

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 007**

51 Int. Cl.:

B41M 5/333 (2006.01)

B41M 5/323 (2006.01)

B41M 5/327 (2006.01)

B41M 5/337 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015 PCT/EP2015/061835**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015 E 15726926 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3148816**

54 Título: **Material de registro sensible al calor**

30 Prioridad:

28.05.2014 DE 102014107567

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

12.11.2020

73 Titular/es:

**PAPIERFABRIK AUGUST KOEHLER SE (100.0%)
Hauptstrasse 2
77704 Oberkirch, DE**

72 Inventor/es:

HORN, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 793 007 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

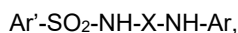
Material de registro sensible al calor

5 La invención se refiere a un material de registro sensible al calor, que comprende un sustrato de soporte así como una capa de formación de color sensible al calor que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador de color libre de fenol, a un procedimiento para su producción así como al uso del revelador de color libre de fenol contenido en el material de registro sensible al calor.

10 Materiales de registro sensibles al calor para la aplicación de impresión térmica directa, que presentan una capa de formación de color sensible al calor (capa de reacción térmica) aplicada sobre un sustrato de soporte, se conocen desde hace tiempo. En la capa de formación de color sensible al calor están presentes habitualmente un formador de color y un revelador de color, que reaccionan entre sí bajo la acción de calor y, así, conducen a un desarrollo de color. Igualmente se conocen materiales de registro sensibles al calor, que contienen un revelador de color no fenólico en la
15 capa de formación de color sensible al calor. Estos fueron desarrollados para mejorar la resistencia de la escritura, en particular también cuando el material de registro sensible al calor impreso se almacena durante mucho tiempo o se pone en contacto con sustancias hidrófobas, tales como materiales que contienen plastificante o aceites. En particular, en el contexto de las discusiones públicas sobre el potencial tóxico de productos químicos (bis)fenólicos, el interés en los reveladores de color no fenólicos ha aumentado significativamente. En este sentido el fin era evitar las desventajas
20 de los reveladores de color fenólicos, no obstante, las propiedades de rendimiento, que pueden conseguirse con los reveladores de color fenólicos, se mantendrán al menos.

El documento EP 0 620 122 B1 divulga reveladores de color no fenólicos de la clase de sulfonilureas aromáticas. Con estos, pueden obtenerse materiales de registro sensibles al calor que se caracterizan por una alta estabilidad de
25 imagen. Además, los materiales de registro sensibles al calor a base de estos reveladores de color presentan una sensibilidad térmica utilizable con buena blancura superficial, de modo que es relativamente posible fácilmente, con configuración correspondiente de la formulación de la capa de formación de color sensible al calor, para generar altas densidades de impresión con el uso de impresoras térmicas habituales en el comercio. En la práctica, han prevalecido principalmente 4,4'-bis-(p-tolilsulfonilureido)-difenilmetano (B-TUM) y N'-(p-toluenosulfonil)-N'-fenil-urea (TUPH).
30

El documento WO 0 035 679 A1 divulga compuestos de sulfonil(tio)urea aromáticos y heteroaromáticos (X=S u O) y/o sulfonil-guanidinas (X=NH) de fórmula



35 en la que Ar está enlazado a través de un grupo ligador divalente a otros grupos aromáticos. Un revelador no fenólico extendido en la práctica de esta clase, N-(p-tolilsulfonil)-N'-(3-p-tolilsulfoniloxi-fenil)urea (nombre comercial Pergafast 20I®, PF201 BASF) se caracteriza por el equilibrio de las propiedades técnicas de aplicación de los materiales de registro sensibles al calor producidos con el mismo. En particular, estos tienen una buena capacidad de respuesta
40 dinámica y una alta resistencia de la impresión frente a sustancias hidrófobas.

En cuanto al aspecto de durabilidad, los siguientes aspectos son particularmente importantes para los materiales de registro sensibles al calor:

- 45 a) la resistencia del material de registro sensible al calor sin imprimir ("blanco") después del almacenamiento a largo plazo y/o en condiciones climáticas más severas, en particular en cuanto a mantener los valores especificados de sensibilidad de respuesta dinámica y blancura, y
b) la resistencia del tipo de escritura generado por la impresión térmica, que soportará en particular la acción (también a largo plazo) de temperatura, oxígeno del aire, luz, humedad, agentes hidrófobos, etc. (capacidad de
50 archivo).

Mientras que los requisitos mencionados en a) se refiere a la resistencia o la constancia de la composición de la capa de formación de color sensible al calor, en particular la resistencia química de los componentes de formación de color, también con almacenamiento a largo plazo y en condiciones climáticas más severas, los requisitos mencionados en
55 b) tratan la estabilidad del complejo de color que se forma en la capa de formación de color sensible al calor durante el proceso de impresión.

Los materiales de registro sensibles al calor mencionados anteriormente con reveladores de color a base de sulfonilureas, si bien cumplen los requisitos mencionados en b), en cambio, muestran debilidades con respecto a los
60 requisitos enumerados en a). Las sulfonilureas son en concreto químicamente inestables, en particular en el caso de presencia de agua. Esta tendencia a la descomposición de las sulfonilureas en un amplio intervalo de pH es conocida y está bien documentada (A.K. Sarmah, J. Sabadie, J. Agric. Food Chem., 50, 6253 (2002)).

El documento WO 2014/080615 A1 publicado posteriormente divulga un material de registro con reveladores de color
65 no fenólicos.

El documento WO 2014/126018 A1 publicado posteriormente divulga materiales de registro sensibles al calor.

El documento WO 2014/189044 A1 publicado posteriormente divulga materiales de registro sensibles al calor con alta densidad de registro.

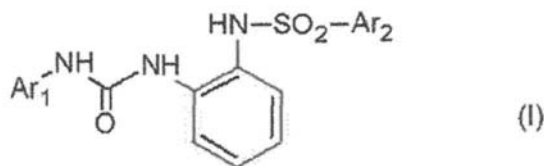
5 Hiroshi Sakai et al. "Recording material produced using non-phenol compound" Journal of technical disclosure issued by Japan Institute for promoting invention and innovation, noviembre de 2012 divulga un material de registro con reveladores de color no fenólicos.

10 El documento EP 3 053 753 A1 publicado posteriormente divulga un material de registro con reveladores de color no fenólicos.

15 Por lo tanto, es objetivo de la presente invención eliminar las desventajas expuestas anteriormente del estado de la técnica anterior. En particular, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un material de registro sensible al calor, que también cumple los requisitos mencionados anteriormente en el apartado a), es decir, las propiedades funcionales necesarias en la técnica de aplicación, tal como la sensibilidad de respuesta térmica y la blancura superficial, en concreto cuando se almacena durante periodos de tiempo más largos y en condiciones climáticas más severas. Por consiguiente, el objetivo se refiere al perfil de propiedades de un material de registro sensible al calor no impreso.

