

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 204**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/36** (2006.01)

**B41M 5/41** (2006.01)

**B41M 5/42** (2006.01)

**B41M 5/124** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2014** **E 14183863 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 2993054**

54 Título: **Material de registro termosensible en forma de banda con al menos dos estratos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.11.2019**

73 Titular/es:  
**MITSUBISHI HITEC PAPER EUROPE GMBH**  
**(100.0%)**  
**Niedernholz 23**  
**33699 Bielefeld, DE**

72 Inventor/es:  
**BECERRA SIABATO, DIANA VALENTINA;**  
**GRUNDL, LENA-MARIA;**  
**SCHREER, MARTIN y**  
**STORK, GERHARD**

74 Agente/Representante:  
**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 731 204 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 en forma de banda con al menos dos estratos

5 La invención se refiere a un material de registro termosensible en forma de banda con al menos un primer estrato y un segundo estrato que cubre al menos parcialmente el primer estrato, considerando el material de registro termosensible en forma de banda propuesto por esta parte aspectos especialmente respetuosos con el medio ambiente.

10 El objeto de la invención está definido en las reivindicaciones adjuntas.

Los materiales de registro termosensibles se conocen desde hace muchos años y gozan de una popularidad en principio ininterrumpida, lo cual, entre otras cosas, está atribuido a que su uso para los tickets y/o comerciantes que emiten comprobantes de compra está unido a grandes ventajas, Dado que, en el caso de los materiales de registro de reacción cromática, que pueden atribuirse al procedimiento de registro termosensible como estado de la técnica habitual, los componentes de formación de color se autoadhieren al material de registro, las termoimpresoras libres de cartuchos de tóner y de color, cuya función ya no tiene que controlarse regularmente por nadie, pueden instalarse en gran número. Así, esta tecnología innovadora se ha impuesto en su mayor parte de manera generalizada en particular en el transporte público de viajeros y en el comercio minorista.

20 Sin embargo, en el pasado más reciente, han surgido cada vez con más frecuencia dudas acerca del impacto ambiental

25 - en particular de determinados reveladores (de color), también denominados aceptores de color, - parcialmente también de precursores de colorante, con los cuales reaccionan los reveladores (de color) durante el aporte de calor configurando un color visualmente reconocible,

30 que, por una parte, no están justificadas científicamente en absoluto pero, por otra parte, no se pueden desatender por la industria y en particular por el comercio. Así, últimamente, aunque de manera injustificada pero, en el caso de los reveladores (de color), por ejemplo, los componentes bien conocidos y excelentemente investigados científicamente, conocidos como

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

están cada vez más en el centro de la crítica pública y, por este motivo, se reemplazan en ocasiones por

40 - Pergafast® 201, que es N-(p-toluensulfonil)-N'-3-(p-toluensulfonil-oxifenil)-urea, de la empresa BASF Corporation, y y  
- D8, que es 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonil]fenol.

45 Teniendo en cuenta esta situación de mercado completamente modificada en muy poco tiempo, los inventores reconocieron la necesidad de un material de registro termosensible completamente novedoso que tenga en cuenta en una medida especial aspectos respetuosos con el medio ambiente. Por la presente, como solución se propone un material de registro termosensible en forma de banda con al menos un primer estrato y un segundo estrato que cubre al menos parcialmente el primer estrato, en donde

50 - el primer estrato presenta una coloración intensa al menos orientada hacia el segundo estrato, y  
- el segundo estrato presenta pigmentos de cuerpo hueco, que pueden manipularse para configurar una tipografía.

Como estado de la técnica más próximo, los inventores consideran el documento **EP 0 512 114 A1**, que propone como material de registro para tacógrafos un pliego de al menos dos estratos con un soporte de color, sobre el cual está aplicada una capa opaca de una suspensión acuosa con partículas poliméricas. A modo de ejemplo, se revela un pliego de un papel con un recubrimiento final negro, sirviendo el papel ejemplo el recubrimiento final conjuntamente como soporte de color y estando extendida sobre este una capa opaca con pigmentos de cuerpo hueco. Durante el tratamiento de un tal pliego, se rasca la capa que contiene pigmento de cuerpo hueco, a modo de ejemplo, con una aguja, y el recubrimiento final negro que se encuentra debajo se hace visible como tipografía. Así, en este caso, la manipulación de los pigmentos de cuerpo hueco para configurar una tipografía es su eliminación, lo cual es muy sencillo en el caso de su integración en el recubrimiento final a causa de la escasa conexión dentro del recubrimiento final que la presenta.

65 El objeto de la solicitud de patente internacional **WO 2012 /145 456 A1** es un material de registro constituido idénticamente, pero siendo en este caso la manipulación de los pigmentos de cuerpo hueco su fusión, que se realiza por el suministro externo de presión o calor. A este respecto, se aprovecha el efecto conocido de que una capa que contiene pigmentos de cuerpo hueco en mayor cantidad pierde su opacidad donde los pigmentos de cuerpo hueco se funden por la presión creada externamente o por el calor que actúa desde fuera, lo último, por ejemplo, generado

por un cabezal de impresora térmica.

Precisamente esta propiedad de la capa que contiene pigmentos de cuerpo hueco se revela y aprovecha en el documento **EP 1 778 499 B1**, proponiendo este escrito un material de registro diseñado en distintas formas de  
 5 realización, que presenta como característica de seguridad una capa de radiación con componentes luminiscentes, la cual está cubierta por una capa de enmascaramiento con pigmentos de cuerpo hueco que pueden fundirse. Función y estructura

- la capa de enmascaramiento en este material de registro probado excelentemente de acuerdo con el documento **EP 1 778 499 B1**,
- la capa que contiene pigmento de cuerpo hueco de acuerdo con el documento **WO 2012/145 456 A1**,
- y el segundo estrato en el material de registro termosensible de acuerdo con la presente propuesta

15 pueden ser idénticos. Por lo tanto, queda claro que el contenido de la revelación del documento **WO 2012 / 145 456 A1** anteriormente discutido se anticipa completamente por los escritos **EP 0 512 114 A1** y **EP 1 778 499 B1** más antiguos y anteriormente discutidos.

