantes, antioxidantes, agentes desmoldantes, antiespumantes, estabilizantes de luz, abrillantadores, tal como se conocen en el estado de la técnica. Cada uno de los componentes se usa generalmente en una cantidad del 0,01 al 15 % en peso, en particular, con la excepción de los antiespumantes, del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, en relación con el contenido total de sólidos de la capa de registro termosensible. Cuando se usan antiespumantes en las formulaciones al respecto, el antiespumante puede estar presente en los materiales de registro según la invención en cantidades del 0,03 al 0,05 % en peso, en relación con el contenido total de sólidos de la capa de registro termosensible.

En una configuración de los materiales de registro termosensibles según la invención, la capa de registro termosensible está cubierta de manera completa o parcial con una capa protectora.

Con la disposición de una capa protectora que cubre la capa de registro termosensible, la capa de registro termosensible también queda protegida hacia el exterior o hacia el sustrato de soporte de la siguiente capa dentro de un rollo, de modo que hay una protección frente a influencias externas.

En tales casos, dicha capa protectora, además de la protección de la capa de registro termosensible frente a las influencias ambientales, a menudo tiene el efecto positivo adicional de mejorar la capacidad de impresión del material de registro termosensible según la invención, en particular, en la impresión offset índigo y en la impresión flexográfica. Por esta razón, puede ser deseable para ciertas aplicaciones que el material de registro termosensible de la presente invención presente una capa protectora, aunque por la presencia de una mezcla reveladora de color tal como se definió anteriormente en la capa de registro termosensible del material de registro termosensible de la presente invención, incluso sin una capa protectora, es suficiente la resistencia de una termo-impresión que se obtiene en un material de registro termosensible según la presente invención a sustancias seleccionadas del grupo que consiste en agua, alcoholes, grasas, aceites y mezclas de los mismos.

La capa protectora del material de registro termosensible según la invención contiene preferentemente uno o más aglutinantes reticulados o no reticulados seleccionados del grupo que consiste en alcoholes polivinílicos modificados con grupos carboxilo, alcoholes polivinílicos modificados con grupos silanol, alcoholes polivinílicos modificados con diacetona, alcoholes polivinílicos total o parcialmente saponificados y copolímeros acrílicos formadores de película.

Con preferencia, si está disponible, la composición de recubrimiento para formar la capa protectora del material de registro termosensible de la presente invención contiene, además de uno o más aglutinantes, uno o más agentes reticulantes para el aglutinante o los aglutinantes. El agente de reticulación se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ácido bórico, poliaminas, resinas epoxídicas, dialdehídos, oligómeros de formaldehído, resinas de epiclorhidrina, dihidrazida adípica, melamina-formaldehído, urea, metilol urea, carbonato de amonio y circonio y resinas poliamida-epiclorhidrina.

Un material de registro termosensible según la invención, cuya capa protectora se constituye a partir de dicha composición de recubrimiento que contiene uno o más aglutinantes y uno o más agentes reticulantes para el aglutinante o los aglutinantes, contiene en la capa protectora uno o más aglutinantes reticulados por reacción con uno o más agentes reticulantes, en el que los agentes reticulantes se seleccionan del grupo que consiste en ácido bórico, poliaminas, resinas epoxídicas, dialdehídos, oligómeros de formaldehído, resinas de epiclorhidrina, dihidracida adípica, melamina formaldehído, urea, metilolurea, carbonato de amonio y circonio y resinas poliamida-

epicloridrina y dihidroxi-bis(amoniolactato)-titanio (IV) Tyzor® LA (N.º CAS 65104-06-5). Por "aglutinante reticulado" se entiende el producto de reacción formado por la reacción de un aglutinante con uno o más agentes reticulantes.

5 En una primera variante de realización, la capa protectora que cubre total o parcialmente la capa de registro termosensible se puede obtener a partir de una composición de recubrimiento que comprende uno o más alcoholes polivinílicos y uno o más agentes reticulantes. Se prefiere que el alcohol polivinílico de la capa protectora esté modificado con grupos carboxilo o, en particular, silanol. También es posible usar mezclas de diferentes alcoholes polivinílicos modificados con grupos carboxilo o silanol. Dicha capa protectora tiene una alta afinidad con respecto a la tinta de impresión preferentemente reticulada por UV que se usa en el proceso de impresión offset. Este es un
10 factor decisivo para satisfacer la demanda de una excelente imprimibilidad en la impresión offset.

El o los agentes reticulantes para la capa protectora según esta realización se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en ácido bórico, poliaminas, resinas epoxídicas, dialdehídos, oligómeros de formaldehído, resina de epiclorhidrina de poliamida, dihidracida adípica, melamina formaldehído, y dihidroxi-bis(amoniolactato)-titanio (IV)
15 Tyzor® LA (N.º CAS 65104-06-5). También son posibles las mezclas de diferentes agentes reticulantes.

Preferentemente, en la composición de recubrimiento para formar la capa protectora según esta variante de realización, la relación en peso del alcohol polivinílico modificado con el agente reticulante está en un intervalo de 20:1 a 5:1 y, con especial preferencia en un intervalo de 12:1 a 7:1. Se da especial preferencia a una relación del alcohol polivinílico modificado con el agente reticulante en el intervalo de 100 partes en peso a entre 8 y 11 partes en peso.
20

Se obtuvieron resultados particularmente buenos cuando la capa protectora según esta variante de realización contenía además un pigmento inorgánico. En este caso, el pigmento inorgánico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en dióxido de silicio, bentonita, hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, caolín y mezclas de dichos pigmentos inorgánicos.
25

Es preferible aplicar la capa protectora según esta realización con un peso por superficie en un intervalo de 1,0 g/m² a 6 g/m², y más preferentemente de 1,2 g/m² a 3,8 g/m². En este caso, la capa protectora se forma preferentemente
30 en una sola capa.

En una segunda realización, la composición de recubrimiento para formar la capa protectora comprende un polímero acrílico autorreticulante no soluble en agua como aglutinante, un agente reticulante y un componente pigmentario, en la que el componente pigmentario de la capa protectora consiste en uno o más pigmentos inorgánicos y al menos el 80 % en peso está formado de una bentonita con tratamiento alcalino y altamente purificada, el aglutinante de la capa protectora consiste en uno o más polímeros acrílicos autorreticulantes, no solubles en agua, y la proporción de aglomerante/pigmento está en un intervalo de 7:1 a 9:1.
35

Un polímero acrílico autorreticulante dentro de la capa protectora según la segunda realización descrita en el presente documento se selecciona preferentemente del grupo que consiste en copolímeros de estireno-éster de ácido acrílico, copolímeros de estireno y ésteres de ácido acrílico que contienen grupos de acrilamida y copolímeros basados en acrilonitrilo, metacrilamida y ésteres acrílicos. Se prefieren estos últimos. Como pigmento se puede incorporar bentonita alcalina, carbonato de calcio natural o precipitado, caolín, sílice o hidróxido de aluminio en la capa protectora. Los agentes reticulantes preferidos se seleccionan del grupo compuesto por urea cíclica, metilolurea, carbonato de amonio y carbonato de amonio y circonio y resinas poliamida-epicloridrina.
40
45

Con la elección de un polímero acrílico autorreticulante no soluble en agua como aglutinante y su relación en peso (i) con el pigmento en un intervalo de 7:1 a 9:1 y (ii) con el agente reticulante mayor que 5:1, ya se consigue una alta resistencia ambiental del material de registro termosensible según la invención en el caso de una capa protectora
50 con un peso por superficie relativamente bajo. Por lo tanto, se prefieren tales relaciones en peso.

La propia capa protectora se puede aplicar mediante mecanismos de recubrimiento convencionales, para lo que, entre otras cosas, se puede usar un color de recubrimiento, preferentemente con un peso por superficie en un intervalo de 1,0 a 4,5 g/m². En una variante alternativa, la capa protectora está impresa. Estos recubrimientos
55 protectores, que pueden endurecerse mediante radiación actínica, son especialmente adecuados para el procesamiento y con respecto a sus propiedades tecnológicas. El término "radiación activa" se refiere a la radiación UV o ionizante, como los haces de electrones.