20 De acuerdo con la invención, este objetivo se consigue con un material de registro sensible al calor según la reivindicación 1, según el que este comprende un sustrato de soporte así como una capa de formación de color sensible al calor que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador de color libre de fenol, y se caracteriza por que el al menos un revelador de color es un compuesto de fórmula (I),

25



30 en la que Ar₁ y Ar₂ son un resto fenilo y/o un resto fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, en donde el al menos un agente de sensibilización es 1,2-difenoxietano y en donde la capa de formación de color seca, sensible al calor se somete a una medida de suavizado de tal manera que presenta una suavidad Bekk de 300 a 700 s, medida según la norma DIN 53107.

35 Dado el caso, entre el sustrato de soporte y la capa sensible al calor está presente al menos una capa intermedia adicional. También puede estar presente al menos una capa protectora y/o al menos una capa que favorece la capacidad de impresión en el material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención.

40 En el caso del resto fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄ se trata preferentemente de un resto fenilo sustituido con alquilo C₁ (sustituido en orto, meta y/o para), en particular un resto fenilo sustituido con alquilo C₁ sustituido en para. Se prefiere especialmente un resto metilo, de manera muy especialmente preferente un resto para-metilo.

45 En una forma de realización especialmente preferida, Ar₁ y Ar₂ son un resto fenilo sustituido con para-metilo.

En otra forma de realización especialmente preferida, Ar₁ es un resto fenilo y Ar₂ un resto fenilo sustituido con para-metilo.

50 En una forma de realización muy especialmente preferida, Ar₁ y Ar₂ son en cada caso un resto fenilo, es decir, en el caso del al menos un revelador de color se trata de N-(2-(3-fenilureido)fenil)bencenosulfonamida.

55 Preferentemente están presentes de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes en peso, preferentemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4 partes en peso, del compuesto de fórmula (I), con respecto al formador de color. Cantidades inferiores a 0,5 partes en peso tienen la desventaja de que no se consigue la sensibilidad de impresión térmica deseada, mientras que cantidades de más de 10 partes en peso llevan a que sufra la rentabilidad del material de registro, sin que se alcanzaran mejoras técnicas de aplicación.

60 El compuesto de fórmula (I) se encuentra preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 35 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad del aproximadamente el 10 al 25 % en peso, con respecto al contenido de sólidos total de la capa sensible al calor.

La elección del sustrato de soporte no es crítica. No obstante se prefiere como sustrato de soporte emplear papel, papel sintético y/o una lámina de plástico.

60

Con respecto a la elección del formador de color, la presente invención tampoco está sujeta a limitaciones esenciales. Sin embargo, el formador de color es preferentemente un colorante del tipo trifenilmetano, de tipo fluorano, de tipo azafalida y/o de tipo fluoreno. Un formador de color muy especialmente preferido es un colorante de tipo fluorano, dado que gracias a la disponibilidad y las propiedades equilibradas relacionadas con la aplicación, permite la provisión de un material de registro con una atractiva relación precio-rendimiento.

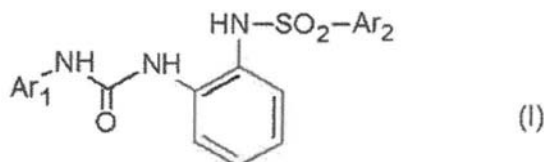
Colorantes especialmente preferidos de tipo fluorano:

3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-p-toluidinamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-dietilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino) fluorano,
 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-dietilamina-7-(m-trifluorometilanilino) fluorano,
 3-N-n-dibutilamina-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-dietilamino-6-metil-7-(m-metil-anilino) fluorano,
 3-N-n-dibutilamina-7-(o-cloroanilino) fluorano,
 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamina)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-metil-N-propilamina)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-etoxipropilamina)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-isobutilamina)-6-metil-7-anilino fluorano y/o
 3-dipentilamina-6-metil-7-anilino fluorano.

En una forma de realización especialmente preferida, además del revelador de color del compuesto de fórmula (I), están presentes uno o más reveladores de color no fenólicos adicionales en la capa de formación de color sensible al calor.

En el caso del uno o varios reveladores de color no fenólicos adicionales se trata preferentemente de N'-(p-toluenosulfonyl)-N'-fenilurea, N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea y/o 4,4'-bis-(p-tolilsulfonilureido)-difenilmetano.

En una forma de realización especialmente preferida, en el caso del material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención, se trata de un material de registro sensible al calor que comprende un sustrato de soporte así como al menos un formador de color, al menos un revelador de color libre de fenol y al menos una capa de formación de color sensible al calor que contiene un agente de sensibilización, caracterizado por que el al menos un revelador de color es un compuesto de fórmula (I),



en la que Ar₁ y Ar₂ son un resto fenilo y/o un resto fenilo sustituido con alquilo C₁, excluyéndose los materiales de registro sensibles al calor 42 y 43 del documento WO 2014/080615, donde el sustrato de soporte es papel, papel sintético y/o una lámina de plástico, y en donde el al menos un formador de color es un colorante de tipo fluorano.

Además del al menos un formador de color y el al menos un revelador de color, en la capa de formación de color sensible al calor pueden estar presentes uno o más agentes de sensibilización, lo que tiene la ventaja de que el control de la sensibilidad a la presión térmica es más fácil de implementar.

En general, como agente de sensibilización se tienen en cuenta ventajosamente sustancias cuyo punto de fusión se encuentra entre aproximadamente 90 y aproximadamente 150 °C y que en estado fundido disuelven los componentes de formación de color (formadores de color y reveladores de color), sin perturbar la formación del complejo de color.

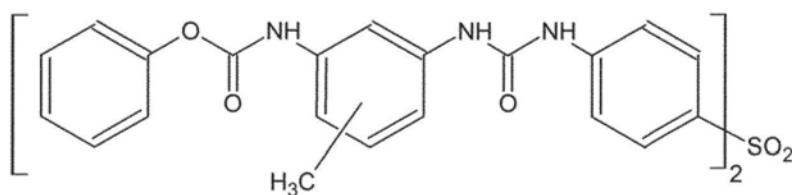
De acuerdo con la invención, el agente de sensibilización es 1,2-difenoxietano. Otros posibles agentes de sensibilización son una amida de ácido graso, tal como estearamida, behenamida o palmitamida, una amida de etileno-bis-ácido graso, tal como amida de ácido N,N'-etilen-bis-esteárico o amida de ácido N,N'-etilen-bis-oleico, una cera, tal como cera de polietileno o cera montana, un éster de ácido carboxílico, tal como tereftalato de dimetilo, tereftalato de dibencilo, p-benciloxibenzoato de bencilo, oxalato de di(p-metilbencilo), oxalato de di(p-clorobencilo) u oxalato de di-(p-bencilo), un éter aromático, tal como 1,2-di-(3-metilfenoxi)etano, 2-benciloxinaftaleno o 1,4-dietoxinaftaleno, una sulfona aromática, tal como difenilsulfona, y/o una sulfonamida aromática, tal como bencenosulfonamida o N-bencil-p-toluenosulfonamida.