20 Después de investigaciones intensivas sobre materiales de registro termosensibles genéricos, como los que se describen en el párrafo anterior, con al menos un primer estrato y un segundo estrato que cubre al menos parcialmente el primer estrato, en donde

- el primer estrato presenta una coloración intensa al menos orientada hacia el segundo estrato, y
- el segundo estrato presenta pigmentos de cuerpo hueco, que pueden manipularse para configurar una tipografía,

25 los inventores reconocieron que un material de registro termosensible de este tipo presenta finalmente dos desventajas. Por un lado, tras el suministro de calor que genera una tipografía, este último emitido por ejemplo mediante un cabezal de impresora térmica la diferencia óptica entre tipografía y fondo blanco, a medir en la densidad de impresión óptica antes y después de la configuración de la tipografía, es demasiado escasa, lo que se ha reconocido como desventaja principal en el sentido de la presente invención. Por otro lado, un material de registro  
 30 construido de este modo reacciona de manera demasiado sensible a la manipulación cotidiana normal, lo que significa que el material de registro en intervenciones mecánicas, como, por ejemplo, sollicitación abrasiva sencilla, mediante fricción, dado el caso plegado, rascado o similar, muestra inmediatamente decoloraciones y que el estrato con los pigmentos de cuerpo hueco se deteriora de manera muy rápida, lo que de nuevo lleva a decoloraciones del material de registro. Esta desventaja ha de resolverse en segundo lugar. Para resolver esta problemática planteada  
 35 se propone por esta parte ahora un material de registro termosensible en forma de banda, tal como está definido en las reivindicaciones.

40 Los aspectos respetuosos con el medio ambiente requeridos al principio del material de registro termosensible en forma de banda propuesto se producen a este respecto de la renuncia total a precursores de colorante y con los cromógenos de color reactivos.

Para configurar el material de registro termosensible de acuerdo con la invención su primer estrato con la coloración  
 45 intensiva dirigida al segundo estrato se cubre con opacidad alta, es decir casi opaco mediante el segundo estrato con los pigmentos de cuerpo hueco. Debido a la opacidad provocada por los pigmentos de cuerpo hueco del segundo estrato no puede constatarse por consiguiente coloración alguna, o solo escasa del primer estrato. Mediante suministro de calor delimitado preferentemente de manera nítida, localmente, en forma de un modelo discrecional, es decir, en forma de una tipografía diseñada como sea los pigmentos de cuerpo hueco del segundo estrato se funden, por ejemplo, mediante el cabezal de impresión de una impresora térmica, tal como puede deducirse también de las realizaciones en el párrafo. Mediante la fusión o el colapso de los pigmentos de cuerpo hueco se forma en consecuencia una elevada transparencia del segundo estrato. Sin embargo como conocimiento  
 50 esencial y tomado como base para esta invención en el segundo estrato quedan todavía intersticios vacíos irregulares entre los pigmentos de cuerpo hueco fundidos y componentes no fundidos, que mantienen una opacidad, aunque reducida, de este segundo estrato. Mediante la captación adicional de al menos una amida de ácido graso y/o amida de ácido graso hidroximetilada y de al menos un sensibilizador fotosensible en el segundo estrato el efecto de la reducción de una dispersión de luz confusa se mejora notablemente, porque la al menos una amida de ácido graso y/o amida de ácido graso hidroximetilada y el al menos un sensibilizador fotosensible envuelven los componentes no fundidos del segundo estrato y llenan los espacios vacíos dentro del segundo estrato. Como resultado se produce un aumento significativo dentro de la diferencia óptica entre la tipografía provocada mediante calor alimentado externamente, por ejemplo un cabezal térmico, y el fondo blanco.

60 Las amidas de ácido graso y amidas de ácido graso hidroximetiladas pueden utilizarse en el marco de una realización preferente de la presente invención también en combinación, en particular en una relación de mezcla referida al % en peso (absolutamente seco) en el segundo estrato de 1:2 a 2:1, dentro del segundo estrato. Como ejemplo para las amidas del ácido graso cuenta preferentemente amida del ácido esteárico, como ejemplo para amidas de ácido graso hidroximetiladas cuenta como preferente amida de ácido metilolesteárico. También a este respecto la combinación de estearinamida y metilolstearinamida dentro del segundo estrato representa una  
 65

realización preferente de la presente invención.

En cuanto a los sensibilizadores termosensibles, se consideran como preferentes aquellos seleccionados de la lista:

- 5 - p-benciloxi-benzoato de bencilo,
- 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol,
- p-bencilbifenilo,
- 1,2-di(fenoxi)-etano, también llamado EGPE,
- 1,2-di(m-metilfenoxi)etano,
- 10 - 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, también conocidos como Tinuvin® de la empresa CIBA Speciality Chemicals Inc.,
- oxalato de dibencilo,
- bencil naftil éter, también llamado BNE,
- dimetil tereftalato,
- 15 - difenilsulfona,

contando bencil naftil éter y 1,2-di(fenoxi)-etano como muy especialmente preferentes. En el sentido de la invención un sensibilizador termosensible, pero también la combinación de al menos dos sensibilizadores termosensibles diferentes, seleccionados de la lista anterior, puede estar enlazado en el segundo estrato.

20 En numerosas series de estudios que sirven de base a este documento, los inventores han reconocido finalmente que una relación referida al % en peso (absolutamente seco) en el segundo estrato de

25 - amidas de ácido graso y/o amidas de ácido graso hidroximetiladas hasta formar sensibilizadores termosensibles, más exactamente de

30 - amidas de ácidos grasos y/o amidas de ácido graso hidroximetiladas respecto a sensibilizadores termosensibles, preferentemente seleccionadas de la lista que comprende bencil naftil éter y en particular 1,2-di(fenoxi)-etano en un intervalo de

- o 1 : 2 a 2 : 1

35 y aún mejor de

- o 1,0 : 1,5 a 1,5 : 1,0

40 puede ajustarse de manera especialmente preferente.