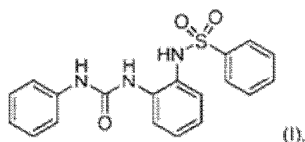
La apariencia de la capa protectora está determinada de manera significativa por el tipo de alisado y las superficies del rodillo y sus materiales que influyen en la fricción en la alisadora y en la calandra. En particular, debido a los
60

requisitos actuales del mercado, se considera preferible una rugosidad (rugosidad según Parker Print Surf) de la capa protectora de menos de 1,5 μm (determinada según la norma ISO 8791, Parte 4). En el contexto del trabajo experimental anterior a la presente invención, el uso de alisadoras en las que se utilizan rodillos NipcoFlex™ o Nipco PTM controlados por zonas ha demostrado ser particularmente conveniente; sin embargo, la invención no se limita a

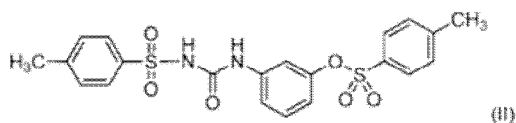
Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un material de registro termosensible según la invención como boletos de entrada, billetes de avión, ferrocarril, barco o autobús, comprobante de juegos de azar, boletos de estacionamiento, etiquetas, recibos, extractos bancarios, etiquetas autoadhesivas, papel de diagrama médico, papel de fax, papel de seguridad o etiquetas de códigos de barras.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a productos, preferentemente boletos de entrada, billetes de avión, ferrocarril, barco o autobús, comprobante de juegos de azar, boletos de estacionamiento, etiquetas, recibos, extractos bancarios, etiquetas autoadhesivas, papel de diagrama médico, papel de fax, papel de seguridad o etiquetas de códigos de barras, que comprenden un material de registro termosensible según la invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto con fórmula (I),



en el que el compuesto con la fórmula (I) está presente en una forma cristalina con una banda de absorción a $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR-15, para mejorar la resistencia al agua (en particular a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y 90 % h.r.) de una imagen impresa de un material de registro termosensible, en el que un compuesto con la fórmula (II)



está presente como revelador de color, siendo la relación de masa entre el compuesto con la fórmula (I) y el compuesto con la fórmula (II) de 0,5:99,5 a 99,5:0,5, preferentemente de 35:65 a 65:35, más preferentemente de 40:60 a 60:40, más preferentemente de 45:55 a 55:45.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar un material de registro termosensible, que comprende al menos las siguientes etapas del procedimiento:

- i. Proporcionar o fabricar un sustrato portador;
- 35 ii. Proporcionar o fabricar una composición de recubrimiento que comprende un compuesto con la fórmula (I) como se usa en un material de registro termosensible según la invención y un compuesto de la fórmula (II) como se usa en un material de registro termosensible según la invención;
- iii. Aplicar la composición de recubrimiento proporcionada o fabricada sobre el sustrato portador proporcionado o fabricado;
- 40 iv. Secar la composición de recubrimiento aplicada para formar una capa de registro termosensible.

Según la invención, se prefiere un procedimiento que además comprende las siguientes etapas del procedimiento

- a) Proporcionar o fabricar una composición de recubrimiento que comprende pigmentos;
- 45 b) Aplicar la composición de recubrimiento proporcionada o fabricada sobre el sustrato portador;
- c) Secar la composición de recubrimiento aplicada para formar una capa intermedia;

en el que las etapas del procedimiento a) a c) se llevan a cabo antes de la etapa del procedimiento ii. y la capa intermedia está dispuesta entre el sustrato portador y la capa de registro termosensible. Si se forma una capa intermedia, la aplicación de la composición de recubrimiento proporcionada o fabricada se realiza en la etapa iii. del procedimiento según la invención en la capa intermedia formada y no directamente sobre el sustrato portador

proporcionado o fabricado.

Según la invención, se prefiere igualmente un procedimiento que además comprende las siguientes etapas del procedimiento

- 5 A) Proporcionar o fabricar una composición de recubrimiento;
- B) Aplicar la composición de recubrimiento proporcionada o fabricada sobre la capa de registro termosensible;
- C) Secar la composición de recubrimiento aplicada para formar una capa protectora;

en el que las etapas del procedimiento A) a C) se realizan después de la etapa del procedimiento iv. y la capa protectora está dispuesta en la capa de registro termosensible.

La Figura 1 muestra una comparación de los espectros IR en el intervalo de números de onda de aproximadamente 4000 a 2000 cm^{-1} de las dos formas cristalinas del compuesto con fórmula (I). En la parte superior y denotado por a) se muestra el espectro IR de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de 175 °C. En la parte inferior y denotado por b) se muestra el espectro IR de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C.

La Figura 2 muestra una comparación de los espectros IR en el intervalo de números de onda de aproximadamente 2400 a 400 cm^{-1} de las dos formas cristalinas del compuesto con fórmula (I). En la parte superior y denotado por a) se muestra el espectro IR de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de 175 °C. En la parte inferior y denotado por b) se muestra el espectro IR de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C.

La Figura 3 muestra una comparación de los espectros IR de las dos formas cristalinas del compuesto con fórmula (I). En la parte superior y denotado por a) se muestra el espectro IR de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de 175 °C. En la parte inferior y denotado por b) se muestra el espectro IR de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C.

La Figura 4 muestra una comparación de los difractogramas de rayos X en polvo de las dos formas cristalinas del compuesto con fórmula (I). En la parte superior y denotado por a) se muestra el difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de 158 °C. En la parte inferior y denotado por b) se muestra el difractograma de rayos X en polvo de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de 175 °C.

La Figura 5 muestra los resultados de la determinación de la resistencia climática a largo plazo de los materiales de registro termosensibles (a 40 °C y 90 % h.r.). En el diagrama que se muestra, la densidad de impresión ("density") se representa en función del tiempo en días ("days").

La Figura 6 muestra los resultados de la determinación de la resistencia climática a largo plazo de los materiales de registro termosensibles (a 60 °C). En el diagrama que se muestra, la densidad de impresión ("density") se representa en función del tiempo en días ("days").

La Figura 7 muestra los resultados de la determinación de la resistencia de los materiales de registro termosensibles a la lanolina. En el diagrama que se muestra, la densidad de impresión ("density") se representa en función del tiempo en horas ("h").

La Figura 8 muestra los resultados de una medición mediante cromatografía de líquidos acoplada con espectrometría de masas (LC-MS) de las dos formas cristalinas del compuesto de la fórmula (I). En la parte superior y denotado por a) se muestra el cromatograma de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C. En la parte inferior y denotado por b) se muestra el cromatograma de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de 175 °C. Se puede ver claramente que ambos compuestos medidos con fórmula (I) no contienen impurezas. El intervalo inferior muestra el espectro de masas ("Mass spectrum") de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención y que tiene un punto de fusión de 175 °C. El pico de base (pico iónico de mayor intensidad) tiene una masa molar de 366,09 m/z, que corresponde a la masa molar de los compuestos con la fórmula (I) menos H⁺. La formación de solvatos o la presencia de impurezas que puedan provocar un cambio en el punto de fusión pueden, por tanto, descartarse. Además, se muestran en la zona inferior las estructuras del compuesto con fórmula (I) y de un posible fragmento ionizado del compuesto con fórmula (I).

La Figura 9 muestra los resultados de una medición mediante un análisis térmico (análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TG)) de las dos formas cristalinas del compuesto con la fórmula (I). Las líneas marcadas con a) corresponden a la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de 175 °C. Las líneas marcadas con b) corresponden a la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C. En ambas formas cristalinas del compuesto con fórmula (I), no se puede observar en la curva termogravimétrica ningún cambio de masa hasta temperaturas superiores a 150 °C. De este modo se puede descartar la presencia de solvatos, ya que en este caso se observaría una evaporación del disolvente con cambios de masa. El primer punto de inflexión en la curva de termogravimetría está en torno a los 186 °C para ambos compuestos. En el análisis térmico diferencial se pueden observar los diferentes puntos de fusión a 158 °C y 174 °C.

La Figura 10 muestra los resultados de una medición mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) de las dos formas cristalinas del compuesto con la fórmula (I). En la parte superior y denotado por a) se muestra la curva de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C. En la parte inferior y denotado por b) se muestra la curva de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usada según la invención, que tiene un punto de fusión de 175 °C. En ambas formas cristalinas del compuesto con fórmula (I), no se pueden observar cambios de entalpía hasta el punto de fusión respectivo del compuesto. De este modo se puede descartar la presencia de solvatos, ya que en este caso se observaría un cambio de entalpía en la evaporación del solvente.

La Figura 11 muestra los espectros 1H-RMN de las dos formas cristalinas del compuesto con fórmula (I). En la parte superior y denotado por a) se muestra el espectro 1H-RMN de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de 175 °C. En la parte inferior y denotado por b) se muestra el espectro 1H-RMN de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C. Más abajo en la Figura 11, se representa en cada caso un detalle ampliado de la región aromática de aproximadamente 10 a 6 ppm. Se puede ver claramente que se trata de los mismos compuestos. Las señales alifáticas a aproximadamente 3,3 ppm y 2,5 ppm son las señales del disolvente dimetilsulfóxido deuterado DMSO-d5 o moléculas de agua monodeuteradas DOH disueltas en él. En la espectroscopia 1H-NMR (resonancia magnética nuclear), se detecta el comportamiento de absorción de los núcleos de 1H.

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos ilustrarán la invención adicionalmente:

Ejemplos 1 a 3 y ejemplos de comparativos 1 y 2:

En una Máquina de papel Fourdrinier, se produce como sustrato portador una banda de papel de pasta blanqueada y molida de madera dura y blanda con un peso por superficie de 67 g/m² con aditivos habituales en cantidades convencionales. En la parte frontal se aplica mediante un dispositivo de recubrimiento en forma de rasqueta de rodillo una capa intermedia de pigmentos de cavidad y caolín calcinado como pigmento, látex de estireno-butadieno como aglutinante y almidón como coaglutinante con un peso por unidad de superficie de 9 g/m² y se seca de manera convencional.

Utilizando una máquina de recubrimiento, se aplica sobre la capa intermedia mediante un dispositivo de recubrimiento en forma de rasqueta de rodillo una capa de registro termosensible con un peso por unidad de superficie de 6,0 g/m² y se seca de manera convencional después de la aplicación.