En una forma de realización preferida adicional, además del formador de color, el revelador de color libre de fenol y el agente de sensibilización está presente al menos un estabilizador (agente antienviejamiento) en la capa de formación de color sensible al calor.

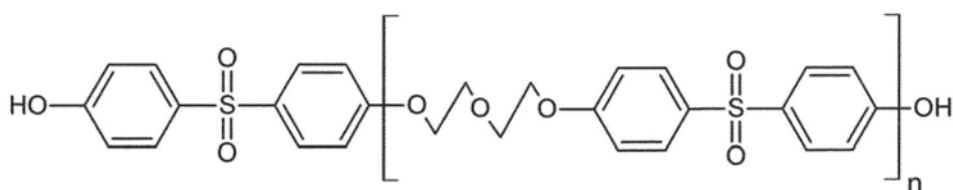
5 En el caso del estabilizador se trata preferentemente de fenoles con impedimento estérico, de manera especialmente preferente de 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexil-fenil)-butano, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-*terc*-butilfenil)-butano, 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-*terc*-butil-fenil)-butano.

10 También pueden emplearse compuestos de urea-uretano de fórmula general (II), producto comercial UU (urea-uretano), o éteres derivados de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, tales como 4-benciloxi-4'-(2-metilglicidiloxi)-difenilsulfona (nombre comercial NTZ-95®, Nippon Soda Co. Ltd.), o éteres oligoméricos de fórmula general (III) (nombre comercial D90®, Nippon Soda Co. Ltd.) puede emplearse como estabilizadores en el material de registro de acuerdo con la invención.

15



(II)



(III)

20 Se prefieren especialmente los compuestos de urea-uretano de fórmula general (II).

El estabilizador está presente preferentemente en una cantidad de 0,2 a 0,5 partes en peso, con respecto al al menos un revelador de color libre de fenol del compuesto de fórmula (I).

25 En una forma de realización preferida adicional, en la capa de formación de color sensible al calor está presente al menos un aglutinante. En su caso se trata preferentemente de almidón soluble en agua, derivados de almidón, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosas, poli(alcoholes vinílicos) saponificados parcialmente o por completo, poli(alcoholes vinílicos) modificados químicamente o copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de (met)acrilato de acrilamida, terpolímeros de acrilamida-acrilato-metacrilato, poliacrilatos, éster de ácido poli(met)-acrílico, copolímeros de acrilato-butadieno, poli(acetatos de vinilo) y/o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno.

30 En una forma de realización preferida adicional, está presente al menos un desmoldeante (agente antiadherente) o lubricantes en la capa de formación de color sensible al calor. En el caso de agentes se trata preferentemente de sales metálicas de ácido graso, tales como, por ejemplo, estearato de zinc o estearato de calcio, o también sales de behenato, ceras sintéticas, por ejemplo, en forma de amidas de ácido graso, tales como, por ejemplo, amida de ácido esteárico y amida de ácido behénico, alcanolamidas de ácido graso, tales como, por ejemplo, metilolamida de ácido esteárico, ceras de parafina de distintos puntos de fusión, ceras de éster de diferentes pesos moleculares, ceras de etileno, ceras de propileno de diferentes durezas y/o ceras naturales, tales como, por ejemplo, cera de carnauba o cera montana.

35 En una forma de realización preferida adicional, la capa de formación de color sensible al calor contiene pigmentos. El uso de estos tiene entre otras las ventajas de que estos pueden fijar sobre su superficie la masa fundida de producto químico generada en el proceso de impresión térmico. Los pigmentos también se pueden usar para controlar la blancura superficial y la opacidad de la capa de formación de color sensible al calor y su capacidad de impresión con tintas de impresión convencionales. Por último, los pigmentos tienen una "función extensora", por ejemplo para los

40

45

productos químicos funcionales colorantes relativamente caros.

5 Pigmentos especialmente adecuados son pigmentos inorgánicos, tanto de origen sintético como de origen natural, preferentemente arcillas, carbonatos de calcio precipitados o naturales, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, tierras de diatomeas, carbonatos de magnesio, talco, sino también pigmentos orgánicos, tales como pigmentos huecos con una pared de copolímero de estireno/acrilato o polímeros de condensación de urea/formaldehído.

10 Para controlar la blancura superficial del material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención, pueden incorporarse blanqueantes ópticos en la capa de formación de color sensible al calor. Estos son preferentemente estilbenos.

15 Para mejorar determinadas propiedades de recubrimiento, en casos individuales, se prefiere agregar componentes adicionales a los componentes obligatorios del material de registro sensible al calor según la invención, en particular adyuvantes de reología, tales como espesantes y/o tensioactivos.

20 De acuerdo con la invención, la capa de formación de color seca, sensible al calor se somete a una medida de suavizado de tal manera que la suavidad de Bekk se ajusta a aproximadamente de 300 a 700 s (medida según DIN 53107).

El peso de aplicación por unidad de superficie de la capa termosensible (seca) asciende preferentemente a aproximadamente de 1 a aproximadamente 10 g/m², preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 g/m².

25 En una forma de realización especialmente preferida, el material de registro sensible al calor es uno de según la reivindicación 2, empleándose como formador de color un colorante de tipo flurano y estando presente adicionalmente agente de sensibilización, seleccionado del grupo que consiste en amidas de ácido graso, sulfonas aromáticas y/o éteres aromáticos. En esta forma de realización preferida es también ventajoso que estén presentes de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4 partes en peso del revelador de color libre de fenol según la reivindicación 2, con respecto al formador de color.

30 El material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención puede obtenerse con procedimientos de producción conocidos.

35 Sin embargo, se prefiere obtener el material de registro de acuerdo con la invención con un procedimiento en el que un sustrato de soporte se aplica una suspensión acuosa que contiene los materiales de partida de la capa de formación de color sensible al calor y se seca, en donde de suspensión de aplicación acuosa presenta un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 75 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50 % en peso, y con el procedimiento de recubrimiento Curtain-Coating (recubrimiento de cortina) a una velocidad de funcionamiento de la instalación de estucado de al menos aproximadamente 400 m/min y se seca la capa de formación de color sensible al calor seca se somete a una medida de suavizado de tal manera que presenta una suavidad Bekk de 300 a 700 s, medida según la norma DIN 53107.

45 Este procedimiento es en particular ventajoso bajo puntos de vista económicos.

50 Si el valor del contenido de sólidos cae por debajo de aproximadamente el 20 % en peso, entonces empeora la rentabilidad, dado que tiene que retirarse una gran cantidad de agua de la línea en poco tiempo mediante un secado suave, lo que repercute de manera desventajosa en la velocidad del estucado. Por otro lado, si se excede el valor del 75 % en peso, entonces esto lleva únicamente a un mayor esfuerzo técnico, para garantizar la estabilidad de la cortina de color de recubrimiento durante el proceso de recubrimiento.