Además, los inventores han reconocido que una relación referida al % en peso (absolutamente seco) en el segundo estrato de la cantidad total de pigmentos de cuerpo hueco con respecto a la cantidad total de amidas de ácido graso y/o amidas del ácido graso hidroximetiladas y sensibilizadores termosensibles, ambos seleccionados en particular según todas las realizaciones preferidas divulgadas en la presente memoria,

45 en un intervalo de

- o 1,0: 2,5 a 1 : 4,5

50 y aún mejor de

- o 1,0 : 2,5 a 1,0 : 3,5

55 garantiza resultados especialmente satisfactorios en cuanto a la diferencia óptica entre tipografía y fondo blanco, llamado también contraste, dado por la capacidad dual del segundo estrato entre opacidad y transparencia.

Los pigmentos de cuerpo hueco dentro del segundo estrato presentan una pared que se funde bajo un suministro de calor intenso, de plástico, en caso ideal de resina termoplástica. Esta resina termoplástica o la pared externa misma de pigmento de cuerpo hueco presenta preferentemente copolímero de metacrilonitrilo, policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, poliestireno, estireno acrilato, copolímero de estireno-metacrilato, poliacrilonitrilo, éster del ácido poliacrílico o también la mezcla de al menos dos de los componentes mencionados. Asimismo también son concebibles mezclas de pigmento de diferentes pigmentos de cuerpo hueco para el segundo estrato. En el sentido de la presente invención también en particular los así llamados pigmentos "cup shaped" (en forma de copa) cuentan como pigmentos de cuerpo hueco. A diferencia de los pigmentos de cuerpo hueco clásicos, en los que un núcleo interno de gas, habitualmente de aire, se rodea por completo de una envoltura de componentes habitualmente orgánicos, habitualmente termoplásticos, los pigmentos en forma de copa no presentan ninguna envoltura cerrada y

circundan el núcleo interno solo en forma un cuenco o copa (= "cup") lo más cerrada posible.

Se ha reconocido ventajosa una temperatura de transición vítrea para la resina termoplástica de la pared externa de pigmento de cuerpo hueco en un intervalo de 35 °C a menor o igual a 200 °C y preferentemente en un intervalo de 75 °C a menor o igual a 120 °C, porque por debajo de las temperaturas de 35 °C la pared de los pigmentos de cuerpo hueco a una temperatura ambiente ya no es suficientemente estable. Por encima de temperaturas de 200 °C hay problemas de manipulación en cuanto a un calentamiento demasiado intenso de la superficie del material de registro. El intervalo de temperatura preferido entre 75 °C a menor o igual a 120 °C ofrece las condiciones más sencillas en cuanto a la calidad y velocidad de procesamiento en la configuración del segundo estrato y en su utilización para la creación de una tipografía mediante la fusión de los pigmentos de cuerpo hueco en forma esta tipografía, lo que en el sentido de la presente invención no ha de entenderse de forma limitativa a la mera reproducción de signos alfanuméricos, sino de igual modo de marcaciones de cualquier tipo, como signos, símbolos o imágenes monocolor o de imágenes de tono gris.

Aglutinantes adecuados para integrarse en el segundo estrato del material de registro termosensible propuesto por esta parte son por ejemplo aglutinantes solubles en agua como almidón, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos modificados, copolímero de etileno-vinil alcohol, poliacrilato de sodio, copolímero de acrilato-acrilamida, terpolímero de metacrilato-acrilato-acrilamida, así como sales alcali de copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico o copolímero de etileno-anhídrido de ácido maleico, pudiendo utilizarse los aglutinantes individualmente o en combinación entre sí; también ligantes de látex insolubles en agua como copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo -butadieno y copolímeros de acrilato de metileno-butadieno son adecuados como aglutinantes para integrarse en el segundo. En el sentido de la presente invención cuenta como aglutinante especialmente preferente alcohol polivinílico, el cual, con respecto al peso total del segundo estrato, está integrado en un intervalo de 12 a 18 % en peso en el segundo estrato del material de registro termosensible propuesto por esta parte.

Además de los pigmentos de cuerpo hueco, amidas de ácido graso y/o amidas de ácido graso hidroximetiladas y sensibilizadores termosensibles el segundo estrato comprende por regla general agentes lubricantes, estos son preferentemente cera por ejemplo y de manera muy especialmente preferente estearato de zinc y cera de parafina, así como aditivos adicionales, entre los que se encuentran entre otros agentes humectantes y antiespumantes.

Como tintura de fondo para el segundo estrato del material de registro termosensible propuesto es adecuado en particular blanco, dado que los materiales de registro termosensibles en particular en su uso previsto y preferente como recibo y/o etiqueta y/o billete son demandados en el mercado habitualmente en su aspecto blanco. También los pigmentos de cuerpo hueco sin fundir se presentan blancos, siempre y cuando no se añada por mezcla ningún componente de coloración adicional del segundo estrato. Sin embargo el material de registro termosensible propuesto puede utilizarse sin limitación también con una coloración en particular clara del segundo estrato y cuenta en consecuencia como una posible forma del material de registro termosensible propuesto.

En una primera forma de realización posible, que va a implantarse de manera especialmente sencilla y asequible el primer estrato es un sustrato en forma de banda coloreado en la masa, para lo cual, en una realización preferida. al sustrato se añaden componentes de negro de humo y/o colorantes en tal cantidad que el sustrato presenta una coloración intensiva. Aunque no está limitado al papel como sustrato en forma de banda de la presente invención, el papel cuenta como sustrato preferente en particular en un intervalo para la masa por unidad de superficie entre 35 y 180 g/m<sup>2</sup>.