Para la capa de registro termosensible, se usa una formulación que comprende como aglutinante una mezcla que comprende alcohol polivinílico y un copolímero de acrilato y como pigmento carbonato de calcio. Otros componentes de las capas de registro termosensibles de los ejemplos de realización individuales se presentan en la Tabla 1 a continuación:

	Compuesto con fórmula (I)	Compuesto con fórmula (II)	3-N-Di-nbutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (formador de color)
Ejemplo 1 (según la invención)	50 partes en peso "atro"	50 partes en peso "atro"	50 partes en peso "atro"
Ejemplo 2 (según la invención)	90 partes en peso "atro"	10 partes en peso "atro"	50 partes en peso "atro"

Ejemplo 3 (según la invención)	10 partes en peso "atro"	90 partes en peso "atro"	50 partes en peso "atro"
Ejemplo comparativo 1 (no según la invención)	100 partes en peso "atro"	0 partes en peso "atro"	50 partes en peso "atro"
Ejemplo comparativo 2 (no según la invención)	20 partes en peso "atro"	100 partes en peso "atro"	50 partes en peso "atro"

Tabla 1

En la producción de papel, se distinguen tres grados por el contenido seco del papel y la celulosa: "atro" (absolutamente seco), "lutro" (secado al aire libre) y "otro" (secado al horno). La información se proporciona en "% atro", "% lutro" y "% otro". Donde "atro" significa papel o celulosa con un contenido de agua del 0 %. Para "lutro", se utiliza como base de cálculo un contenido de humedad "normal" (que es básicamente necesario para el papel). En el caso de la celulosa y la pulpa de madera molida, el peso para el cálculo suele ser de 90:100, es decir, 90 partes de pulpa y 10 partes de agua. El estado del papel o de la celulosa después de secarse en condiciones definidas y especificadas se denomina "otro".

Ejemplos 4 a 6

Los ejemplos 4 a 6 se realizaron de forma análoga a los ejemplos 1 a 3. Sin embargo, la capa intermedia no se aplica con un dispositivo de recubrimiento en forma de rasqueta de rodillo sino que se dibuja una línea de contorno con una cuchilla como capa intermedia.

La capa de grabación sensible al calor se aplica mediante dispositivo de recubrimiento por cortina, en el que el peso por unidad de superficie es de 1,5 a 6,0 g/m², preferentemente de 2 a 5,5 g/m². El 3-N-Di-n-butilamino-6-metil-7-anilino fluorano (formador de color) se agrega en una cantidad de 40-60 partes en peso "atro".

Determinación de la resistencia climática a largo plazo de los materiales de registro termosensibles (a 40 °C y 90 % de h.r.):

Para medir la resistencia climática de una termo-impresión en los materiales de registro termosensibles de los Ejemplos 1, 2 y 3 según la invención y de los ejemplos comparativos 1 y 2, se realizaron termo-impresiones de prueba de un diseño de cuadros en blanco y negro en los materiales de registro termosensibles a someter a prueba con un dispositivo Atlantek 400 de Printrex (EE.UU.), utilizando un cabezal térmico con una resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 16 mJ/mm².

Después de realizar las termo-impresiones de prueba con los cuadros en blanco y negro, después de un período de descanso de más de 5 minutos, se llevó a cabo una determinación de la densidad de impresión en tres puntos de las zonas en color negro de la termo-impresión de prueba mediante un densitómetro, el densitómetro espectral TECHKON® SpectroDens Advanced. El valor medio se calculó a partir de los respectivos valores medidos de las superficies negras.

Se depositó una termo-impresión de prueba en una cámara climática a 40 °C y 90 % de humedad relativa. Después de 1, 2, 3, 6, 10, 20 y 38 días, se retiró la termo-impresión en papel, se enfrió a temperatura ambiente y se determinó de nuevo la densidad de impresión en tres puntos de cada superficie de color negro de la termo-impresión de prueba mediante un densitómetro, el densitómetro espectral TECHKON® SpectroDens Advanced. De los valores medidos de las superficies negras, se calculó el valor medio respectivo. Después de cada medición, se depositó la termo-impresión de la muestra nuevamente en la cámara climática a 40 °C y con una humedad relativa del 90 % hasta la siguiente medición.

Los resultados de medición obtenidos de esta manera se especifican en la Tabla 2 y se muestran en la Figura 5:

	Densidad de impresión						
	1 d	2 d	3 d	6 d	10 d	20 d	38 d
Ejemplo 1 [Fórmula (II) 90 % /Fórmula (I) 10 %]	0,92	0,88	0,87	0,86	0,84	0,82	0,74
Ejemplo 2 [Fórmula (II) 50 % /Fórmula (I) 50 %]	1,04	1,02	1,01	1,01	1,00	0,99	0,93
Ejemplo 3 [Fórmula (II) 10 % /Fórmula (I) 90 %]	1,12	1,10	1,09	1,08	1,06	0,99	0,89
Ejemplo comparativo 1 [Fórmula (II)]	0,88	0,84	0,83	0,81	0,79	0,76	0,68
Ejemplo comparativo 2 [Fórmula (I)]	1,10	1,07	1,06	1,01	0,96	0,84	0,64

Tabla 2

Los resultados de medición que se muestran en la Tabla 2 muestran que la densidad de impresión de los ejemplos 1, 2 y 3 disminuye menos que la densidad de impresión de los ejemplos comparativos 1 y 2. La estabilidad de la imagen impresa a 40 °C y a una h.r. del 90 % es, por tanto, mayor en los ejemplos según la invención que en los ejemplos comparativos 1 y 2. La combinación usada según la invención de un compuesto con fórmula (I) con un compuesto con fórmula (II) presenta, por tanto, un efecto sinérgico, ya que la mezcla de los compuestos con fórmula (I) y (II) presenta mejores propiedades que los compuestos respectivos solos.

10

Los ejemplos 4 a 6 según la invención también fueron medidos y también mostraron que la densidad de impresión disminuye menos que la densidad de impresión de los ejemplos comparativos 1 y 2.

Determinación de la resistencia climática de los materiales de registro termosensibles a 60 °C

15

La determinación se realizó de manera análoga a la determinación de la resistencia climática de los materiales de registro termosensibles (a 40 °C y 90 % h.r.), sin embargo, el material no se almacenó en una cámara climática, sino en una cámara de secado a 60 °C.

20 Los resultados de medición obtenidos de esta manera se especifican en la Tabla 3 y se muestran en la Figura 6:

	Densidad de impresión						
	1 d	2 d	3 d	6 d	10 d	20 d	38 d
Ejemplo 1 [Fórmula (II) 90 %/Fórmula (I) 10 %]	1,10	1,09	1,07	1,04	1,02	0,97	0,92
Ejemplo 2 [Fórmula (II) 50 %/Fórmula (I) 50 %]	1,13	1,11	1,10	1,07	1,05	1,01	0,97
Ejemplo 3 [Fórmula (II) 10 %/Fórmula (I) 90 %]	1,14	1,12	1,10	1,07	1,03	0,98	0,94
Ejemplo comparativo 1 [Fórmula (II)]	1,09	1,07	1,06	1,03	0,99	0,95	0,90
Ejemplo comparativo 2 [Fórmula (I)]	1,06	1,02	0,98	0,91	0,87	0,80	0,78

Tabla 3

Los resultados de medición que se muestran en la Tabla 3 muestran que la densidad de impresión de los ejemplos 1, 2 y 3 disminuye menos que la densidad de impresión de los ejemplos comparativos 1 y 2. La estabilidad de la imagen impresa a 60 °C es, por tanto, mayor en los ejemplos según la invención que en los ejemplos comparativos 1 y 2. La combinación usada según la invención de un compuesto con fórmula (I) con un compuesto con fórmula (II) presenta, por tanto, un efecto sinérgico, ya que la mezcla de los compuestos con fórmula (I) y (II) presenta mejores propiedades que los compuestos respectivos solos.

Los ejemplos 4 a 6 según la invención también fueron medidos y también mostraron que la densidad de impresión disminuye menos que la densidad de impresión de los ejemplos comparativos 1 y 2.

10 Determinación de la resistencia de los materiales de registro termosensibles a la lanolina:

Para medir la resistencia a la lanolina de una termo-impresión en los materiales de registro termosensibles de los Ejemplos 1, 2 y 3 según la invención y de los ejemplos comparativos 1 y 2, se realizaron termo-impresiones de prueba de un diseño de cuadros en blanco y negro en los materiales de registro termosensibles a someter a prueba con un dispositivo Atlantek 400 de Printrex (EE.UU.), utilizando un cabezal térmico con una resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 16 mJ/mm².

Después de realizar las termo-impresiones de prueba con los cuadros en blanco y negro, después de un período de descanso de más de 5 minutos, se llevó a cabo una determinación de la densidad de impresión en tres puntos de las zonas en color negro de la termo-impresión de prueba mediante un densitómetro, el densitómetro espectral TECHKON® SpectroDens Advanced. De los valores medidos respectivos, se calculó el valor medio.