55 Tal como se menciona anteriormente, es ventajoso producir el material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención por medio de un procedimiento, en el que la suspensión de aplicación acuosa se aplica con el procedimiento de recubrimiento Curtain-Coating a una velocidad de funcionamiento de la instalación de estucado de al menos aproximadamente 400 m/min. El denominado procedimiento de recubrimiento de cortina es conocido por el experto en la materia y se caracteriza por los siguientes criterios: En el procedimiento de recubrimiento Curtain-Coating (procedimiento de recubrimiento de cortina), se forma una cortina de caída libre de una dispersión de recubrimiento. Por caída libre, la dispersión del recubrimiento en forma de una película delgada (cortina) se "vierte" sobre un sustrato, para aplicar la dispersión de recubrimiento sobre el sustrato. El documento DE 10196052 T1 divulga el uso del procedimiento de recubrimiento de cortina en la producción de materiales de registro de información, incluidos materiales de registro sensibles al calor, teniendo lugar capas de registro multicapa se llevan mediante aplicación de la cortina que consiste en una pluralidad de películas de dispersión de recubrimiento a sustratos (velocidad máxima de 200 m/min).

65 El ajuste de la velocidad de funcionamiento de la instalación de estucado en al menos aproximadamente 400 m/min tiene ventajas comerciales y técnicas. La velocidad de funcionamiento es de manera especialmente preferente de al

menos aproximadamente 750 m/min, de manera muy especialmente preferente al menos aproximadamente 1000 m/min y de manera muy especialmente preferente al menos aproximadamente 1500 m/min. Fue particularmente sorprendente que incluso a la última velocidad, el material de registro sensible al calor obtenido no se ve afectado de ninguna manera y que el funcionamiento se lleva a cabo de manera óptima incluso a esta alta velocidad.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la suspensión acuosa de aplicación desaireada tiene una viscosidad de aproximadamente 150 a aproximadamente 800 mPas (Brookfield, 100 rpm, 20 °C). Si el valor cae por debajo de aproximadamente 150 mPas o excede el valor de aproximadamente 800 mPas, entonces esto conduce a una capacidad de ejecución inadecuada del deslizamiento de recubrimiento en la unidad de recubrimiento. La viscosidad de la suspensión acuosa de aplicación desaireada es de manera especialmente preferente de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 mPas.

En una forma de realización preferida, para optimizar el procedimiento, la tensión superficial de la suspensión de aplicación acuosa puede ajustarse a de aproximadamente 25 a aproximadamente 60 mN/m, preferentemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 50 mN/m (medido de acuerdo con el método de anillo estático de acuerdo con Du Noüy, DIN 53914).

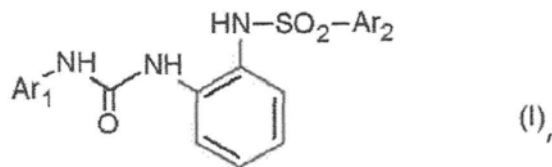
La formación de la capa de formación de color sensible al calor puede tener lugar en línea o en un proceso de estucado separado fuera de línea. Esto también se aplica a capas o capas intermedias que pueden aplicarse posteriormente.

De acuerdo con la invención, la capa de formación de color seca, sensible al calor se somete a una medida de suavizado para que la suavidad de Bekk, medida según la norma DIN 53107, se ajusta a de 300 a aproximadamente 700 s.

Las formas de realización preferidas enumeradas en relación con el material de registro sensible al calor también se aplican al procedimiento de acuerdo con la invención.

La presente invención también se refiere a un material de registro sensible al calor, que se puede obtener con el procedimiento descrito anteriormente.

La invención también se refiere al uso del compuesto de fórmula (I)



en la que Ar₁ y Ar₂ son un resto fenilo y/o un resto fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, preferentemente en cada caso un resto fenilo, como revelador de color no fenólico en un material de registro sensible al calor, que comprende un sustrato de soporte así como al menos un formador de color, al menos un revelador de color libre de fenol y al menos una capa de formación de color sensible al calor que contiene un agente de sensibilización, en donde el al menos un agente de sensibilización es 1,2-difenoxietano y en donde la capa de formación de color seca, sensible al calor se somete a una medida de suavizado de tal manera que presenta una suavidad Bekk de 300 a 700 s, medida según la norma DIN 53107, como revelador de color no fenólico en un material de registro sensible al calor. Con respecto a las formas de realización preferidas con respecto al uso, se hace referencia a las formas de realización preferidas anteriores con respecto al material de registro sensible al calor en sí.

Mediante el uso de acuerdo con la invención se produce una mejora de la estabilidad en almacenamiento del material de registro sensible al calor, en particular la estabilidad en almacenamiento a altas temperaturas y alta humedad ambiental. Por altas temperaturas, se entienden temperaturas de aproximadamente 25 a aproximadamente 60 °C, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 50 °C. Por alta humedad ambiental, se entienden una humedad de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 100 %, preferentemente de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 90 %.

Las ventajas que están relacionadas con la presente invención se pueden resumir fundamentalmente como sigue: La presente invención proporciona un material de registro sensible al calor que, además de una deseablemente alta sensibilidad a la presión dinámica, también muestra una extraordinaria estabilidad en almacenamiento, en particular también en condiciones de alta temperatura de almacenamiento y humedad ambiental, sin que se pierdan las propiedades funcionales necesarias para la aplicación, tales como, por ejemplo, la blancura superficial y la sensibilidad de respuesta térmica.

El procedimiento expuesto anteriormente es ventajoso desde un punto de vista económico y permite un alto nivel de control del procedimiento para la instalación de estucado incluso a una velocidad de más de 1500 m/min, sin afectar

el producto del procedimiento, es decir, del material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención. El control de procedimiento puede llevarse a cabo en línea y fuera de línea, lo que da como resultado una flexibilidad deseable.

El material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención está libre de fenol, y es muy adecuado para POS (punto de venta) y/o aplicaciones de etiquetas. También es adecuado para la producción de billetes, entradas, boletos de lotería y apuestas, etc., que pueden imprimirse en procesos térmicos directos y garantiza una alta durabilidad de las imágenes grabadas en ellos bajo almacenamiento a largo plazo, incluso en condiciones climáticas más duras con respecto a la temperatura y la humedad ambiental, y poner el tipo de letra en contacto con sustancias hidrófobas, tales como plastificantes, sustancias grasas u oleosas, etc.

La invención se explica en detalle a continuación por medio de ejemplos no limitados.