En una segunda forma de realización posible se propone un material de registro termosensible en forma de banda con al menos un primer estrato y un segundo estrato que cubre el primer estrato al menos parcialmente, que comprende

- un sustrato en forma de banda, en este caso de manera especialmente preferente papel,
- al menos una capa intermedia coloreada como primer estrato así como
- un segundo estrato que cubre al menos parcialmente la capa intermedia coloreada como primer estrato,

presentando el segundo estrato:

- pigmentos de cuerpo hueco, que pueden fundirse para configurar una tipografía mediante tratamiento térmico delimitado localmente,
- uno o varios ácidos grasos y
- uno o varios sensibilizadores termosensibles.

Si el material de registro termosensible propuesto en este caso presenta una capa intermedia coloreada, es posible aunque ahora ya no sea necesario que la capa intermedia presente como sustrato que soporta el primer estrato una coloración. La capa intermedia coloreada como primer estrato puede estar aplicada mediante la técnica de la impresión sobre un sustrato que funciona como soporte de base por ejemplo en forma de papel o de lámina. Preferentemente esta capa intermedia coloreada está extendida sin embargo sobre un sustrato, contando entonces

como especialmente preferente, cuando la capa intermedia coloreada está aplicada con dispositivos de revestimiento igualadores, como por ejemplo sistemas de recubrimiento por rodillos, cuchillas extendedoras o sistemas de recubrimiento por extensión de rasqueta (o rodillos). Entonces la capa intermedia coloreada puede contribuir positivamente a igualar la superficie de sustrato, con lo que se reduce, por un lado, la cantidad de masa de recubrimiento que va a aplicarse necesariamente para configurar el segundo estrato y con lo que, por otro lado, se respalda la función del segundo estrato. Para la masa por unidad de superficie de la capa intermedia coloreada como primer estrato dentro del material de registro termosensible de acuerdo con la invención se ha acreditado un intervalo bastante amplio entre 2 y 10 g/m<sup>2</sup> y preferentemente entre 2 y 7 g/m<sup>2</sup>, en particular en la aplicación con una cuchilla extendedora muy especialmente preferente entre 2 y 4 g/m<sup>2</sup>, mientras que en la aplicación de la capa intermedia coloreada mediante la técnica de impresión como primer estrato también son posibles valores claramente por debajo de 2 g/m<sup>2</sup> después con grosores de capa preferentemente entre 0,5 µm y 1,5 µm. Para la lisura (test de Bekk) del primer estrato ha resultado ser adecuado un intervalo de 200 s a 500 s, por lo que un intervalo de este tipo es válido como preferente en el sentido de la presente invención. En particular los valores más altos especialmente preferidos entre 300 s y 500 s se alcanzan mediante el satinado del sustrato con el primer sustrato aplicado por ejemplo mediante una calandria de satinar de dos, tres o varios cilindros o incluso mediante un satinador.

Es indiferente si la capa intermedia coloreada está impresa como primer estrato o preferentemente extendida, cuenta como preferente, cuando pigmentos blancos con capacidad de absorción de aceite inorgánicos están integrados en la capa intermedia coloreada, preferentemente en un intervalo de 20 a 45 % en peso, con respecto al peso total de la capa intermedia, que son de gran relevancia para el aspecto externo y para la mejora de la imprimibilidad posterior. Como pigmentos blancos inorgánicos de la capa intermedia han resultado ser preferentes aquellos seleccionados del grupo que comprende caolín natural como calcinado, óxido de silicio, bentonita, carbonato de calcio así como hidróxido de aluminio y en este caso especialmente bohemia. Todas las mezclas de varios pigmentos blancos inorgánicos de tipos diferentes son concebibles.

El tamaño de partícula determinado como valor D50 de los pigmentos blancos inorgánicos que se presentan en la capa intermedia coloreada se sitúa preferentemente en un intervalo menor de 2 µm. Han resultado ser ventajosos pigmentos, en los que se presenta una distribución de tamaño de partícula de 34 a 40 % en peso menor de 1 µm y 57 a 63 % en peso menor de 2 µm, en cada caso con respecto a la cantidad total de pigmentos blancos en la capa intermedia.

Para conseguir una coloración intensiva de la capa intermedia como primer estrato este presenta preferentemente componentes de negro de humo y/o colorantes en una cantidad correspondiente, en el caso de pigmentos de negro de humo preferentemente en un intervalo de 30 a 40 % en peso, con respecto al peso total de la capa intermedia. Han resultado ser ventajosos a este respecto pigmentos de negro de humo con un tamaño de partícula medio de 50 nm.

Además de los pigmentos blancos inorgánicos y los pigmentos de negro de humo la capa intermedia coloreada como primer estrato y además pigmentada contiene al menos un ligante preferentemente a base de un polímero sintético, ofreciendo por ejemplo látex de estireno-butadieno resultados especialmente buenos. El uso de un ligante sintético mediante la adición por mezcla al menos de un polímero natural representa una forma de realización particularmente adecuada. Asimismo, como aglutinante es muy especialmente preferente alcohol polivinílico altamente saponificado. En el marco de los ensayos se constató además que con una relación

aglutinante : cantidad total de pigmentos blancos y pigmentos de negro de humo dentro de la capa intermedia pigmentada entre 1:3 y 1:4 se presenta una forma de realización especialmente adecuada.

En una tercera forma de realización posible se propone un material de registro termosensible en forma de banda con al menos un primer estrato y un segundo estrato que cubre el primer estrato al menos parcialmente, que comprende

- un sustrato en forma de banda, en este caso de manera especialmente preferente papel,
- una primera capa intermedia con superficie alisada con respecto a la segunda capa intermedia,
- una segunda capa intermedia con coloración intensiva como primer estrato así como
- un segundo estrato que cubre la segunda capa intermedia al menos parcialmente,

presentando el segundo estrato:

- pigmentos de cuerpo hueco, que pueden fundirse para configurar una tipografía mediante tratamiento térmico delimitado localmente,
- uno o varios ácidos grasos y
- uno o varios sensibilizadores termosensibles.