A continuación, la termo-impresión de prueba del material de registro termosensible a someter a prueba se recubrió profusamente con lanolina. Después de un tiempo de contacto de 10 minutos, la lanolina se limpia cuidadosamente y se almacena a 23 °C y al 50 % de humedad. Después de 1, 2, 4, 24, y 96 horas, se retiró la termo-impresión en papel y se determinó de nuevo la densidad de impresión en tres puntos de cada superficie de color negro de las termo-impresiones de prueba mediante un densitómetro, el densitómetro espectral TECHKON® SpectroDens Advanced. Después de cada medición, se depositó la termo-impresión de prueba nuevamente en la cámara climática a 23 °C y con una humedad relativa del 50 % hasta la siguiente medición.

De los valores medidos respectivos, se calculó el valor medio.

Los resultados de medición obtenidos de esta manera se especifican en la Tabla 4 y se muestran en la Figura 7:

	Densidad de impresión				
	1 h	2 h	4 h	24 h	96 h
Ejemplo 1 [Fórmula (II) 90 %/Fórmula (I) 10 %]	0,82	0,82	0,79	0,74	0,72
Ejemplo 2 [Fórmula (II) 50 %/Fórmula (I) 50 %]	0,85	0,83	0,83	0,78	0,75
Ejemplo 3 [Fórmula (II) 10 % /Fórmula (I) 90 %]	0,78	0,76	0,74	0,38	0,18
Ejemplo comparativo 1[Fórmula (II)]	0,79	0,79	0,77	0,72	0,68
Ejemplo comparativo 2 [Fórmula (I)]	0,72	0,62	0,54	0,19	0,13

Tabla 4

Los resultados de medición que se muestran en la Tabla 4 muestran que la densidad de impresión de los ejemplos 1 y 3 disminuye menos que la densidad de impresión de los ejemplos comparativos 1 y 2. La resistencia de la imagen impresa de los ejemplos 1 y 3 a la lanolina es, por lo tanto, mayor en los ejemplos según la invención que en los ejemplos comparativos 1 y 2. En el ejemplo 2, la densidad de impresión disminuye menos que en el ejemplo comparativo 1. La combinación usada según la invención de un compuesto con fórmula (I) con un compuesto con

fórmula (II) presenta, por tanto, un efecto sinérgico, ya que la mezcla de los compuestos con fórmula (I) y (II) presenta mejores propiedades que los compuestos respectivos solos.

Los ejemplos 4 a 6 según la invención también fueron medidos y también mostraron que la densidad de impresión disminuye menos que la densidad de impresión de los ejemplos comparativos 1 y 2.

Resistencia al agua y a las soluciones acuosas de etanol (23 °C, 50 % h.r., 24 h):

Estas pruebas se usan para evaluar la resistencia al agua y a las soluciones acuosas de la imagen producida en la capa de registro. Una gota de agua destilada o la solución seleccionada de etanol al 25% se aplica a las áreas impresas producidas con la impresora ATLANTEK Modelo 400 -Thermal Response Test System en el nivel de energía Medio Nivel 10. El exceso de líquido de ensayo se limpia con un papel de filtro o un paño de algodón después de 20 minutos de exposición y la hoja de ensayo se almacena durante 24 horas a ambiente atmosférico (23 °C, 50 % de humedad relativa). Antes de aplicar el líquido de prueba correspondiente y una vez transcurrido el período de almacenamiento, se determina la densidad óptica de las áreas impresas y su diferencia mediante el densitómetro espectral TECHKON® SpectroDens Advanced.

La resistencia al agua o a las soluciones acuosas de etanol corresponde al cociente del valor medio obtenido de la densidad de impresión antes y después del tratamiento con el líquido de ensayo correspondiente multiplicado por 100.

Los resultados de las mediciones obtenidos de esta manera se especifican en la Tabla 5 a continuación:

Ejemplo n.º:	1	2	3	Comp. 1	Comp. 2
<u>Resistencia al agua (23 °C, 50 % h.r., 24 h):</u>					
Resistencia	80,2	81,7	84,7	80,2	80,2
<u>Resistencia a las soluciones acuosas de etanol al 25 % (23°C, 50 % h.r., 24 h):</u>					
Resistencia	86,3	87,0	89,9	89,7	87,0

Tabla 5 Resultados del ensayo de resistencia al agua y a las soluciones acuosas de etanol (parte 1) (Comp. significa ejemplo comparativo)

Los resultados de las mediciones citadas muestran que la resistencia de la imagen impresa al agua y soluciones acuosas de etanol en los Ejemplos 1 a 3 según la invención no ha empeorado en comparación con los Ejemplos comparativos 1 y 2.

Los Ejemplos 4 a 6 según la invención también se midieron y tampoco mostraron empeoramiento en la resistencia al agua y a solución acuosa de etanol.

Fabricación de la forma cristalina del compuesto con fórmula (I) usado según la invención:

El compuesto comercialmente disponible con la fórmula (I) que se describe en el documento WO 2014/080615 A1, con un punto de fusión de aprox. 158 °C, se recrystaliza en etanol. Se obtiene el compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de aproximadamente 175 °C. El compuesto con fórmula (I) usado según la invención tiene una banda de absorción en $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR.

El compuesto con la fórmula (I) obtenido por recrystalización en etanol se caracteriza como disolvente mediante espectroscopia 1H-NMR en DMSO-D6. El espectro 1H-NMR del compuesto recrystalizado con la fórmula (I) no difiere del espectro 1H-NMR del compuesto de partida. Esto tampoco es de esperar, ya que después de la disolución de las formas cristalinas en DMSO-D6 no hay más sólidos. Sin embargo, la investigación puede descartar la posibilidad de que se haya producido una reacción química inesperada durante la recrystalización, por ejemplo, con etanol o que se hayan formado solvatos. Los solvatos con etanol serían detectados por la presencia de señales adicionales en 1H-NMR (tripletes a aproximadamente 1,06 ppm (CH3), cuarteto a aproximadamente 3,44 ppm (CH2) y una señal OH a aproximadamente 3,39 ppm), lo que no es así en este caso.

El análisis termogravimétrico (TGA) del compuesto con la fórmula (I) obtenido por recrystalización en etanol no muestra ningún cambio de masa en el intervalo de temperatura entre 25 y 150 °C cuando se calienta la muestra. En el caso de impurezas con compuestos volátiles, como el etanol, puede observarse un cambio de masa de la muestra en el punto de ebullición del compuesto volátil, ya que el compuesto volátil hierve y, por lo tanto, se escapa de la muestra, lo que conduce a una disminución de masa. Este no es así en este caso. Los resultados del análisis

termogravimétrico se muestran en la Figura 9.

Incluso cuando las mediciones se realizan mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), no se pueden observar procesos exotérmicos o endotérmicos ni cambios de fase hasta una temperatura de más de 170 °C en el compuesto con la fórmula (I) obtenido por recristalización en etanol. El compuesto con la fórmula (I) es un compuesto con la fórmula (I) que se ha obtenido por recristalización. El primer cambio de fase en el calentamiento corresponde al punto de fusión del compuesto fabricado a 175 °C. En presencia de solvatos, se observarían los cambios de fase correspondientes en la calorimetría de barrido diferencial, por ejemplo, cuando se alcanza el punto de ebullición del compuesto solvatante. Por lo tanto, puede descartarse la presencia de solvatos en el presente caso. Los resultados de la calorimetría de barrido diferencial se muestran en la Figura 10.

Mediante cromatografía de líquidos acoplada con espectrometría de masas (LC-MS) se examinó tanto una muestra del compuesto de partida como una muestra de la forma cristalina del compuesto con la fórmula (I) preparado por recristalización en etanol. No se encontraron impurezas en ninguna de las dos muestras y ambos compuestos tenían la misma masa molar con idéntica distribución isotópica. Los resultados de la cromatografía de líquidos acoplada con espectrometría de masas se muestran en la Figura 8.

Las investigaciones muestran que es posible convertir el compuesto comercialmente disponible con fórmula (I) descrito en el documento WO 2014/080615 A1 con un punto de fusión de aproximadamente 158 °C por recristalización en etanol en el compuesto con fórmula (I) usado según la invención que tiene un punto de fusión de aproximadamente 175 °C. En el caso del compuesto con fórmula (I), se puede detectar un polimorfismo mediante estos experimentos, es decir, se trata de una sustancia que puede estar presente en diferentes manifestaciones (modificaciones). Estos tienen la misma composición química (estequiometría), pero difieren en la disposición espacial de las moléculas y presentan diferentes propiedades físicas. Estas investigaciones pueden excluir la posibilidad de que se haya producido una reacción química no deseada del compuesto o de la presencia de solvatos después de la recristalización.

Además de la recristalización en etanol, es también posible usar otros disolventes para obtener un compuesto con la fórmula (I) usado según la invención.

30

REIVINDICACIONES

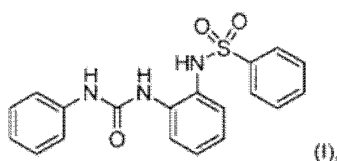
1. Material de registro termosensible que comprende

5 i) un sustrato portador y

ii) una capa de registro termosensible,

en el que la capa de registro termosensible comprende un formador de color y una mezcla reveladora de color, y la
10 mezcla reveladora de color contiene

a) un compuesto con la fórmula (I)

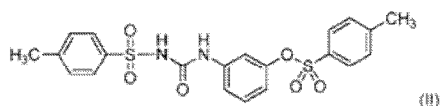


15

en el que el compuesto con la fórmula (I) está presente en una forma cristalina, que presenta en el espectro IR una banda de absorción a $3401 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$, y comprende

b) un compuesto con la fórmula (II).