Ejemplos

La aplicación de una suspensión de aplicación acuosa para formar la capa de formación de color sensible al calor de un papel de registro sensible al calor tuvo lugar a escala de laboratorio por medio de una cuchilla dosificadora en un lado de un papel base sintético (Yupo® FP680) de 63 g/m². Después del secado, se obtuvo una hoja de registro térmica. La cantidad de aplicación de la capa de formación de color sensible al calor estaba entre 4,0 - 4,5 g/m².

En la escala de producción, tuvo lugar la aplicación de la suspensión acuosa sobre una tira de papel con un peso base de 43 g/m² por medio del procedimiento de recubrimiento Curtaine-Coating. La viscosidad de la suspensión de aplicación acuosa ascendió a 450 mPas (según Brookfield, 100 rpm, 20 °C) (en estado desaerado). Su tensión superficial ascendió a 46 mN/m (método de anillo estadístico). El mecanismo de estucado se dispuso en línea. El procedimiento de recubrimiento Curtain-Coating se hizo funcionar a una velocidad de 1550 m/min.

Después de la aplicación de la suspensión de aplicación acuosa, el soporte de papel recubierto se secó de la manera habitual. La aplicación de peso base de la capa seca sensible al calor ascendió a 4,0 - 4,5 g/m².

Por medio de los datos dados anteriormente, se produjo un material de registro sensible al calor o papel térmico, recurriéndose a las siguientes formulaciones de suspensiones de aplicación acuosa para formar una estructura compuesta sobre un sustrato de soporte y formándose a continuación de manera convencional las capas adicionales, en particular una capa protectora, que no debe tratarse por separado aquí.

Formulación 1

Una suspensión de aplicación acuosa se preparó preparándose una dispersión acuosa del formador de color, que se produjo mediante molienda de 20 partes en peso de 3-N-n-dibutilamina-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 (poli(alcohol vinílico) sulfonado, Nippon Ghosei) en un molino de perlas, una dispersión acuosa de revelador de color, que se preparó mediante molienda de 40 partes en peso del revelador de color junto con 66 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en el molino de perlas, una dispersión que se preparó mediante molienda de 40 partes en peso de agentes de sensibilización con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en un molino, 189 partes en peso de una dispersión de PCC al 56 % (carbonato de calcio precipitado), 50 partes en peso de una dispersión acuosa de estearato de zinc al 20 %, 138 partes en peso de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% (Mowiol 28-99, Kuraray Europe) se mezclaron adecuadamente.

Las suspensiones de recubrimiento sensibles al calor así obtenidas, que resultan de la Tabla 1 a continuación, se emplearon para producir estructuras compuestas de soporte de papel y capa de reacción térmica.

Tabla 1

Número de orden	Patrón	Revelador de color	Agente de sensibilización
1	AI*	B-TUM	Difenilsulfona
2	AII*	B-TUM	Estearamida
3	AIII*	B-TUM	1,2-Difenoxietano
4	BI*	TUPH	Difenilsulfona
5	BII*	TUPH	Estearamida
6	BIII*	TUPH	1,2-Difenoxietano
7	CI*	Fenilureido-fenil-bencenosulfonamida	Difenilsulfona
8	CII*	Fenilureido-fenil-bencenosulfonamida	Estearamida
9	CIII	Fenilureido-fenil-bencenosulfonamida	1,2-Difenoxietano
10	DI*	PF201	Difenilsulfona
11	DII*	PF201	Estearamida
12	DII*	PF201	1,2-Difenoxietano
* Ejemplos comparativos			

Formulación 2a

Una suspensión de aplicación acuosa se preparó preparándose una dispersión acuosa del formador de color, que se produjo mediante molienda de 20 partes en peso de 3-N-n-dibutilamina-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas, una dispersión acuosa de revelador de color, que se preparó mediante molienda de 40 partes en peso del revelador de color junto con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en el molino de perlas, una dispersión que se preparó mediante molienda de 40 partes en peso de agentes de sensibilización con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en un molino, 200 partes en peso de una dispersión de PCC al 56 % (carbonato de calcio precipitado), 50 partes en peso de una dispersión acuosa de estearato de zinc al 20 %, 138 partes en peso de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% (Mowiol 28-99) se mezclaron adecuadamente.

Formulación 2b

Una suspensión de aplicación acuosa se preparó preparándose una dispersión acuosa del formador de color, que se produjo mediante molienda de 20 partes en peso de 3-N-n-dibutilamina-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 L3266 en un molino de perlas, una dispersión acuosa de revelador de color, que se preparó mediante molienda de 40 partes en peso del revelador de color junto con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en el molino de perlas, una dispersión que se preparó mediante molienda de 40 partes en peso de agentes de sensibilización con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en un molino, una dispersión que se preparó mediante molienda de 12,5 partes en peso de anti envejecimiento con 10 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en un molino, 174 partes en peso de una dispersión de PCC al 56 % (carbonato de calcio precipitado), 50 partes en peso de una dispersión acuosa de estearato de zinc al 20 %, 138 partes en peso de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 10% (Mowiol 28-99) se mezclaron adecuadamente. Las suspensiones de recubrimiento sensibles al calor así obtenidas, que resultan de la Tabla 2 a continuación, se emplearon para producir estructuras compuestas de soporte de papel y capa de reacción térmica.

Tabla 2

Número de orden	Patrón	Revelador de color	Agente de sensibilización	Protección contra el envejecimiento **
13	EI-a ¹	PF201	2-benciloxinaftaleno	-
14	EI-b ¹			DH-43
15	EII-a ¹		1,2-di-(3-metilfenoxi)etano	-
16	EII-b ¹			DH-43
17	EIII-a ¹		2-benciloxinaftaleno:esteramida*	-
18	EIII-b ¹			DH-43
19	FI-a ¹	Fenilureido-fenil-bencenosulfonamida	2-benciloxinaftaleno	-
20	FI-b ¹			DH-43
21	FII-a ¹		1,2-di-(3-metilfenoxi)etano	-
22	FII-b ¹			DH-43
23	FIII-a ¹		2-benciloxinaftaleno:esteramida*	-
24	FIII-b ¹			DH-43
¹ Ejemplo comparativo * Relación en peso 1:1 ** DH-43 : 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)-butano				

El tamaño de grano (valor D_{4,3} en mm) de los productos químicos funcionales molidos se ajustó de manera correspondiente a la Tabla 3 (± 0,1 mm).

Tabla 3

	Formador de color (mm)	Revelador de color (mm)	Agente de sensibilización (mm)
Serie de molienda 1	1,0	0,5	1,0
Serie de molienda 2	1,0	1,0	1,0

La medición de la distribución del tamaño de grano tuvo lugar por difracción láser con un aparato Coulter LS230 de la empresa Beckman Coulter.

Los materiales de registro térmicos de acuerdo con las Tablas 1, 2 y 3 se evaluaron tal como sigue.

El lado de la tira blanca de papel se determinó según la norma DIN / ISO 2470 con un espectrofotómetro Elrepho 3000.