En esta tercera forma de realización divulgada en último lugar el objetivo de la primera capa intermedia es garantizar una superficie especialmente plana para la segunda capa intermedia que va a aplicarse a continuación, para que la masa por unidad de superficie de la segunda capa intermedia puede seleccionarse demasiado baja,

preferentemente en un intervalo entre 1 y 8 g/m<sup>2</sup> y aún mejor entre 2 y 5 g/m<sup>2</sup>. De esta manera la cantidad de pigmentos de negro de humo, que dentro del reciclado puede llevar a dificultades, puede reducirse. Mientras que la estructura y constituyentes de la segunda capa intermedia de acuerdo con la tercera forma de realización del material de registro propuesto en la presente memoria pueden seleccionarse idénticas con respecto a la estructura y constituyentes de la capa intermedia de acuerdo con la segunda forma de realización, la primera capa intermedia de acuerdo con la tercera forma de realización presenta principalmente pigmentos blancos, tal como se divulga en el párrafo [0023], aglutinantes y los demás aditivos por lo demás habituales. Es decisiva su aplicación con un dispositivo de recubrimiento igualador, como, por ejemplo, con un sistema de estucado con cuchilla extendedora o rascador (rotativo) con tratamiento subsiguiente mediante calandria de satinar y/o satinador.

Para proteger el material de registro termosensible propuesto en este caso en todas sus formas y variantes de realización divulgadas en la presente memoria de deterioros y limitaciones de la manipulación cotidiana normal, en particular en intervenciones mecánicas, como, por ejemplo, solicitud abrasiva sencilla, mediante fricción, dado el caso plegado, raspado o similar, el material de registro termosensible presenta de manera muy especialmente preferente una capa protectora que cubre el segundo estrato al menos parcialmente.

Para corresponder en alto grado a las exigencias especiales en una capa protectora de este tipo en el sentido de la presente invención, los inventores consideran especialmente ventajoso, cuando una capa protectora de este tipo presenta al menos los siguientes componentes:

- al menos un pigmento inorgánico,
- al menos un aglutinante,
- al menos una cera, siendo en este caso especialmente preferentes cera de parafina y en particular estearato de zinc,

por lo que los componentes anteriormente mencionados cuentan como preferentes para la construcción estructural de una capa protectora, tal como se utiliza de manera muy especialmente preferente en el marco de la presente invención. Opcionalmente una capa protectora de este tipo, además de los coadyuvantes adicionales necesarios, dado el caso, presenta en cantidades reducidas también blanqueadores ópticos y de manera muy especialmente preferente reticulantes, también llamados agentes reticulantes.

En una primera variante una capa protectora, tal como se ha introducido previamente,

- presenta al menos un aglutinante y en este caso preferentemente uno o varios polímeros acrílicos insolubles en agua, polímero acrílico autoreticulante,
- al menos un reticulante y
- al menos un pigmento,

en el que el pigmento de la capa protectora se compone de uno o varios pigmentos inorgánicos y al menos 80 % en peso de una bentonita preparada con álcali altamente purificada. La relación preferente de aglutinante/pigmento dentro de la capa protectora se sitúa en el intervalo entre 7 : 1 y 9 : 1.

Como polímero acrílico autoreticulante dentro de la capa protectora según la forma de realización preferente descrita en la presente memoria ha de entenderse un aglutinante autoreticulante, seleccionado del grupo que comprende copolímero de estireno-éster del ácido acrílico, un copolímero que contiene grupos acrilamida de estireno/éster del ácido acrílico, así como de manera especialmente preferentemente un copolímero a base de acrilonitrilo, metacrilamida y éster acrílico. Además de la bentonita preparada con álcali como pigmento también puede estar integrado también carbonato de calcio natural o precipitado, caolín, ácido silícico, hidróxido de aluminio u óxido de titanio a la capa protectora. En cuanto al reticulante, son preferentes en particular aquellos que están seleccionados del grupo que comprende

- urea cíclica,
- metilolurea,
- carbonato de amonio circonio y
- más preferentemente resina de poliamida epiclorhidrina.

Mediante la selección de un polímero acrílico insoluble en agua, autorreticulante como aglutinante y su relación, por un lado, con respecto al pigmento en un intervalo entre 7 : 1 y 9 : 1, por otro lado y de manera especialmente preferente con respecto al reticulante mayor de 5 : 1 se produce ya en el caso de una capa protectora con masa por unidad de superficie relativamente baja una resistencia al rayado elevada del material de registro propuesto en la presente memoria.

La propia capa protectora puede estar aplicada mediante sistemas de recubrimiento por extensión habituales, para lo que, entre otros, puede utilizarse un color de recubrimiento, tal como se describió anteriormente y para lo cual es preferente una masa por unidad de superficie en un intervalo de 1,5 a 4,5 g/m<sup>2</sup>, o la capa protectora puede estar impresa también alternativamente. En cuanto a técnicas de procesamiento y con respecto a propiedades

tecnológicas son especialmente adecuadas las capas protectoras que pueden curarse mediante radiación actínica. Por el término "radiación actínica" ha de entenderse radiaciones UV o radiaciones ionizantes, como haces de electrones.

- 5 Una variante muy especialmente preferente alternativa a la variante de realización anteriormente descrita para una capa protectora que cubre el segundo estrato por completo o parcialmente prevé como aglutinante un alcohol polivinílico, estearato de zinc, como pigmento hidróxido de aluminio o como alternativa también dióxido de silicio, así como uno o varios reticulantes, estando reproducida de manera especialmente preferente cantidades para una capa protectora de este tipo en la tabla siguiente 1:

10

Tabla 1:

Producto	% en peso [absolutamente seco]
Hidróxido de aluminio	10 - 25
Alcohol polivinílico	55 - 70
Estearato de zinc	7-9
Reticulante	6-7

15

En una tercera variante de realización para una capa protectora que cubre el segundo estrato por completo o parcialmente esta puede obtenerse a partir de una masa de recubrimiento que comprende al menos un alcohol polivinílico y al menos un agente reticulante. A este respecto se prefiere, cuando el alcohol polivinílico de la capa protectora de acuerdo con la tercera variante de realización está modificado con grupos carboxilo, diacetona- o en particular silanol. También pueden utilizarse preferentemente mezclas de diferentes alcoholes polivinílicos modificados, con carboxilo, diacetona, o silanol.