20



2. Material de registro termosensible según la reivindicación 1, en el que la relación de masa entre el compuesto con fórmula (I) y el compuesto con fórmula (II) es de 0,5:99,5 a 99,5:0,5, preferentemente de 35:65 a
25 65:35, más preferentemente de 40:60 a 60:40, con especial preferencia de 45:55 a 55:45.

3. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato portador es un papel, papel sintético o una lámina de plástico.

30 4. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de la mezcla reveladora de color en la capa de registro termosensible es del 35 al 15 % en peso, preferentemente del 31 al 19 % en peso, con especial preferencia del 28 al 22 % en peso, en relación con en el contenido total de sólidos de la capa de registro termosensible.

35 5. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso por superficie de la capa de registro termosensible está en el intervalo de 1,5 a 6 g/m^2 , preferentemente en el intervalo de 2,0 a $5,5 \text{ g/m}^2$.

6. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
40 que comprende además una capa intermedia situada entre el sustrato portador y la capa de registro termosensible, en el que la capa intermedia contiene preferentemente pigmentos.

7. Material de registro termosensible según la reivindicación 6, en el que los pigmentos son

45 a) pigmentos orgánicos, preferentemente pigmentos de cuerpo hueco, y/o

b) pigmentos inorgánicos, preferentemente seleccionados de la lista compuesta por caolín calcinado, sílice, bentonita, carbonato de calcio, alúmina y boehmita.

8. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de registro termosensible está total o parcialmente cubierta con una capa protectora.
9. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el formador de color se selecciona de derivados de compuestos del grupo que consiste en fluorano, ftalida, lactama, trifenilmetano, fenotiazina y espiropirano.
10. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de registro termosensible contiene un aglutinante, preferentemente un aglutinante reticulado o no reticulado seleccionado del grupo que consiste en alcohol polivinílico, alcohol polivinílico modificado con grupos carboxilo, copolímero de etileno y alcohol vinílico, una combinación de alcohol polivinílico y copolímero de etileno y alcohol vinílico, alcohol polivinílico modificado con grupos silanol, alcohol polivinílico modificado con diacetona, copolímero de acrilato y copolímeros acrílicos formadores de película.
11. Material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de registro termosensible contiene un sensibilizador, preferentemente un sensibilizador con un punto de fusión de 60 °C a 180 °C, con especial preferencia un punto de fusión de 80 °C a 140 °C, con especial preferencia un sensibilizador que se selecciona del grupo que consiste en bencil-p-benciloxi-benzoato, estearamida, N-metilol estearamida, p-bencilbifenilo, 1,2-di(fenoxi)etano, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, m-terpenilo, oxalato de dibencilo, bencilnaftil éter y difenilsulfona, dándose especial preferencia a bencilnaftil éter, difenilsulfona, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano y 1,2-difenoxietano.
12. Uso de un material de registro termosensible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, como boletos de entrada, billetes de avión, ferrocarril, barco o autobús, comprobante de juegos de azar, tiques de estacionamiento, etiquetas, recibos, extractos bancarios, etiquetas autoadhesivas, papel de diagrama médico, papel de fax, papel de seguridad o etiquetas de códigos de barras.
13. Uso de un compuesto con la fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1 para mejorar la resistencia al agua de una imagen impresa de un material de registro termosensible que contiene un compuesto con la fórmula (II) tal como se define en la reivindicación 1 como revelador de color, en el que el compuesto con la fórmula (I) está presente en una forma cristalina, que presenta en el espectro IR una banda de absorción a $3401\pm 20\text{ cm}^{-1}$, y en el que la relación de masa entre el compuesto con fórmula (I) y el compuesto con fórmula (II) es de 0,5: 99,5 a 35:65, preferentemente de 5:95 a 30:70, con especial preferencia de 15:85 a 25:75.
14. Procedimiento para la fabricación de un material de registro termosensible, que comprende al menos las siguientes etapas del procedimiento:
- i. Proporcionar o fabricar un sustrato portador;
 - ii. Proporcionar o fabricar una composición de recubrimiento que comprende a) un compuesto con fórmula (I) tal como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto con la fórmula (I) está presente en una forma cristalina, que presenta en el espectro IR una banda de absorción a $3401\pm 20\text{ cm}^{-1}$, y un compuesto con fórmula (II) tal como se define en la reivindicación 1;
 - iii. Aplicar la composición de recubrimiento proporcionada o fabricada;
 - iv. Secar la composición de recubrimiento aplicada para formar una capa de registro termosensible.