5

Densidad de color dinámica:

Los papeles (tiras de 6 cm de anchura) se imprimieron térmicamente con el uso de la impresora de prueba Atlantek 200 (empresa Atlantek, EE. UU.) con una barra de impresión Kyocera de 200 ppp y 560 ohmios con un voltaje aplicado de 20,6 V y una anchura de pulso máxima de 0,8 ms con un patrón de tablero de ajedrez con 10 niveles de energía. La densidad de imagen (densidad óptica, D.O.) se midió con un densitómetro Macbeth RD-914, de Gretag.

10

(3) Estabilidad en almacenamiento del material no impreso:

15

Se corta una hoja de papel de registro en tres tiras idénticas. Se registra dinámicamente una tira de acuerdo con el procedimiento de (2) y se determina la densidad de imagen. Las otras dos tiras se exponen en estado no impreso (blanco) durante 4 semanas a un clima de 40 °C y 85 % de humedad rel. (clima 1) o de 60 °C y 50 % de humedad rel. (clima 2). Una vez que los papeles han sido acondicionados, se imprimen dinámicamente de acuerdo con el procedimiento de (2) y la densidad de la imagen se determina con el densitómetro. El % de cambio del rendimiento de escritura al imprimir en las muestras almacenadas se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación (I).

20

$$\% \text{ de cambio del rendimiento de escritura} = \left(\frac{\text{Densidad de imagen después del almacenamiento}}{\text{Densidad de imagen antes del almacenamiento}} - 1 \right) * 100 \text{ (I)}$$

(4) Resistencia al plastificante de la imagen impresa:

25

Se puso en contacto una hoja para conservación fresca que contiene plastificante (lámina de PVC con 20-25 % de adipato de dioctilo) con la muestra del papel de registro térmico registrada dinámicamente de acuerdo con el procedimiento de (2) evitando arrugas e inclusiones de aire, se enrolló formando un rollo y se almacenó durante 16 horas a temperatura ambiente (20-22 °C). Después de retirar la lámina, se midió la densidad de imagen (D.O.) y, de manera correspondiente a la fórmula (II), se relacionó con los valores de densidad de imagen correspondientes antes de la acción de WM.

30

$$\% \text{ De cambio de la D.O.} = \left(\frac{\text{Densidad de imagen después del plastificante}}{\text{Densidad de imagen antes del plastificante}} - 1 \right) * 100 \quad \text{(II)}$$

35

(5) La cuantificación de componentes de línea (formadores de color y reveladores de color) tiene lugar después de la separación por HPLC con un aparato HPLC Agilent de la serie 1200 con un detector DAD.

Preparación de muestra: Se perforan 2 áreas circulares de la muestra de papel con un punzón y se pesan. Las muestras de papel se extraen con 3 ml de acetonitrilo (calidad HPLC) en un baño ultrasónico durante 30 minutos y el extracto se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE (0,45 mm).

40

Separación por HPLC de los ingredientes: El extracto anterior se aplicó a la columna de separación (Zorbax Eclipse XDB-C18) usando un muestreador automático y se eluyó con el agente de flujo acetonitrilo: THF: H2O (450: 89: 200 partes en peso) con un gradiente de acetonitrilo. La evaluación cuantitativa de los cromatogramas se lleva a cabo comparando el área de los picos de muestra asignados durante tres veces con una línea de calibración determinada utilizando el patrón de referencia. El error de medición en la cuantificación por HPLC asciende al 62 %.

45

La Tabla 4 resume la evaluación de los papeles de manera correspondiente a la formulación 1 (Tabla 1), serie de molienda 1, Tabla 5 la evaluación de los papeles de manera correspondiente a la formulación 1 (Tabla 1), serie de molienda 2, y Tabla 6 la evaluación de los papeles de manera correspondiente a la formulación 2a o 2b (Tabla 3), serie de molienda 2.

50

Las densidades de imagen máximas alcanzadas (D.O. máx.) de los papeles nuevos se comparan con los valores correspondientes después de imprimir los papeles almacenados en dos condiciones climáticas:

55

- Clima 1: Almacenamiento de los papeles no impresos durante 4 semanas a 40 °C y 85 % de H.R.
- Clima 2: Almacenamiento de los papeles no impresos durante 4 semanas a 60 °C y 50 % de H.R.

Para papeles seleccionados, también se realizó la determinación cuantitativa del revelador de color en los papeles frescos y almacenados y, como control, la determinación correspondiente del formador de color como componente de línea, que, de acuerdo con la invención, no experimenta prácticamente ningún cambio a lo largo del tiempo de almacenamiento.

60

Los valores de la prueba de plastificante (prueba WM) cuantifican la durabilidad de la imagen impresa bajo la influencia

de adipato de dioctilo (representativo de los agentes hidrófobos) por medio del % de cambio del rendimiento máximo de escritura (D.O. máx.) durante la prueba.

Cambios en la D.O. < 10% son tolerables y no perjudican la aptitud de aplicación de los papeles.

5

Tabla 4

Parámetros de prueba	AI-1 *	AII-1	AIII-1	BI-1	BII-1	BIII-1	CI-1	CII-1	CIII-1	DI-1	DII-1	DIII-1
nuevo	82,2	85,2	83,5	86,2	85,7	87,4	86,4	86,1	87,4	86,2	85,5	81,6
Blancura de papel (%)												
4 semanas (clima 1)	83,4	84,8	85,0	86,6	86,6	86,5	86,1	86,2	85,1	86,0	83,6	66,4
% de cambio	1	0	2	0	1	-1	0	0	-3	-23	-26	-19
nuevo	1,20	1,13	1,18	1,28	1,18	1,31	1,27	1,24	1,30	1,27	1,24	1,28
D.O. máx.												
4 semanas (clima 1)	0,68	0,74	0,51	0,48	0,57	0,40	1,29	1,25	1,30	0,89	0,87	0,91
% de cambio	-43	-35	-57	-63	-52	-69	+2	+1	0	-30	-30	-29
4 semanas (clima 2)	0,63	0,90	0,65	0,30	0,52	0,28	1,16	1,23	1,20	0,74	0,80	0,90
% de cambio	-48	-20	-45	-77	-56	-79	-9	-1	-8	-42	-35	-30
nuevo	-	-	548	-	-	507	-	-	568	-	-	647
FE (mg/m ²)												
4 semanas (clima 1)	-	-	303	-	-	382	-	-	563	-	-	590
% de cambio	-	-	-45	-	-	-25	-	-	-1	-	-	-9
4 semanas (clima 2)	-	-	475	-	-	242	-	-	550	-	-	436
% de cambio	-	-	-13	-	-	-52	-	-	-3	-	-	-33
nuevo	-	-	294	-	-	296	-	-	284	-	-	292
FBB (mg/m ²)												
4 semanas (clima 1)	-	-	288	-	-	293	-	-	287	-	-	294
% de cambio	-	-	-2	-	-	-1	-	-	1	-	-	1
4 semanas (clima 2)	-	-	292	-	-	294	-	-	281	-	-	277
% de cambio	-	-	-1	-	-	-1	-	-	-1	-	-	-5
nuevo	1,18	1,05	1,17	1,26	1,12	1,33	1,25	1,25	1,30	1,27	1,24	1,26
Prueba de WM												
Prueba de 16 h	1,15	1,09	1,13	1,11	1,02	1,20	1,17	1,17	1,24	1,24	1,21	1,19
% de cambio	-3	4	-3	-12	-9	-10	-6	-6	-5	-2	-2	-6

FE: revelador de color, FBB: formador de color

*AI-1 = formulación AI (Tabla 1), Serie de molienda 1 (tabla 3)

Tabla 5

Parámetros de prueba	Mod.	AI-2	AII-2	AIII-2	BI-2	BII-2	BIII-2	CI-2	CII-2	CIII-2	DI-2	DII-2	DIII-2
Blancura de papel (%)	nuevo	85,7	85,7	83,8	85,7	85,4	87,0	86,7	86,4	87,3	86,1	85,4	87,0
	4 semanas (clima 1)	85,2	85,5	85,0	86,3	86,1	85,9	86,5	86,4	85,1	64,9	67,4	70,9
	% de cambio	-1	0	1	1	1	-1	0	0	-3	-25	-21	-19
D.O. máx.	nuevo	1,17	1,09	1,18	1,29	1,22	1,29	1,30	1,26	1,29	1,25	1,21	1,28
	4 semanas (clima 1)	0,86	0,81	0,51	0,47	0,65	0,50	1,32	1,26	1,28	0,93	0,82	0,91
	% de cambio	-26	-26	-57	-64	-47	-61	+2	0	-1	-26	-32	-29
	4 semanas (clima 2)	0,67	0,96	0,65	0,31	0,65	0,31	1,17	1,24	1,20	0,88	0,76	0,55
FE (mg/m ²)	% de cambio	-43	-12	-45	-76	-47	-76	-10	-2	-7	-30	-37	-57
	nuevo	-	-	478	-	-	455	-	-	607	-	-	653
	4 semanas (clima 1)	-	-	357	-	-	300	-	-	577	-	-	687
	% de cambio	-	-	-25	-	-	-34	-	-	-5	-	-	-10
	4 semanas (clima 2)	-	-	442	-	-	222	-	-	562	-	-	438
	% de cambio	-	-	-8	-	-	-51	-	-	-7	-	-	-33
	nuevo	-	-	277	-	-	291	-	-	288	-	-	293
	4 semanas (clima 1)	-	-	300	-	-	280	-	-	284	-	-	291
	% de cambio	-	-	+8	-	-	-4	-	-	-1	-	-	-1
	4 semanas (clima 2)	-	-	280	-	-	283	-	-	266	-	-	278
FBB (mg/m ²)	% de cambio	-	-	+1	-	-	-3	-	-	-8	-	-	-5
	nuevo	1,16	1,08	1,11	1,27	1,17	1,27	1,30	1,25	1,30	1,26	1,23	1,29
	4 semanas (clima 1)	1,13	1,10	1,10	1,09	1,09	1,13	1,23	1,19	1,25	1,26	1,22	1,24
	% de cambio	-3	2	-1	-14	-7	-11	-5	-5	-4	0	-1	-4
	nuevo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4 semanas (clima 1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	% de cambio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4 semanas (clima 2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	% de cambio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4 semanas (clima 2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prueba de WM	nuevo	1,13	1,10	1,10	1,09	1,09	1,13	1,23	1,19	1,25	1,26	1,22	1,24
	% de cambio	-3	2	-1	-14	-7	-11	-5	-5	-4	0	-1	-4
FE: revelador de color, FBB: formador de color													

Tabla 6

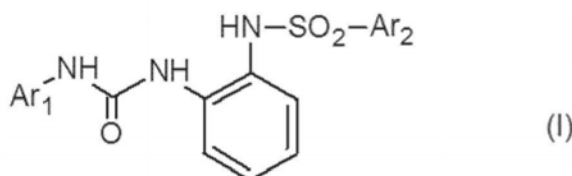
Parámetros de prueba	Patrón	EI-a	EI-b	EII-a	EII-b	EIII-a	EIII-b	FI-a	FI-b	FII-a	FII-b	FIII-a	FIII-b
D.O. máx.	nuevo	1,24	1,24	1,25	1,30	1,32	1,25	1,33	1,26	1,26	1,30	1,29	1,29
	4 semanas (clima 2)	0,81	0,86	0,78	1,03	0,77	0,92	1,16	1,14	1,15	1,21	1,23	1,22
FE (mg/m ²)	% de cambio	-35	-31	-38	-21	-42	-26	-8	-5	-9	-7	-5	-5
	nuevo	536	546	556	685	596	584	672	680	621	613	599	615
FBB (mg/m ²)	4 semanas (clima 2)	398	430	403	546	380	376	685	666	608	605	583	605
	% de cambio	-26	-21	-28	-20	-36	-36	2	-2	-2	-1	-3	-2
FE: revelador de color, FBB: formador de color	nuevo	300	299	328	318	328	313	324	326	296	309	303	302
	4 semanas (clima 2)	295	298	310	319	313	296	328	316	290	307	297	296
FE: revelador de color, FBB: formador de color	% de cambio	-2	0	-5	0	-5	-5	1	-3	-2	-1	-2	-2

El material de registro sensible al calor de la presente invención muestra en particular las siguientes propiedades ventajosas:

- 5 (1) El material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención muestra prácticamente el mismo rendimiento de escritura antes y después de cuatro semanas de almacenamiento en estado no impreso en dos condiciones de almacenamiento diferentes. La caída de la densidad de impresión máxima es para todos los papeles con el revelador de color de acuerdo con la invención \leq el 10 % de la densidad de impresión de los papeles nuevos (CI-1, CII-1, CIII-1, CI-2, CII-2, CIII-2, FI-1, FI-2, FII-1, FII-2, FIII-1, FIII-2). Por el contrario, los materiales de comparación AI-1, AII-1, AIII-1, BI-1, BII-1, BII 1-1, DI-1, DII-1, DIII-1, EI-1, EI-2, EII-1, EII-2, EIII-1-1, EIII-2
- 10 muestran pérdidas claras de rendimiento de escritura.
- (2) La disminución en la concentración de revelador de color en la capa de formación de color sensible al calor es mínima para el revelador de color de acuerdo con la invención (\leq 7%) y apenas afecta el rendimiento de escritura. Por el contrario, el uso de reveladores no fenólicos conocidos conduce a pérdidas significativas en la cantidad de revelador de color en el papel y a un rendimiento de escritura inaceptablemente bajo después del almacenamiento.
- 15 (3) La imagen registrada de los papeles sensibles al calor de acuerdo con la invención con el revelador de color de acuerdo con la invención presenta una densidad de impresión máx., que de ninguna manera es inferior a los reveladores de las muestras de comparación (nuevos valores máximos de D.O. de las Tablas 4, 5, 6), es estable y apenas se desvanece después de la exposición al plastificante, comparable al rendimiento de los reveladores comparativos no fenólicos conocidos (prueba WM de línea, Tablas 4 y 5)
- 20 (4) Con agentes antienviejecimiento típicos, no puede mejorarse la estabilidad en almacenamiento de los papeles o solo se puede mejorar de manera insuficiente (serie E-a frente a E-b, Tabla 6).
- 25 (5) La blancura superficial de los papeles de registro de acuerdo con la invención es estable y muestra, después de los ensayos de almacenamiento, valores comparativamente buenos con respecto a los mejores papeles de comparación y valores considerablemente mejores que los basados en el revelador desaparecido en la práctica Pergafast 201® (serie D, Tablas 4 y 5).
- 30 (6) Con el procedimiento de producción de acuerdo con la invención puede producirse un material de registro sensible al calor de alta calidad en todas las cuestiones importantes relacionadas con la aplicación en condiciones económicamente ventajosas.

REIVINDICACIONES

1. Material de registro sensible al calor, que comprende un sustrato de soporte así como al menos un formador de color, al menos un revelador de color libre de fenol y al menos una capa de formación de color sensible al calor que contiene un agente de sensibilización, caracterizado por que el al menos un revelador de color es un compuesto de fórmula (I),



10 en la que Ar₁ y Ar₂ son un resto fenilo y/o un resto fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, en donde el al menos un agente de sensibilización es 1,2-difenoxietano y en donde la capa de formación de color seca, sensible al calor se somete a una medida de suavizado de tal manera que presenta una suavidad Bekk de 300 a 700 s, medida según la norma DIN 53107.

15 2. Material de registro sensible al calor según la reivindicación 1, caracterizado por que Ar₁ y Ar₂ son en cada caso un resto fenilo.

3. Material de registro sensible al calor según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el sustrato de soporte es papel, papel sintético y/o una lámina de plástico.

20 4. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el al menos un formador de color es un colorante de tipo trifenilmetano, de tipo fluorano, de tipo azaftalida y/o de tipo fluoreno, preferentemente de tipo fluorano.

25 5. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el colorante de tipo fluorano se selecciona del grupo que consiste en

- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-p-toluidinamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 30 3-dietilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino) fluorano,
 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-dietilamina-7-(m-trifluorometilanilino) fluorano,
 3-N-n-dibutilamina-6-metil-7-anilino fluorano,
 35 3-dietilamino-6-metil-7-(m-metil-anilino) fluorano,
 3-N-n-dibutilamina-7-(o-cloroanilino) fluorano,
 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamina)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-metil-N-propilamina)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-etoxipropilamina)-6-metil-7-anilino fluorano,
 40 3-(N-etil-N-isobutilamina)-6-metil-7-anilino fluorano y/o
 3-dipentilamina-6-metil-7-anilino fluorano.

6. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, además del compuesto de fórmula (I), uno o varios reveladores de color no fenólicos adicionales, preferentemente seleccionados del grupo de las sulfonilureas, de manera especialmente preferente N'-(p-toluenosulfonil)-N'-fenil-urea, N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea, y/o 4,4'-bis-(p-tolilsulfonilureido)-difenilmetano.

7. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que están presentes de 0,5 a 10 partes en peso, preferentemente de 1,5 a 4 partes en peso, del compuesto de fórmula (I), con respecto al formador de color.

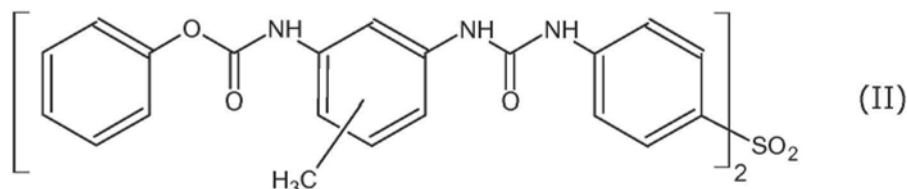
8. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de la fórmula (I) está presente en una cantidad del 3 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, con respecto al contenido de sólidos total de la capa sensible al calor.

55 9. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa de formación de color sensible al calor contiene estabilizadores, aglutinantes, desmoldeantes, pigmentos y/o blanqueantes.

60 10. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que

el peso de aplicación por unidad de superficie de la capa seca sensible al calor asciende a de 1 a 10 g/m², preferentemente de 3 y 6 g/m².

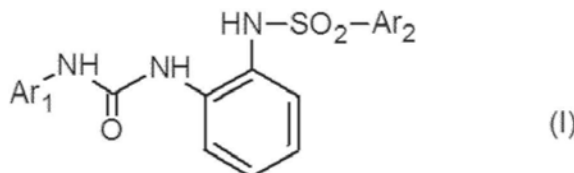
- 5 11. Material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa de formación de color sensible al calor contiene un compuesto de urea-uretano de fórmula general (II)



- 10 12. Procedimiento para la producción de un material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que sobre un sustrato de soporte se aplica una suspensión acuosa que contiene los materiales de partida de la capa de formación de color sensible al calor y se seca, en donde de suspensión de aplicación acuosa presenta un contenido de sólidos del 20 al 75 % en peso, preferentemente del 30 al 50 % en peso, y con el procedimiento de recubrimiento Curtain-Coating (recubrimiento de cortina) a una velocidad de funcionamiento de la instalación de estucado de al menos 400 m/min, preferentemente de al menos 1000 m/min, de manera muy especialmente preferente de al menos 1500 m/min, se aplica y se seca y la capa de formación de color sensible al calor seca se somete a una medida de suavizado de tal manera que presenta una suavidad Bekk de 300 a 700 s, medida según la norma DIN 53107.

- 20 13. Material de registro sensible al calor, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 12.

14. Uso del compuesto según la fórmula (I)



- 25 en la que Ar₁ y Ar₂ son un resto fenilo y/o un resto fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄, preferentemente en cada caso un resto fenilo, como revelador de color no fenólico en un material de registro sensible al calor, que comprende un sustrato de soporte así como al menos un formador de color, al menos un revelador de color libre de fenol y al menos una capa de formación de color sensible al calor que contiene un agente de sensibilización, en donde el al menos un agente de sensibilización es 1,2-difenoxietano y en donde la capa de formación de color seca, sensible al calor se somete a una medida de suavizado de tal manera que presenta una suavidad Bekk de 300 a 700 s, medida según la norma DIN 53107.

- 35 15. Uso según la reivindicación 14 para mejorar la estabilidad en almacenamiento, en particular la estabilidad en almacenamiento a altas temperaturas y alta humedad ambiental.