20

El al menos un agente reticulante para la capa protectora de acuerdo con la tercera variante de realización está seleccionado preferentemente del grupo que se compone de ácido bórico, poliaminas, resinas epoxídicas, dialdehidos, oligómeros de formaldehído, resina poliamina epiclohidrina, hidrazida del ácido adípico y melamina formaldehído. También son posibles mezclas de diferentes agentes reticulantes.

25

Preferentemente en la masa de recubrimiento, para la configuración de la capa protectora de acuerdo con la tercera variante de realización la relación en peso del alcohol polivinílico modificado con respecto al agente reticulante se sitúa en un intervalo de 20 : 1 a 5 : 1 y más preferentemente en un intervalo de 12 : 1 a 7 : 1. Especialmente preferentemente es una relación del alcohol polivinílico modificado con respecto al agente reticulante en el intervalo de 100 partes en peso con respecto a 8 a 11 partes en peso.

30

Se consiguieron resultados especialmente buenos cuando la capa protectora de acuerdo con esta variante de realización contiene adicionalmente un pigmento inorgánico. A este respecto el pigmento inorgánico está seleccionado preferentemente del grupo que se compone de dióxido de silicio bentonita, hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, caolín y mezclas de los pigmentos inorgánicos mencionados.

35

Resulta preferente aplicar la capa protectora de acuerdo con esta tercera variante de realización con una masa por unidad de superficie en un intervalo de 1,0 g/m<sup>2</sup> a 6 g/m<sup>2</sup> y de manera especialmente preferente de 1,2 g/m<sup>2</sup> a 3,8 g/m<sup>2</sup>. A este respecto la capa protectora está configurada preferentemente de un solo estrato, sin estar limitada en este sentido.

40

En una forma de realización especial el material de registro de acuerdo con la invención y termosensible que presenta una capa protectora como etiqueta está equipado con capa (auto)adhesiva en el reverso. La estructura habitual prevé un sustrato en forma de banda, preferentemente una banda de papel, que presenta un anverso y un reverso enfrentado a este. En el lado del reverso el material de registro termosensible en forma de banda presenta entonces la capa (auto)adhesiva. En el lado del anverso sobre el sustrato en este orden está aplicado un primer estrato, un segundo estrato que cubre al menos parcialmente el primer estrato, así como una capa protectora que cubre al menos parcialmente el segundo estrato.

45

Según las necesidades, la capa adhesiva puede estar recubierta con un material antiadhesivo como por ejemplo un papel antiadhesivo que contiene silicona o la capa protectora externa del material de registro de acuerdo con la invención configurada sobre el segundo estrato se recubre con una capa antiadhesiva adicional, que está aplicada preferentemente mediante un denominado sistema de aplicación de cinco cilindros. La capa antiadhesiva presenta a este respecto preferentemente agentes antiadherentes a base de aceite de silicona. Mediante la realización de la capa antiadhesiva con aceite de silicona el material de registro propuesto con capa autoadhesiva en el reverso puede arrollarse sin papel antiadhesivo en un rollo, de modo que en el rollo la capa autoadhesiva y la capa antiadhesiva entran en contacto, sin que se produzca una adhesión duradera.

55

En una forma de realización especialmente preferida la capa antiadhesiva bajo la influencia de una radiación rica en energía, como por ejemplo radiación UV o de electrones, puede curarse o reticularse. Siempre y cuando la capa antiadhesiva vaya a curarse mediante radiación UV, los monómeros o prepolímeros empleados para la producción

60

de esta capa deben contener, como ya se sabe, aditivos de fotoiniciadores. Mediante el curado por radiación de electrones pudo conseguirse una capa antiadhesiva configurada especialmente uniforme a través de su sección transversal, es decir curada.

5 La figura 1 muestra la estructura principal del material de registro termosensible en forma de banda de acuerdo con la invención con un primer estrato (1) que presenta una coloración intensiva, en este caso negro de manera homogénea, por ejemplo representado en negro de humo, y un segundo estrato (2) que cubre el primer estrato (1). En la figura las zonas (2-1) del segundo estrato (2), en las que los pigmentos de cuerpo hueco están fundidos mediante tratamiento térmico y por lo cual el segundo estrato (2) en estas zonas (2-1) es traslúcido, están representadas sombreadas, mientras que las zonas (2-2) del segundo estrato (2) están representadas con pigmentos de cuerpo hueco no fundidos uniformemente blancas - señalando una cobertura opaca. En las siguientes figuras se renuncia a una representación diferente de zonas traslúcida y opacas del segundo estrato (2).

15 En una primera forma de realización muy sencilla de la invención el primer estrato es un sustrato (11) en forma de banda coloreado en la masa. Sobre el sustrato (11) está aplicado el segundo estrato (2), para el que fundamentalmente cuenta como preferente un intervalo en cuanto a la masa por unidad de superficie entre 2 y 10 g/m<sup>2</sup>, de manera muy especialmente preferente puede considerarse un intervalo entre 4 y 8 g/m<sup>2</sup>. En distintas series de investigaciones se detectó que en el caso de una masa por unidad de superficie del segundo estrato de por debajo de 2 g/m<sup>2</sup> la cobertura del primer estrato a menudo no puede garantizarse de manera suficiente, mientras que una configuración del segundo estrato con una masa por unidad de superficie de ampliamente más de 10 g/m<sup>2</sup> por motivos económicos no es útil.

25 Opcionalmente sobre el segundo estrato (2) todavía puede estar aplicada una capa protectora (40) o un recubrimiento de pigmento que mejora todavía más la imprimibilidad - cuando sea necesario también en el procedimiento de chorro de tinta. Aunque una capa de este tipo debilita el reconocimiento de la tipografía formada mediante tratamiento térmico, sin embargo en el caso de un recubrimiento de pigmento blanco o no demasiado coloreado y sobre todo en caso de una capa protectora diseñada preferentemente incolora la coloración traslúcida en los lugares fundidos a través del segundo estrato permanece visible de manera suficiente desde del primer estrato (1, 11).