45

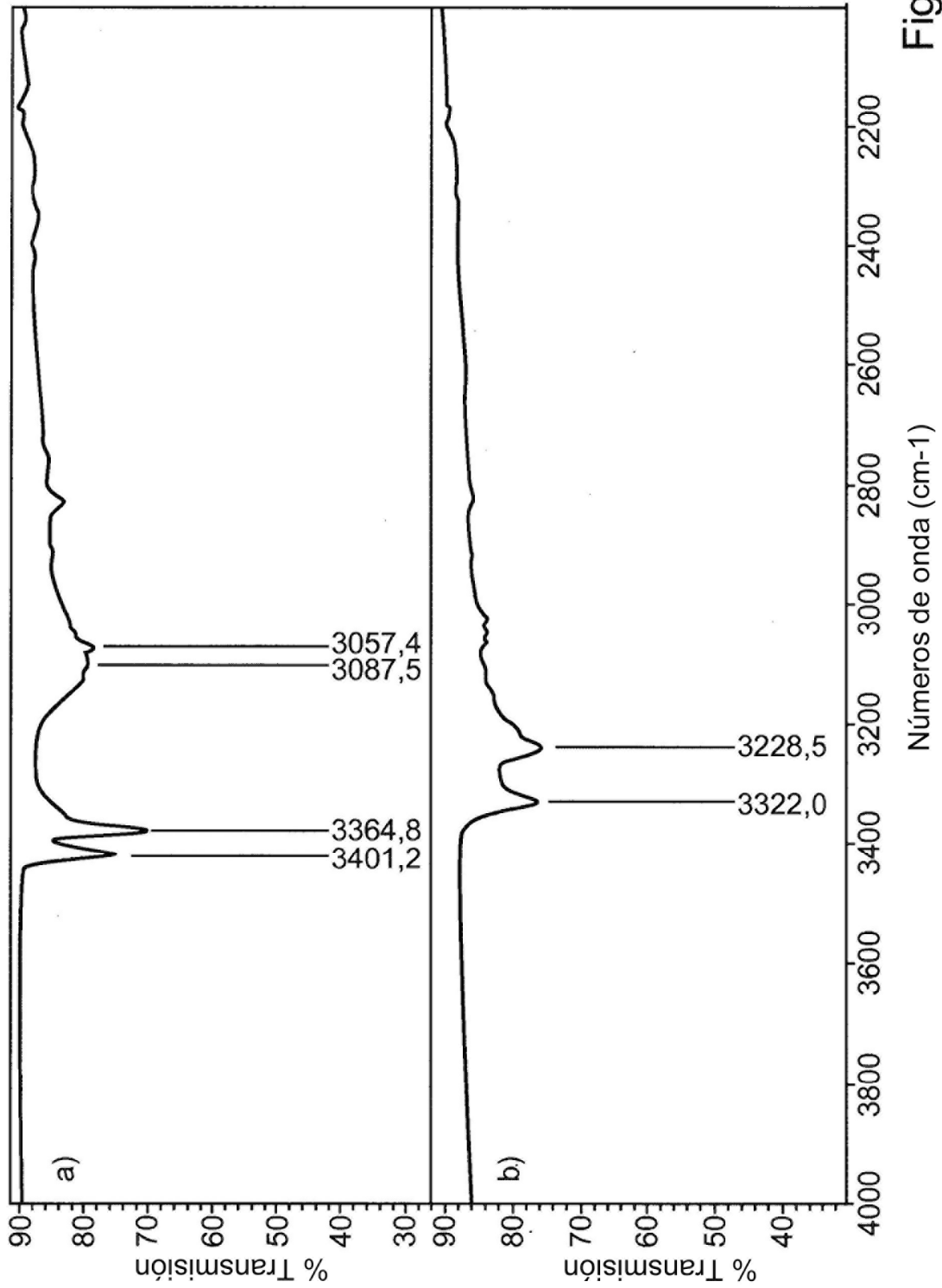


Fig.1

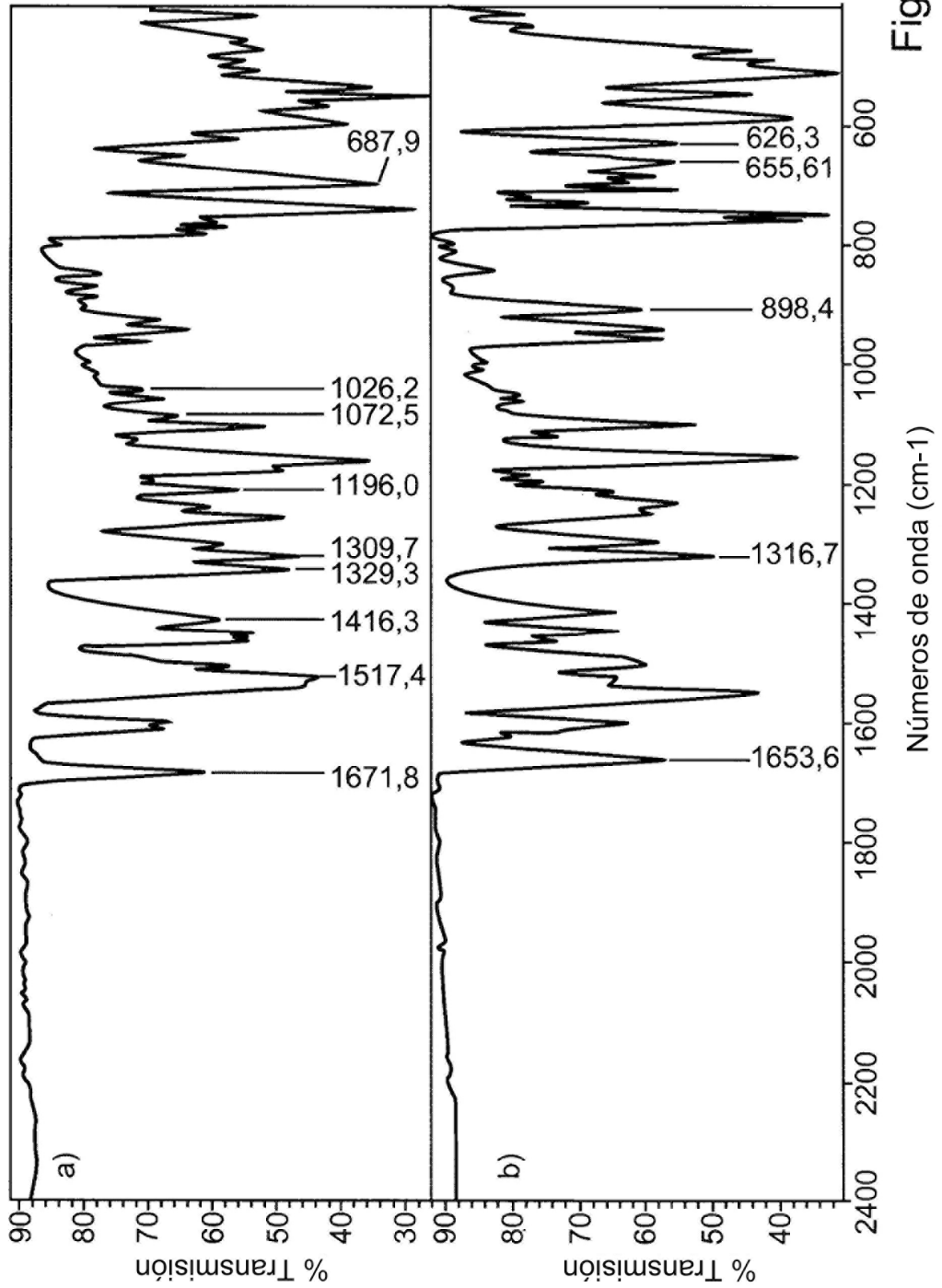


Fig. 2

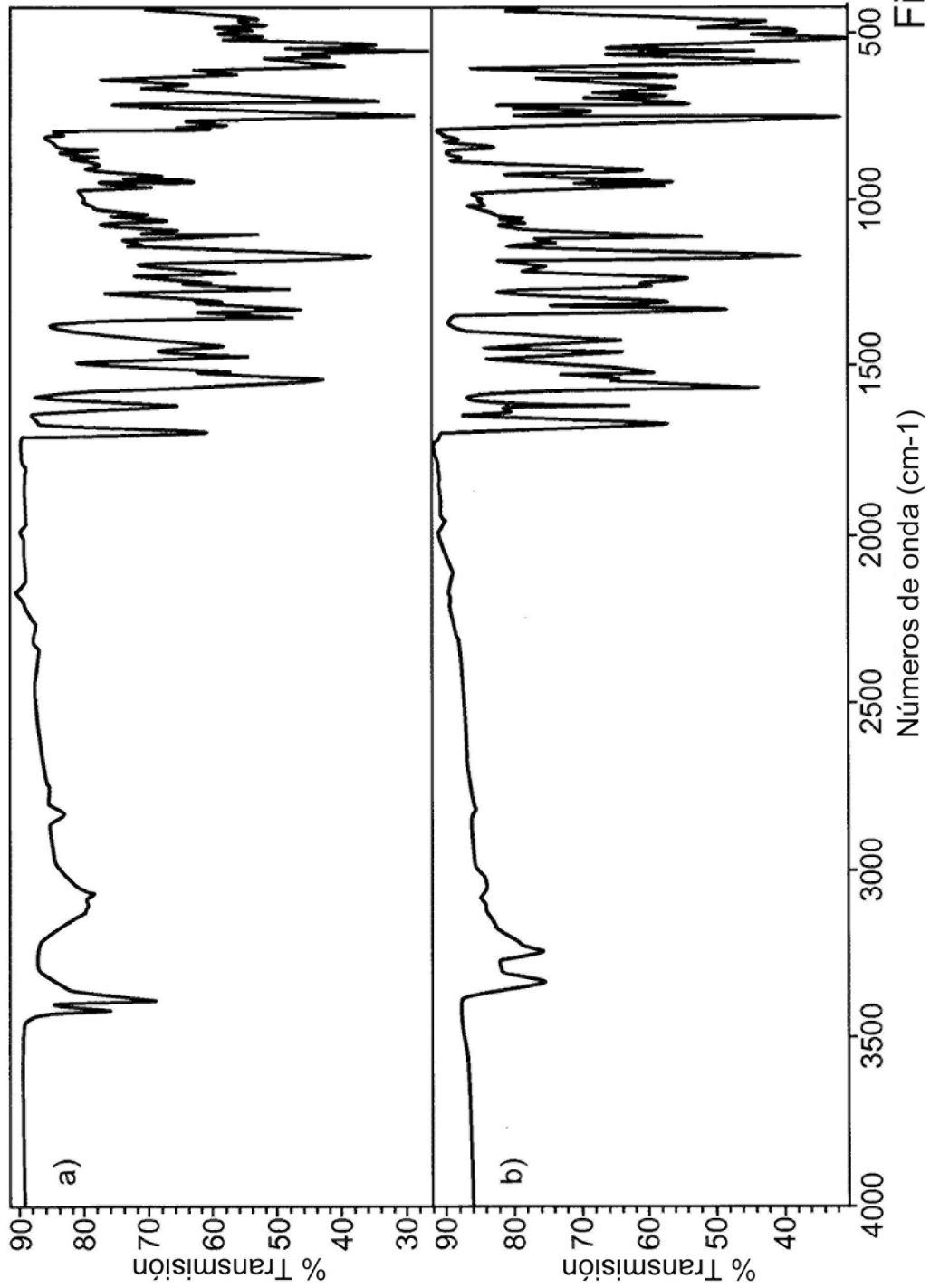


Fig. 3