30 La figura 2 muestra en este sentido un material de registro termosensible en forma de banda de acuerdo con la invención, estando diseñado el material de registro en una de sus formas de realización más sencillas. Sobre un sustrato (11) configurado como primer estrato, en este caso, por ejemplo con componentes de negro de humo para la coloración del sustrato en la masa está aplicado el segundo estrato (2), cuyos pigmentos de cuerpo hueco están fundidos mediante cabezal de impresión de una impresora térmica en forma de una tipografía. El segundo estrato (2) cubre completamente el sustrato (11) situada por debajo de este. El segundo estrato (2) está cubierto de nuevo mediante una capa protectora (40).

40 Si en el sustrato habitualmente por reflexiones relativas a la técnica de la producción no están incorporados ningún componente colorante, se considera preferente- tal como se explica más adelante en la descripción, configurar sobre el sustrato en forma de banda que puede realizarse también sin color una capa intermedia pigmentada como primer estrato. La figura 3 muestra una forma de realización de este tipo del material de registro termosensible propuesto, presentando el material de registro en este caso un papel recubierto de poliolefina como sustrato (10), sobre el que está aplicada como primer estrato una capa intermedia (21) pigmentada. Este primer estrato se cubre completamente mediante el segundo estrato (2), cuyos pigmentos de cuerpo hueco están fundidos parcialmente en forma de una tipografía. El segundo estrato (2) está cubierto de nuevo mediante una capa protectora (40).

50 Los datos indicados en la descripción y reivindicaciones de patente relativos a la masa por unidad de superficie, relativos al % en peso y relativos a las partes en peso se refieren en cada caso al peso "absolutamente seco", es decir partes en peso absolutamente seco. En las realizaciones relativas a los pigmentos de cuerpo hueco del segundo estrato los datos numéricos al respecto están calculados desde el peso "secado al aire", es decir, partes en peso secadas al aire, menos la parte en peso de agua en el interior de los pigmentos en su forma suministrada.

55 La invención va a aclararse adicionalmente mediante el siguiente ejemplo.

#### **Ejemplo:**

60 En una máquina plana de papel continuo como sustrato se fabrica una banda de papel de celulosas de coníferas y de frondosas blanqueadas y refinadas con una masa por unidad de superficie de 67 g/m<sup>2</sup> añadiendo aditivos habituales en las cantidades habituales. En una de las caras del sustrato con una cuchilla extendedora se aplica y se seca una capa intermedia de 3 g/m<sup>2</sup> que presenta

- hidróxido de aluminio como pigmento blanco al 36,4 % en peso,
- de pigmento de negro de humo al 36,4 % en peso,
- 65 - y alcohol polivinílico altamente saponificado como aglutinante al 20,3 % en peso

como primer estrato y se seca.

Sobre la capa intermedia se aplica y se seca un segundo estrato utilizando un sistema de estucado de rascador rotativo con

- 5
- 15,3 % en peso (absolutamente seco) de alcohol polivinílico altamente saponificado como aglutinante,
  - el 19,8 % en peso de pigmentos de cuerpo hueco,
  - el 29,8 % en peso de amida de ácido esteárico,
  - el 29,8 % en peso de 1,2-di(fenoxi)-etano como sensibilizador termosensible, y
- 10
- junto con 4,4 % en peso de estearato de zinc y cera parafina como lubricante.

15

A este respecto los porcentajes se refieren al peso total (absolutamente seco) del segundo estrato configurado acabado, cuya masa por unidad de superficie asciende a 5,5 g/m<sup>2</sup>. El material de registro termosensible acabado de este modo se suministra a una impresora térmica. Los pigmentos de cuerpo hueco del segundo estrato se llevan a fundir junto con la amida de ácido esteárico y el sensibilizador fotosensible de acuerdo con un modelo de cuadro predeterminado mediante el cabezal de impresión de la impresora térmica, de modo que se forman zonas en el segundo estrato con componentes fundidos y zonas intermedias rellenas y zonas con componentes sin fundir y zonas intermedias sin rellenar. El material de registro fabricado de este modo presenta por consiguiente una tipografía perfectamente reconocible, de cantos vivos con zonas ennegrecidas, donde los pigmentos de cuerpo hueco en el segundo estrato están fundidos entre sí mediante el suministro de calor del cabezal de impresión de la impresora térmica. Las zonas ennegrecidas proceden de la coloración homogénea de la capa intermedia, cuya coloración puede distinguirse mediante las zonas transparentes del segundo estrato con los pigmentos de cuerpo hueco fundidos allí.

20

25

Ahora se suministran muestras del material de registro termosensible fabricado de este modo de acuerdo con la invención a una investigación adicional de la técnica de mediciones. Para este fin el blanco del material de registro termosensible de acuerdo con la invención se determina con el empleo de luz una vez con, y una vez porcentaje de UV, llevándose a cabo mediciones de acuerdo con las especificaciones de la norma ISO 2469 / ISO 2470 con la condición de que en las mediciones efectuadas en este caso se emplee luz D65 con un ángulo de observación 8°.

30

Las mediciones de blanco se realizan a este respecto empleando un aparato del tipo Elrepho 3000 (iluminante D 65/10). Los valores averiguados se sitúan en 65 % (con un porcentaje de UV) o en 66 % (sin UV), lo que corresponde en el sentido más amplio a un papel gris, en vista de la tecnología de revestimiento y funcional sin embargo por esta parte se considera aceptable y vendible.