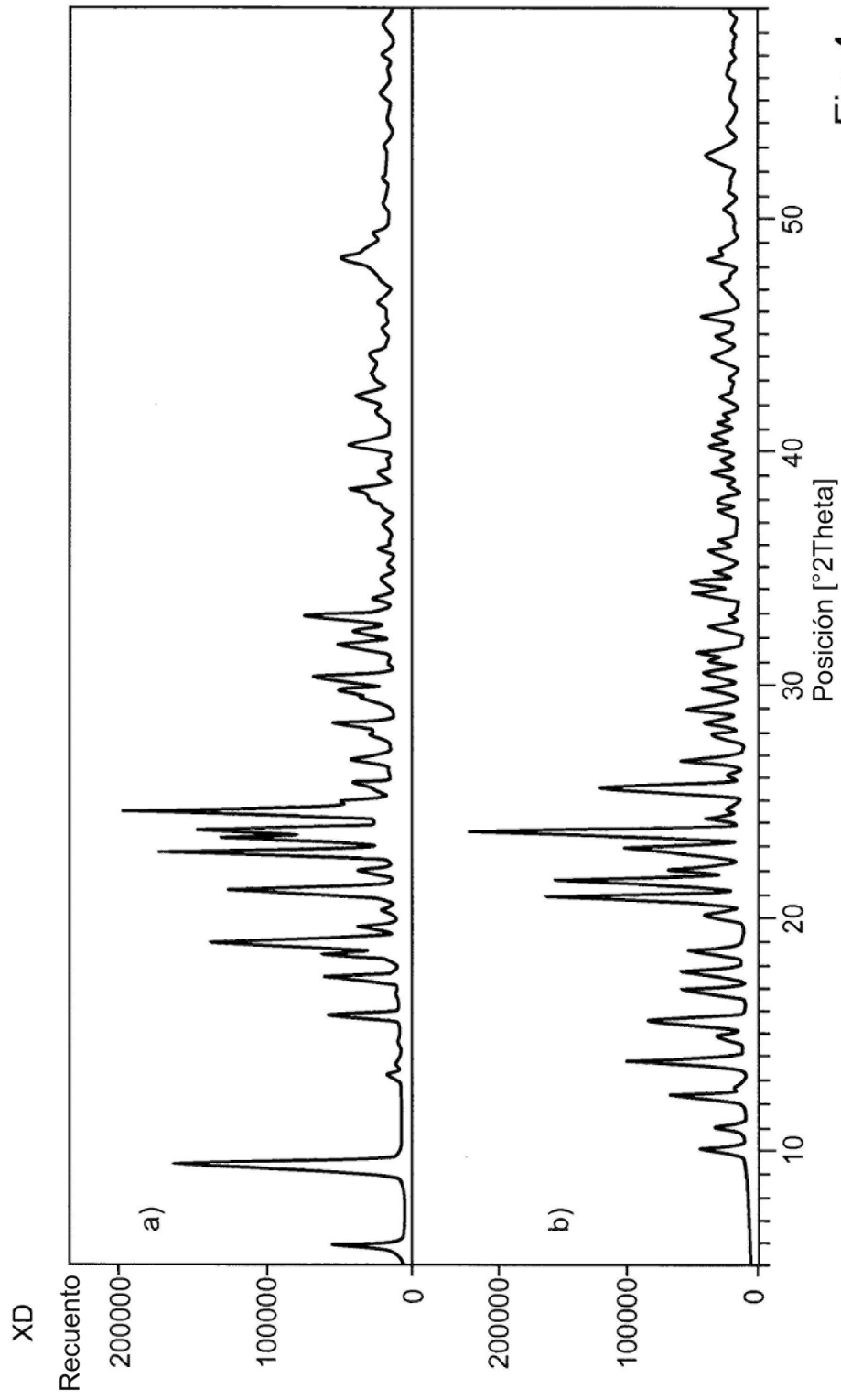


Fig. 4

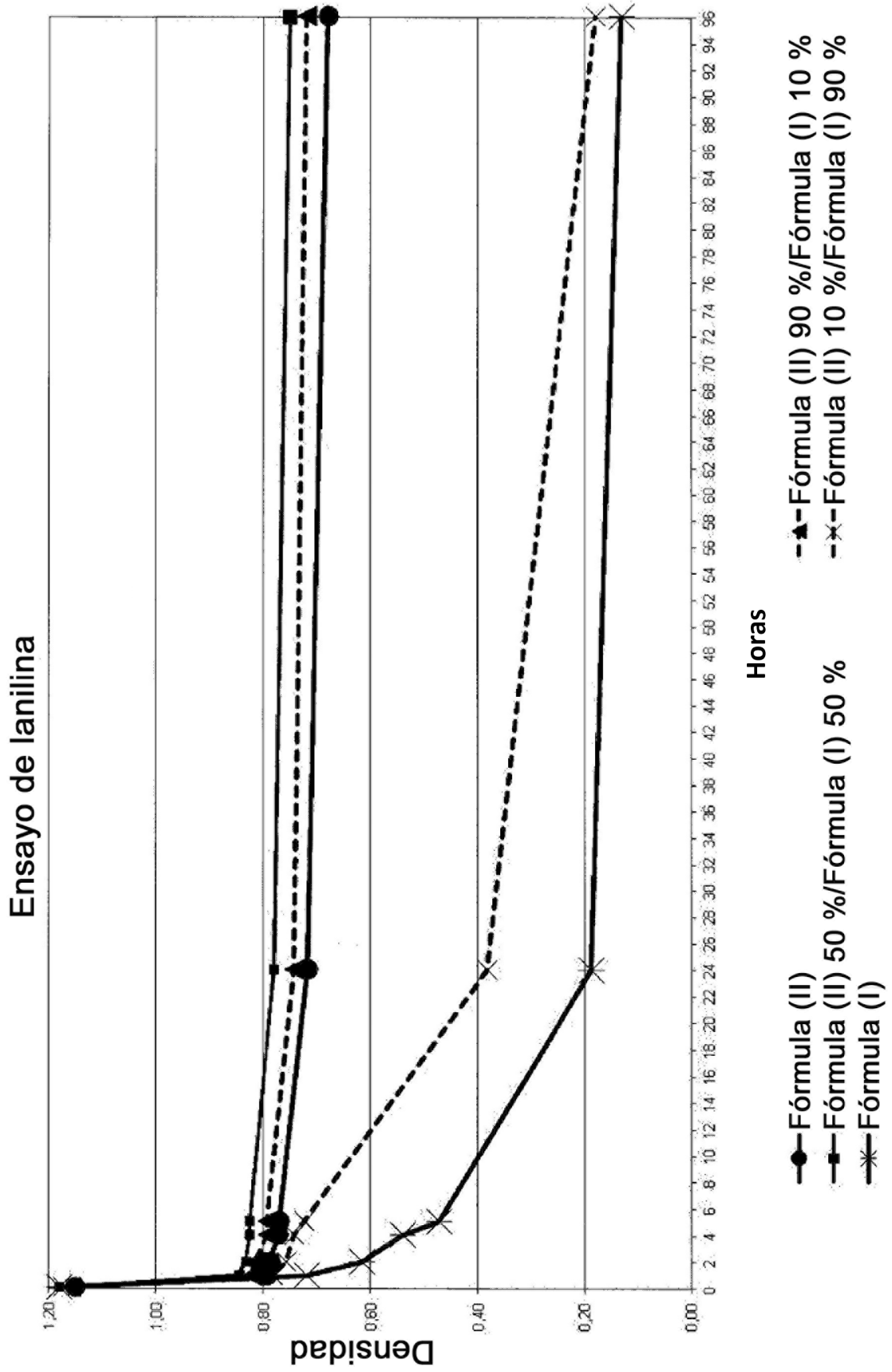


Fig. 7

LC-MS

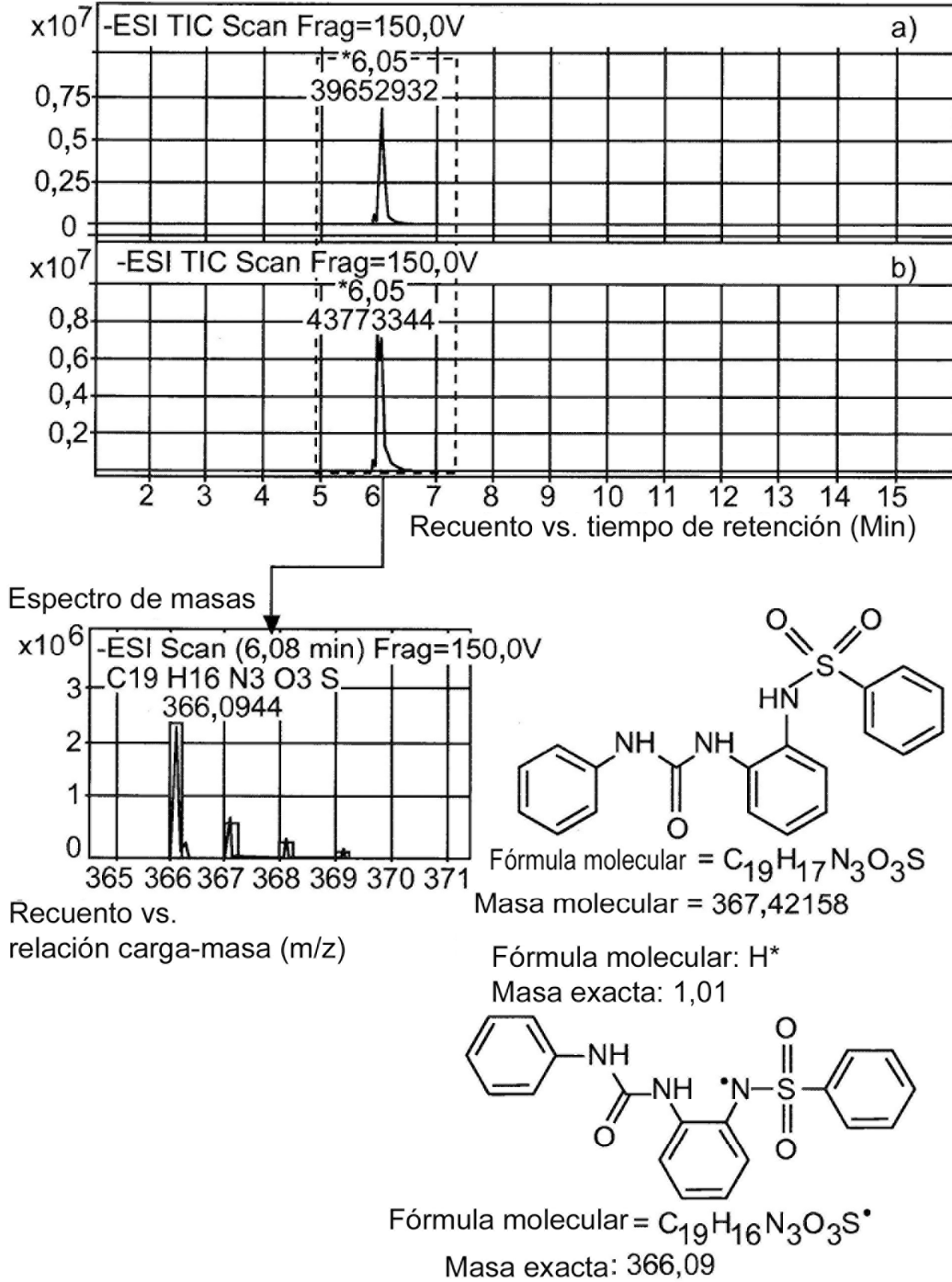


Fig. 8

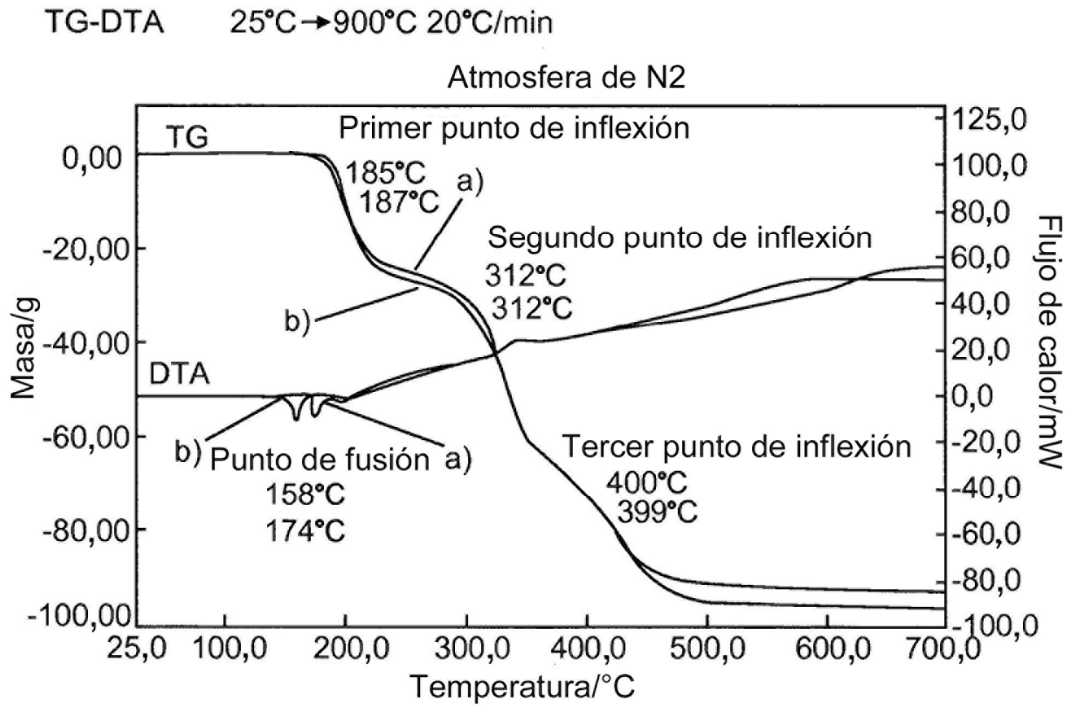


Fig. 9

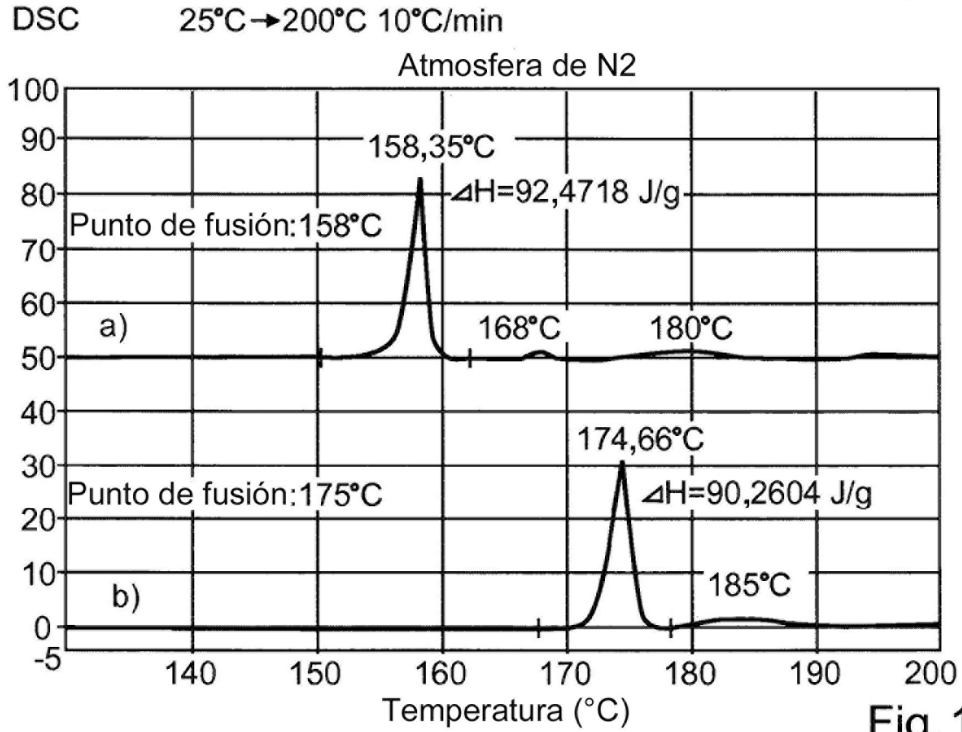


Fig. 10

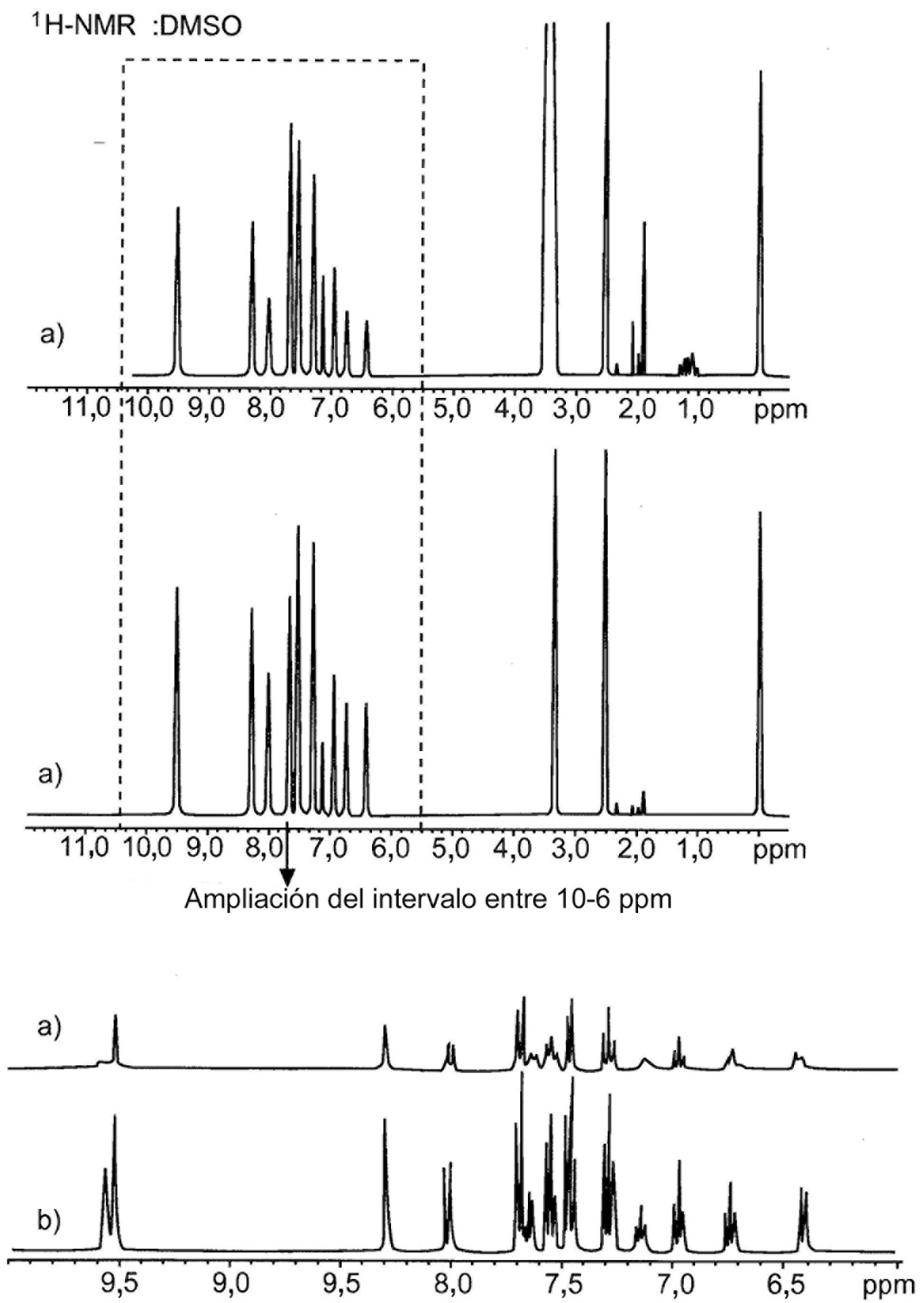


Fig. 11