35

Para captar mediante la técnica de la medición la diferencia óptica entre tipografía y fondo blanco se averigua la densidad de impresión óptica respectiva antes y después de configurar un impresión de muestra térmica diseñada con cuadros en blanco y negro con un aparato del tipo Atlantek 400 de la empresa Printrex (EE.UU), utilizando un cabezal térmico con resolución de 300 dpi y una energía por unidad de superficie de 16 mJ/mm<sup>2</sup>. Para cada determinación individual la zona no impresa en cada caso o la zona impresa mediante calor se mide en tres puntos con el densitómetro Gretag MacBeth TYPE D19C NB/U (empresa Gretag MacBeth, 8105 Regensdorf, Suiza). Para las zonas no impresas se produce una densidad óptica media de 0,24 ODU (Optical Density Units), para las zonas impresas mediante calor una densidad óptica media de 1,28 ODU. Con una diferencia de 1,04 ODU como contraste entre zonas impresas y zonas no impresas la presente invención demuestra que puede detectarse perfectamente una tipografía configurada, lo que realiza el valor de la presente invención.

40

45

Lista de términos:

- (1) Primer estrato, que presenta una coloración intensa
- (2) Segundo estrato
- (2-1) zonas del segundo estrato traslúcidas
- (2-2) zonas del segundo estrato opacas
- (10) sustrato
- (11) Sustrato como primer estrato
- (21) Capa intermedia como primer estrato
- (40) Capa protectora

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material de registro termosensible en forma de banda con al menos un primer estrato y un segundo estrato que cubre el primer estrato al menos parcialmente, en el que,
- el primer estrato presenta una coloración intensiva al menos dirigida al segundo estrato y
  - el segundo estrato presenta pigmentos de cuerpo hueco, que pueden fundirse para configurar una tipografía mediante tratamiento térmico delimitado localmente,
- 10 **caracterizado por que** el primer estrato se cubre casi de manera opaca mediante el segundo estrato y por que el segundo estrato además de los pigmentos de cuerpo hueco también presenta
- una o varias amidas de ácido graso y/o amidas de ácido graso hidroximetiladas y
  - 15 ■ uno o varios sensibilizadores termosensibles, estando seleccionados los sensibilizadores termosensibles de la lista: p-benciloxi-benzoato de bencilo, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, p-bencilbifenilo, 1,2-di(fenoxi)etano, 1,2-di(m-metilfenoxi)etano, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, oxalato de dibencilo, bencil naftil éter, dimetil éter tereftalato y difenilsulfona.
- 20 2. Material de registro termosensible en forma de banda según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los pigmentos de cuerpo hueco del segundo estrato están fundidos mediante tratamiento térmico delimitado localmente en forma de una tipografía.
- 25 3. Material de registro termosensible en forma de banda según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que una relación referida al % en peso en el segundo estrato de amidas de ácido graso y/o amidas de ácido graso hidroximetiladas con respecto a sensibilizadores termosensibles, preferentemente seleccionados de la lista que comprende bencil naftil éter y 1,2-di(fenoxi)etano, se sitúa en un intervalo de 1 : 2 a 2 : 1, haciendo referencia la indicación en % en peso a partes en peso absolutamente secas.
- 30 4. Material de registro termosensible en forma de banda según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que una relación referida al % en peso en el segundo estrato de la cantidad total de pigmentos de cuerpo hueco respecto a la cantidad total de amidas de ácido graso y amidas de ácido graso hidroximetiladas y sensibilizadores termosensibles se sitúa en un intervalo de 1,0: 2,5 a 1 : 4,5, haciendo referencia la indicación en % en peso a partes en peso absolutamente secas.
- 35 5. Material de registro termosensible en forma de banda según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los pigmentos de cuerpo hueco del segundo estrato están configurados como pigmentos en forma de copa.
- 40 6. Material de registro termosensible en forma de banda según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por que el primer estrato es un sustrato en forma de banda coloreado en la masa.
- 45 7. Material de registro termosensible en forma de banda según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el material de registro presenta al menos una capa protectora que cubre el segundo estrato al menos parcialmente.
- 50 8. Material de registro termosensible en forma de banda según la reivindicación 7, caracterizado por que la al menos una capa protectora que cubre el segundo estrato al menos parcialmente presenta al menos como componente:
- al menos un pigmento inorgánico,
  - al menos un aglutinante,
  - al menos una cera.
- 55 9. Material de registro termosensible en forma de banda según la reivindicación 8, caracterizado por que la al menos una capa protectora que cubre el segundo estrato al menos parcialmente presenta al menos adicionalmente:
- blanqueadores ópticos,
  - reticulantes.
- 60 10. Material de registro termosensible en forma de banda según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el material de registro presenta como etiqueta una capa autoadhesiva o capa adhesiva en el lado del reverso.

Figura 1:

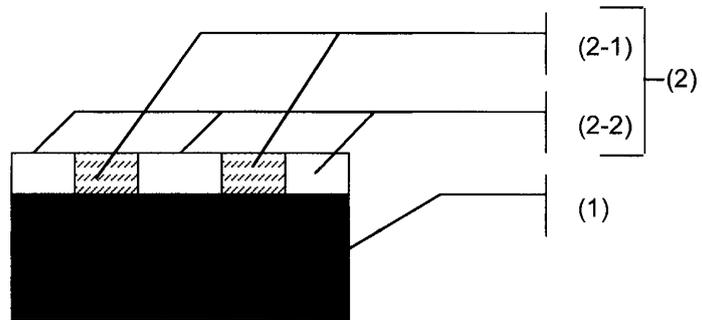


Figura 2:

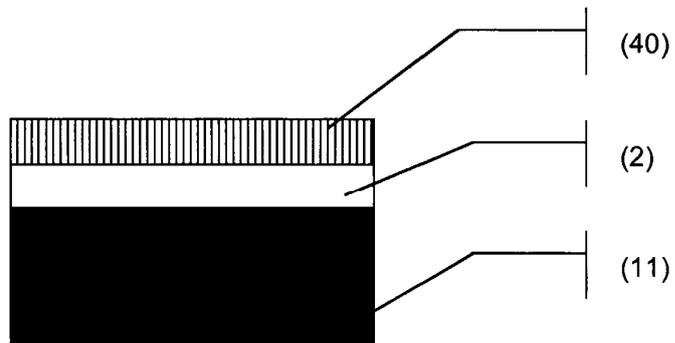


Figura 3:

