



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 321 399**

(51) Int. Cl.:
B41M 5/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04027595 .0**

(96) Fecha de presentación : **19.11.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1543984**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

(54) Título: **Material de registro termosensible para la impresión por las dos caras.**

(30) Prioridad: **18.12.2003 DE 103 59 978**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.06.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.06.2009

(73) Titular/es: **Mitsubishi HiTec Paper Flensburg GmbH**
Husumer Strasse 12
24941 Flensburg, DE

(72) Inventor/es: **Lerius, Karsten;**
Schreiber, Annette;
Hiller, Volker;
Stork, Gerhard;
Masuda, Takao;
Neukirch, Matthias y
Wagner, Wolfgang

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 para la impresión por las dos caras.

5 El presente invento se refiere a materiales de registro termosensibles con un sustrato en forma de banda continua, sobre cuya primera cara están aplicadas una capa de registro termosensible y una capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible. La capa de registro contiene, junto a un pigmento y un agente aglutinante, por lo menos un compuesto precursor de un colorante y por lo menos un aceptor de color como componentes que, bajo la acción de calor, reaccionan entre sí formando un color. Sobre la cara del sustrato, que está situada enfrente de la cara del sustrato con la capa de registro, el sustrato en forma de banda continua lleva un revestimiento de la cara trasera.

En igual medida, el invento se refiere a la utilización del propuesto material de registro termosensible para la impresión con un procedimiento de impresión analógica.

15 A partir del documento de patente alemana DE-C-38.36.660 se conoce un material de registro termosensible con un sustrato y una capa de registro aplicada por la cara delantera sobre el sustrato, que está cubierta eventualmente por una capa protectora. Por la cara trasera, el sustrato lleva un revestimiento a base de macropolímeros solubles en agua, tales como almidones, gelatinas, materiales hidrolizados de copolímeros de estireno y anhídrido de ácido maleico o un poli(alcohol vinílico), así como a base de polímeros insolubles en agua, tales como latexes. Los polímeros se utilizan en este caso por sí solos o como una mezcla. Con el conocido revestimiento de la cara trasera se debe de impedir que, en el caso de la utilización del conocido material de registro como una etiqueta, desde la cara trasera puedan penetrar en la capa de registro en particular unos agentes plastificantes, que están presentes sobre una hoja que se ha de proveer de la etiqueta, y que den lugar así a un debilitamiento o respectivamente a un borrado de una posible imagen escrita. A modo de ejemplo, la capa de registro del conocido material de registro termosensible contiene una muy alta proporción de carbonato de calcio como pigmento, así como una proporción de un agente aglutinante a base de un poli(alcohol vinílico) y una metil-celulosa, que resulta muy pequeña en relación con la proporción del pigmento.

El documento de solicitud de patente alemana DE-A-37.20.171 espera conseguir un efecto protector comparable para la capa de barrera aplicada sobre la cara trasera de un material de registro termosensible propuesto, que tiene una composición coloreada de colorantes fluorescentes en su capa de registro. La capa de barrera comprende unos materiales poliméricos esencialmente solubles en agua, tales como un poli(alcohol vinílico), diferentes éteres de celulosas, almidones, gelatinas, caseína, y una poli(vinil-pirrolidona), así como unas resinas dispersadas en agua, tales como, por ejemplo, emulsiones de poli(estirenos). La función de la capa de barrera consiste en la protección frente a unos materiales, tales como aceites y agentes plastificantes, de los que se sabe que ellos pueden conducir a una descoloración y/o a una eliminación del color de las imágenes reveladas en la capa de registro.

Es objeto del documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2003/0073576 A1 un material de registro termosensible, transparente a la luz, destinado a finalidades médicas, cuya capa de registro está revestida con una capa protectora. Esta capa protectora debe de servir para el mejoramiento de la estabilidad del conocido material de registro frente a agentes químicos, agua y luz, y se compone de manera preferida completamente de una resina, para la que en la enumeración nominal apenas existen límites; entre otros, también se enumera un diisocianato como posible material. Para el mejoramiento de la dureza se incluyen en la resina de la capa protectora también unos pigmentos, para los cuales aparecen como adecuados todos los pigmentos inorgánicos conocidos. Si el conocido material de registro se debe de proveer de un revestimiento de la cara trasera, los componentes de la capa protectora son considerados también como adecuados para el revestimiento de la cara trasera, sin que existan para ello variantes ilustrativas de realización.

Como componente esencial para el invento, este documento divulga un agente revelador del color sobre la base de ácido salicílico. La proporción del agente aglutinante en la capa de registro no está limitada; se consideran como adecuadas unas proporciones de hasta 65% en peso. Acerca de la proporción de pigmentos en la capa de registro no se proporciona ningún dato. No se divulgan propiedades de las superficies ni otras posibilidades de utilización del material de registro propuesto de esta manera.

El documento de solicitud de patente europea EP 0.664.224 A2 del tipo del prefacio tiene finalmente como objetivo poner a disposición del público un papel de registro termosensible con una alta transparencia, que debe de ser capaz de generar unos registros con una alta densidad cromática, que son adecuados como modelos para procedimientos de copia por diazotipia. Para esta finalidad, un sustrato se provee, por una cara o por ambas caras, de un revestimiento de una resina, por la cara delantera sobre el sustrato revestido con una resina, se aplica una capa de registro termosensible cubierta eventualmente con una capa protectora. El papel de registro conocido de esta manera, tiene la desventaja de no ser adecuado por la cara trasera para la impresión por el procedimiento de impresión offset y por flexografía, ni de estar estructurado por la cara delantera para esta finalidad.

Con el documento DE 199.58.095 A1 se conoce un material de registro, que no es del tipo del prefacio, el cual tiene por la cara delantera una capa de registro termosensible, y por la cara trasera un revestimiento pigmentario adecuado para el registro por impresión por chorros de tinta. El material de registro, que es en esta modalidad absolutamente avanzado y orientado al futuro, menciona unos compuestos de isocianatos, que encuentran utilización, no obstante, como una sustancia reveladora del color en la capa de registro termosensible. Por el contrario, no se puede deducir de este documento ninguna idoneidad especial del material de registro conocido de este modo para la impresión en máquinas para la impresión offset y por flexografía con funcionamiento rápido.

ES 2 321 399 T3

De un modo similar al del documento DE 199.58.0965 A1 antes mencionado, el documento EP 1.040.933 A1 propone un material de registro, que tampoco es del tipo del prefacio, el cual contiene por la cara delantera una capa de registro termosensible, y por la cara trasera una capa pigmentada adecuada para el registro por impresión por chorros de tinta. A partir de este documento no se pueden deducir ni la utilización de compuestos de diisocianato en el revestimiento de la cara trasera ni una idoneidad especial del material de registro conocido de este modo para la impresión en máquinas para la impresión offset y por flexografía con funcionamiento rápido.

La deseada impresión por la cara trasera de un material de registro termosensible en el procedimiento de impresión offset y por flexografía, es el fundamento de la misión planteada en el documento de solicitud de patente internacional WO 99/14055 A1, que busca un revestimiento de la cara trasera, que presente un buen efecto de barrera frente a las sustancias que se utilizan en la impresión offset y por flexografía, en particular frente a disolventes orgánicos, así como frente a agentes plastificantes, aceites y grasas. Para solucionar el problema planteado por esa misión, el revestimiento de la cara trasera del conocido material de registro tiene una mezcla, que contiene un almidón, un copolímero de acrilato que no abarca componentes de estireno ni de acetato de vinilo, con una temperatura de formación de películas menor que 5°C, y de manera preferida menor que 2°C, así como un catalizador alcalino, tal como, por ejemplo, carbonato de calcio.

Precisamente a partir del documento del que se da cuenta en último lugar, es conocido, por lo tanto, aprovechar la cara trasera de los materiales de registro termosensibles como soporte para impresiones offset. Los materiales de registro conocidos a partir del estado de la técnica se han acreditado absolutamente, en lo que se refiere al efecto de barrera frente a los agentes químicos que pasan a emplearse en este caso. Si, por el contrario, se desean unos revestimientos de la caras traseras, pigmentados, de alta calidad, por ejemplo para la representación por toda la superficie de impresiones multicolores, entonces se deberían observar en algunos casos dificultades en el proceso de impresión propiamente dicho, con sus requisitos planteados para la superficie que se debe de imprimir, puesto que unas deposiciones sobre la mantilla de caucho dificultan una impresión sin perturbaciones y por consiguiente eficaz.

Por consiguiente, a partir del estado actual de la técnica se conocen fundamentalmente unos materiales de registro termosensibles, que se pueden imprimir por medio de diferentes técnicas de impresión. En el caso de los materiales de registro conocidos es desventajoso, sin embargo, el hecho de que éstos no presentan frecuentemente la necesaria resistencia frente a la desestratificación, a fin de resistirse a las elevadas fuerzas de adhesión, que aparecen en el caso de la retirada abrupta de la mantilla de caucho desde la superficie que se debe de imprimir, y que se presentan en las máquinas modernas de impresión con funcionamiento rápido en el procedimiento de impresión offset. Condicionado por unas aplicaciones siempre nuevas, existe crecientemente también una necesidad de materiales de registro termosensibles, que se puedan imprimir sin problemas por ejemplo, por el procedimiento de impresión offset, tanto por la cara delantera como también por la cara trasera, y con unas altas velocidades de la máquina impresora. Así, por ejemplo, se hacen posibles unos billetes de entrada, que se han de producir más rentablemente, ya que pueden ser impresos de una manera más rápida, los cuales contienen por la cara delantera, junto a las imágenes impresas inducidas por calor con unos parámetros de entrada individuales, también unas informaciones generales impresas referentes a la entrada, mientras que por la cara trasera están impresas unas informaciones generales, tales como, por ejemplo, publicidad.

El invento que se ha de editar ve, por consiguiente, un primer aspecto de la misión en el hecho de poner a disposición un material de registro con una capa de registro termosensible, que se ha aplicado sobre la cara delantera, el cual dispone por la cara delantera de una alta estabilidad frente a las sustancias empleadas en la impresión offset y por flexografía, y en particular frente a disolventes orgánicos, agentes plastificantes, eventualmente fotoiniciadores en el caso de la impresión con tintas de impresión reticulables por UV (rayos ultravioleta), y aceites y grasas, y que al mismo tiempo se pueda imprimir bien con unas altas velocidades y sin problemas en el procedimiento de impresión offset y por flexografía.

Un segundo aspecto de la misión tiene como objetivo proporcionar un material de registro con una capa de registro termosensible, aplicada sobre la cara delantera, el cual, junto a las propiedades de la cara delantera arriba expuestas, al mismo tiempo disponga en su cara trasera de un alto efecto de barrera frente a las sustancias utilizadas en la impresión offset y por flexografía, y en particular frente a disolventes orgánicos, agentes plastificantes, aceites y grasas, y que se pueda imprimir bien sin problemas y con altas velocidades por la cara trasera al igual que por la cara delantera en el procedimiento de impresión offset y por flexografía.

Tras intensas reflexiones, los autores del invento reconocieron que el problema planteado por esta misión se puede resolver por medio de un material de registro termosensible con un sustrato en forma de banda continua,

- llevando el sustrato en forma de banda continua sobre su primera cara una capa de registro termosensible con
 - (i) por lo menos un compuesto precursor de un colorante y por lo menos un aceptor de color, como componentes que reaccionan entre sí bajo la acción de calor formando un color,
 - (ii) por lo menos un pigmento y
 - (iii) por lo menos un agente aglutinante

- así como una capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible,
- estando situada la proporción de los componentes, que reaccionan entre sí bajo la acción de calor y formando un color, en la capa de registro termosensible, en el intervalo de 35 a 58% en peso (calculado sobre la sustancia seca, en alemán “atro”), y
- estando situada la relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en la capa de registro termosensible, en el intervalo de 0,5:1 hasta 1,5:1,

caracterizado porque

- el sustrato en forma de banda continua lleva sobre su segunda cara, que está opuesta a la primera cara, un revestimiento de la cara trasera, pigmentado, que es adecuado para la impresión por el procedimiento de impresión offset y por flexografía, y
- el revestimiento de la cara trasera contiene por lo menos una sustancia, que actúa como agente reticulante, con un componente eficaz, escogido entre la lista que comprende un diisocianato y un hexametileno-diisocianato.

En este contexto, los datos que antes se dan acerca de los % en peso de los componentes que reaccionan entre sí formando un color en la capa de registro termosensible, se refieren al contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca) de la capa de registro termosensible. Igualmente, los datos que se dan acerca de la relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca), se refieren en cada caso al contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca) de la capa de registro termosensible.

El material de registro conforme al invento tiene, junto a las otras características de la reivindicación 1, en particular una proporción especialmente alta de los componentes que forman color, el compuesto precursor de un colorante y el aceptor de color, en la capa de registro termosensible. Por el contrario, la proporción de pigmento en la capa de registro se mantiene deliberadamente a un bajo nivel. Por medio de estas medidas técnicas se pudo realizar en la capa de registro una relación del pigmento al agente aglutinante que es especialmente adecuada y esencial para el invento, en lo que respecta al problema que se ha de resolver. El fundamento de las medidas técnicas tomadas está en el reconocimiento de que unos materiales de registro termosensibles, en el caso de la impresión en máquinas impresoras offset, que funcionan a alta velocidad, bajo la influencia de las fuerzas de adhesión, que actúan fuertemente, se desestratifican, en particular en las capas de registro. Por el contrario, las capas protectoras aplicadas sobre las capas de registro son menos problemáticas, tanto en lo que se refiere a su propia resistencia frente a la desestratificación como también a su adherencia a las capas de registro.

El material de registro conforme al invento tiene un revestimiento de la cara trasera con por lo menos una sustancia, que actúa como agente reticulante, y que contiene un diisocianato como componente eficaz. Se prefiere especialmente el hecho de que como componente eficaz esté previsto un tal agente reticulante sobre la base de hexametileno-diisocianato.

Los autores del invento reconocieron que los problemas de impresión observados en las caras traseras de los materiales de registro conocidos van acompañados de una resistencia frente al agua demasiado pequeña de la superficie que se debe de imprimir. Si durante el proceso de impresión por el procedimiento de impresión offset se llega primeramente a una puesta en contacto de la superficie, que se debe de imprimir, con la mantilla de caucho húmeda, y, a continuación, en particular en el caso de las máquinas impresoras modernas, que funcionan rápidamente, se llega a un abrupto arranque de la mantilla de caucho desde la superficie de impresión, entonces actúan unas elevadísimas fuerzas de adhesión sobre esta superficie de impresión. Las partículas sueltas o incipientemente disueltas del revestimiento de la cara trasera se pueden depositar de esta manera sobre las mantillas de caucho de las herramientas de impresión offset. Después de haber reconocido estas circunstancias - expuestas de una manera simplificada -, se ensayaron diferentes sustancias que actúan como agentes reticulantes, sin que los requisitos mínimos planteados para una tal sustancia, a saber,

- una reticulación eficaz del agente colorante de estucado, que se debe de utilizar para la formación del revestimiento de la cara trasera,
- un aumento pequeño de la viscosidad al incorporar en el agente colorante de estucado y
- un lento desarrollo del efecto reticulante,

pudiesen ser satisfechos por las sustancias conocidas y ensayadas primeramente. Precisamente los dos últimos puntos tienen, en este contexto, una importancia elemental, en lo que se refiere a la manipulabilidad en la realización técnica de producción de un agente colorante de estucado: el agente colorante de estucado se tiene que poder mezclar conjuntamente sin problemas y que poder transportar sin problemas a la herramienta de estucado, tiene que ser elaborable con la herramienta de estucado de una manera uniforme, sin la formación de nidos de incrustaciones ni de

suciedad, y no debe de empezar a endurecerse ya durante la fase de mezcladura y de elaboración. Únicamente el diisocianato y el hexametileno-diisocianato, que se reivindican dentro del marco de una forma de realización preferida del invento, pudieron convencer como componentes eficaces y pudieron contribuir a poner a disposición un revestimiento de la cara trasera para materiales de registro termosensibles, que cumpla el pleno catálogo de requisitos.

Junto a los tres requisitos mínimos enumerados más arriba, que son planteados para una sustancia que actúa como agente reticulante, fue importante para los autores del invento, también con vista a la necesidad de garantizar una flexibilidad lo más grande que sea posible en el proceso de producción de materiales de registro termosensibles, que esta sustancia ayude a formar un agente colorante de estucado para el revestimiento de la cara trasera, que sea estable durante un período de tiempo comparativamente largo, lo que significa que ella no sea infestada por bacterias y/o se espese en un grado excesivo. El material de registro conforme al invento, con un diisocianato o respectivamente hexametileno-diisocianato como sustancias que actúan como agentes reticulantes, tiene un revestimiento de la cara trasera a base de un agente colorante de estucado, que es estable en almacenamiento antes de su aplicación durante un período de tiempo de 3 días en el caso de una agitación moderada, y que en este contexto no comienza a endurecerse.

Una forma de realización preferida del material de registro propuesto prevé una proporción de los componentes, que reaccionan entre sí formando un color bajo la acción de calor, en la capa de registro termosensible, que está situada en el intervalo de 36,5 a 48% en peso (calculado sobre la sustancia seca) y en particular de 37,5 a 42% en peso (calculado sobre la sustancia seca). En este caso, los datos que se dan más arriba acerca de los % en peso de los componentes que reaccionan entre sí formando un color en la capa de registro termosensible, se refieren de nuevo al contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca) de la capa de registro termosensible.

Además, se prefiere que la relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en la capa de registro termosensible, esté situada en un intervalo de 0,65:1 hasta 1,45:1. También en este caso, los datos que se dan acerca de la relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) se refieren en cada caso al contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca) de la capa de registro termosensible. Junto a esto, se considera como preferida una relación de los componentes que forman color en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en la capa de registro termosensible, que está situada en el intervalo de 1,5:1 hasta 12:1, y en especial en el intervalo comprendido entre 1,85:1 y 4:1. También en este caso, los datos que se dan acerca de la relación de los componentes que forman color en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca), se refieren en cada caso al contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca) de la capa de registro termosensible.

Como pigmentos adecuados en la capa de registro termosensible se consideran los que constituyen un buen compromiso entre la blancura, el comportamiento de absorción de aceites y la rentabilidad. Como unos ejemplos preferidos en este sentido para pigmentos, en particular inorgánicos, que absorben aceites, se han de señalar: un caolín tanto natural como calcinado, un (di)óxido de silicio, una bentonita, carbonato de calcio, un óxido de aluminio, así como un hidróxido de aluminio, y en este contexto en particular boehmita, pudiendo emplearse los pigmentos por sí solos así como también en combinación unos con otros. Como el pigmento especialmente preferido con las propiedades más armonizadas en el sentido de este invento se considera, en este caso, el carbonato de calcio.

De acuerdo con el presente invento, como agentes aglutinantes en la capa de registro termosensible se pueden emplear almidones, derivados de celulosas, tales como un CMC y dispersiones de materiales sintéticos sobre la base de un acrilato, butadieno y estireno, un poli(acetato de vinilo), así como, de manera especialmente preferida, un poli(alcohol vinílico), por sí solos o en mezclas unos con otros. Entre los poli(alcoholes vinílicos) se consideran como adecuados unos poli(alcoholes vinílicos) parcialmente o, todavía mejor, totalmente saponificados, así como copolímeros de etileno y alcohol vinílico.

Debido a la alta proporción de los componentes, que reaccionan entre sí formando un color bajo la acción de calor, en la capa de registro termosensible, ésta se puede aplicar con un espesor de aplicación relativamente pequeño, a saber con una masa referida al área de superficie situada preferiblemente en el intervalo de 1,9 a 3,5 g/m², en particular con una masa referida al área de superficie $\leq 3,3$ g/m², realizándose que los datos, que aquí se dan en la memoria descriptiva así como también en las reivindicaciones, acerca de las masas referidas al área de superficie de la capa de registro, se refieren en cada caso al peso calculado sobre la sustancia seca ("atro"), lo que significa a unas partes en peso absolutamente secas. Para la aplicación se utilizan de manera preferida unos dispositivos revestidores de cortina o unas herramientas de aplicación igualadoras del tipo de rascadoras de cuchillas y rodantes. Así, se establece una capa de registro lisa, que no puede conducir a ningún tipo de perturbaciones al hacer pasar la cabeza térmica durante el proceso de impresión térmica. Correspondientemente a una forma de realización preferida, el agente colorante de estucado, utilizado para la formación de la capa de registro termosensible, es acuoso. La desecación subsiguiente del agente colorante de estucado se puede realizar mediante irradiación con rayos infrarrojos. Se han acreditado exactamente igual los aparatos secadores en suspensión en aire caliente y los aparatos secadores por contacto, tales como, por ejemplo, cilindros desecadores. En este contexto, se pueden combinar unas con otras las diferentes posibilidades de desecación de un modo arbitrario y en un orden de sucesión arbitrario.

La formación de una capa protectora, eventualmente estructurada también en múltiples estratos, que cubre a la capa de registro termosensible, permite que aumente forzosamente la distancia entre la capa de registro termosen-

sible y la cabeza térmica que produce la imagen impresa, de una impresora térmica. Al hacerse mayor la distancia entre la capa de registro y la cabeza térmica, la resolución se vuelve forzosamente peor, comportándose la resolución aproximadamente de una manera inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre la capa de registro y la cabeza térmica. Con estos antecedentes, le corresponde una importancia especial a una capa de registro termosensible, que contrarresta eficazmente este efecto físico, al garantizar ella una resolución optimizada así como una dinámica especialmente buena de impresión, lo que significa una rápida respuesta también ya a una pequeña acción de calor. Fundamentalmente, la capa de registro termosensible puede contener todos los conocidos compuestos precursores de colorantes así como los aceptores de color, que son adecuados en cada caso individual, en particular aceptores de color orgánicos. Sin estar limitado a los compuestos precursores de colorantes que se mencionan en lo sucesivo, los siguientes compuestos precursores de colorantes se han acreditado en un grado especial, y por este motivo, ellos se consideran como especialmente preferidos, empleados tanto por sí solos como en combinación con otros compuestos precursores de colorantes, que también se mencionan aquí:

- 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino-fluorano
- 6'-(dibutilamino)-3'-metil-2'-(fenilamino)-espiro[isobenzofurano-1(3H),9'-(9H)xanten]-3-ona así como
- 3,3-bis-(p-dimetil-aminofenil)-6-dimetilamino-ftalida así como otros compuestos de fluorano, tales como
- 2-anilino-6-(dibutilamino)-3-metil-fluorano
- 3-(etil-isoamilamino)-6-metil-7-anilino-fluorano.

Para los compuestos precursores de colorantes se recomienda un tamaño medio de partículas situado en un intervalo de desde mayor que $0,3 \mu\text{m}$ hasta como máximo $1 \mu\text{m}$, en particular de $0,45 \mu\text{m}$ hasta $0,9 \mu\text{m}$. Los límites son preestablecidos, hacia valores superiores, por una sensibilidad demasiado pequeña y, hacia valores inferiores, por una tendencia al agrisamiento por lo demás demasiado fuerte del material de registro termosensible.

Los siguientes aceptores de color, empleados por sí solos o en combinación con otros aceptores de color, que eventualmente también se han mencionado aquí, se consideran como especialmente preferidos:

- 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propanos,
- 4-[(4-(1-metiletoxi)fenil)sulfonyl]fenoles,
- 4,4'-dihidroxi-difenil-sulfonas,
- N-(p-toluenosulfonyl)-N'-(3-p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-ureas,
- 2,4'-dihidroxi-difenil-sulfonas,
- N-(2-hidroxifenol)-2-[(4-hidroxi-fenil)tio]acetamidas.

Junto a los pigmentos, los agentes aglutinantes así como los compuestos precursores de colorantes y los aceptores de color, de los que ya se trató, como componentes formadores de color, la capa de registro termosensible comprende como componentes adicionales en particular

- agentes aceleradores de la reacción (sensibilizadores), que son capaces de disminuir el punto de fusión de los aceptores de color,
- agentes de deslizamiento, que son ventajosos tanto durante el satinado mediante una herramienta de alisamiento o una calandria durante el proceso de producción del material de registro conforme al invento, así como también en el caso de utilización de éste al hacer pasar frente a él las cabezas térmicas de impresoras térmicas,
- y agentes reticulantes para los agentes aglutinantes.

Los componentes expuestos más arriba pueden estar presentes hasta en 35% en peso (calculado sobre la sustancia seca), referido al contenido total de los materiales sólidos de la capa de registro termosensible. De esta proporción, desde un 25% en peso hasta un 30% en peso (calculado sobre la sustancia seca) corresponden solamente al o a los agente(s) acelerador(es) de la reacción, pero sin estar limitado a ello de ningún modo.

En una forma de realización especialmente preferida, el invento se refiere a un material de registro termosensible irreversible, que puede formar en la capa de registro, bajo la acción de calor, una imagen cromática o respectivamente escrita permanente.

El material de registro conforme al invento tiene una capa protectora que cubre a la capa de registro termosensible, la cual cubre a esta última preferiblemente de una manera total. La capa protectora cumple en este caso una misión,

como la que tiene que ser cumplida también parcialmente por el revestimiento de la cara trasera, a saber, por una parte, la protección de la capa de registro, que está situada debajo de ella, frente a influencias del medio ambiente, tales como las de aceites, grasas, agua y agentes plastificantes, y por otra parte, el mejoramiento de la imprimibilidad, en particular en la impresión offset y por flexografía. A este fin, ella contiene de manera preferida unos pigmentos que absorben la tinta de impresión y está estructurada de una manera especialmente resistente frente a la desestratificación. La propia capa protectora se puede haber aplicado por medio de usuales herramientas de estucado o, de una manera alternativa, se puede haber impreso, siendo preferida una masa referida al área de superficie situada en un intervalo de 0,5 a 4,5 g/m². Desde el punto de vista de técnica de elaboración y en lo que respecta a sus propiedades tecnológicas, son particularmente adecuadas las capas protectoras, que son reticulables y que son reticuladas por medio de una radiación rica en energía. Por el concepto de una radiación rica en energía se han de entender los rayos térmicos, de IR, de UV o ionizantes, tales como rayos de electrones.

Entre la capa de registro y el sustrato del material de registro conforme al invento está situada convenientemente una capa intermedia, que, junto a agentes aglutinantes, contiene pigmentos inorgánicos, que absorben aceites, y eventualmente también pigmentos orgánicos (de cuerpos huecos). Como ejemplos preferidos de los pigmentos inorgánicos, que absorben aceites, se han de citar un caolín tanto natural como calcinado, un (di)óxido de silicio, una bentonita, carbonato de calcio, un óxido de aluminio así como un hidróxido de aluminio y en el presente caso en particular boehmita, pudiendo emplearse los pigmentos por sí solos así como también en combinación unos con otros. Si en la capa intermedia, junto a los pigmentos inorgánicos se integran también unos pigmentos orgánicos, los denominados pigmentos de cuerpos huecos, que tienen aire en su interior, y que constituyen como consecuencia un buen aislante térmico, entonces una tal capa intermedia actúa como reflector de calor, que enfoca el calor emitido por la cabeza térmica, que atraviesa a la capa de registro y anteriormente a las capas protectoras y de impresión, que la cubren, hacia la capa de registro termosensible. Junto a sus propiedades reflectoras de calor, la capa intermedia puede prestar, por lo demás, una contribución positiva a la igualación de la superficie del sustrato, con lo que se puede reducir eventualmente todavía más la cantidad de agente colorante de estucado que se debe de aplicar necesariamente, para la capa de registro termosensible. Por este motivo, para la aplicación de la capa intermedia se recomiendan unas herramientas de estucado igualadoras, tales como, por ejemplo, herramientas de estucado con rodillos, herramientas de estucado rascadoras con cuchillas estucadoras o (rodantes). También, los pigmentos de esta capa intermedia pueden absorber a los componentes cerosos, licuados por acción de calor, de la capa de registro termosensible al realizar la formación de la imagen escrita, y favorecen de esta manera un modo de funcionamiento seguro y rápido del registro inducido térmicamente. Por este motivo, la capa intermedia prevista de manera preferida comprende también por lo menos un pigmento, que absorbe aceites o ceras. La masa referida al área de superficie de la capa intermedia pigmentada se sitúa de manera preferida entre 5 y 20 g/m² y, todavía mejor, entre 7 y 10 g/m² (calculado sobre la sustancia seca).

Si en la capa intermedia se emplean tanto pigmentos inorgánicos que absorben aceites como también pigmentos orgánicos (de cuerpos huecos), la relación cuantitativa entre ambos tipos de pigmentos constituye un compromiso entre los efectos producidos por los dos tipos de pigmentos, que se resuelve de una manera especialmente ventajosa cuando la mezcla de pigmentos se compone en un 15 a 50% en peso, mejor todavía en un 18 a 25% en peso, de un pigmento orgánico, y en un 85 a 50% en peso y, mejor todavía, en un 82 a 75% en peso, de un pigmento inorgánico.

El tamaño de partículas determinado como el valor de D_{50} de los pigmentos orgánicos, que están presentes en la capa intermedia, se sitúa en un intervalo de 0,75 μm hasta menor que 1,5 μm , de manera preferida en un intervalo de 0,8 μm a 1,1 μm . Unos tamaños de partículas situados por debajo de 0,75 μm están vedados debido a las dificultades de una elaboración reológica. Los tamaños de partículas situados por encima de 1,5 μm muestran un comportamiento de granos demasiado gruesos e impiden un preferido efecto igualador de la capa intermedia. Para los pigmentos inorgánicos, el tamaño de partículas es idealmente menor que 2 μm , determinado como valor de D_{50} . Se han acreditado como ventajosos unos pigmentos, en los que se presenta una distribución de tamaños de partículas, de las que de un 34 hasta 40% en peso son menores que 1 μm y de un 57 hasta 63% en peso son menores que 2 μm .

Como pigmentos en el revestimiento de la cara trasera se han acreditado en particular el carbonato de calcio - de manera preferida con un tamaño de partículas situado en un intervalo coloidal de desde 60% < 2 μm hasta 90% < 2 μm - y el carbonato de magnesio. También los siguientes pigmentos pudieron convencer con unos resultados positivos de los ensayos:

- un caolín natural así como calcinado, de manera preferida en el intervalo de tamaños de partículas coloidales de 60% hasta 90% < 2 μm ,
- una arcilla, un ácido silícico, un óxido de silicio, el citado en último lugar con un tamaño medio preferido de partículas situado en el intervalo de 6 a 10 μm ,
- un óxido de aluminio y en este caso en particular boehmita, la citada en último lugar de manera preferida con un tamaño medio de partículas situado en un intervalo de 10 a 100 nm,
- así como en un grado especial un talco con un preferido tamaño medio de partículas situado en el intervalo de 1 a 10 μm .

En numerosos ensayos, en los que se basa este invento, se emplearon con éxito también ciertas mezclas, en particular de los pigmentos aquí mencionados.

ES 2 321 399 T3

Junto a los pigmentos y el diisocianato, y en una forma de realización preferida, el hexametileno-diisocianato, el revestimiento de la cara trasera comprende unos agentes aglutinantes, y aquí en particular un almidón, un látex de estireno y butadieno y una carboxi-metil-celulosa. También es posible y preferida la mezcladura de diferentes agentes aglutinantes en unas relaciones de mezcladura, que en ciertos casos pueden divergir en alto grado. Además, los agentes blanqueadores ópticos y agentes antiespumantes constituyen unos aditivos usuales según sean los respectivos requisitos.

Se prefiere que el revestimiento de la cara trasera, referido a su contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca), contenga

- de 75 a 90% en peso (calculado sobre la sustancia seca) de pigmentos,
- de 5 a 22% en peso (calculado sobre la sustancia seca) de agentes aglutinantes,
- así como de 0,5 a 8% en peso (calculado sobre la sustancia seca) y, de manera muy especialmente preferida,
- de 1 a 4% en peso (calculado sobre la sustancia seca) de agentes reticulantes con un diisocianato, o respectivamente, en una forma de realización preferida, con un hexametileno-diisocianato, como componente eficaz.

Si el agente aglutinante se presenta en el revestimiento de la cara trasera, de una manera correspondiente a las explicaciones precedentes, en forma de una mezcla, el revestimiento de la cara trasera contiene de manera preferida de 1 a 7% en peso (calculado sobre la sustancia seca) de un almidón y, en este caso, de manera especialmente preferida un almidón catiónico de maíz, y de 4 a 15% en peso (calculado sobre la sustancia seca) de un látex de estireno y butadieno, mientras que una carboxi-metil-celulosa encuentra utilización en la mezcla de agentes aglutinantes solamente en unos intervalos situados por debajo de 0,5% en peso (calculado sobre la sustancia seca).

En las series de ensayos en las que se basa este invento se encontró, que un revestimiento de la cara trasera con

- una relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en el revestimiento de la cara trasera, situada en un intervalo de 18:1 hasta 3,4:1, y mejor, entre 11:1 y 4,5:1, así como
- una relación del agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente reticulante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en el revestimiento de la cara trasera, situada en un intervalo de 20:1 hasta 1:1 y mejor entre 8,5:1 y 2,5:1

cumple particularmente bien los requisitos que se le plantean. En este caso, los datos que se han dado antes se refieren a los % en peso de los pigmentos, de los agentes aglutinantes y de los agentes reticulantes en el revestimiento de la cara trasera referido al contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca) del revestimiento de la cara trasera.

Unos resultados especialmente positivos se pueden conseguir con un peso aplicado para el revestimiento de la cara trasera, que está situado en un intervalo de 2 a 15 g/m², de manera preferida en un intervalo de 8 a 12 g/m². Como herramientas de estucado especialmente adecuadas para la aplicación del revestimiento de la cara trasera entran en consideración en particular unos dispositivos de aplicación igualadores, tales como herramientas de estucado rascadoras con cuchillas estucadoras y (rodantes) así como herramientas de estucado con rodillos, sin estar limitado a ellas de ninguna manera.

Los autores del invento reconocieron que se puede conseguir una imagen impresa especialmente valiosa sobre la cara trasera del material de registro termosensible conforme al invento, cuando el revestimiento de la cara trasera está estructurado en forma de dos estratos, el primero de los cuales, que está orientado hacia el sustrato, puede estar estructurado como una pura capa estucada de agente aglutinante y pigmento, mientras que el segundo estrato, que está situado en el exterior, contiene la sustancia que actúa como agente reticulante con un diisocianato o, todavía mejor, con un hexametileno-diisocianato, como componente eficaz. En este caso es posible que sólo se aplique un estrato con un dispositivo de aplicación igualador, mientras que para el segundo estrato, como dispositivo de aplicación se recomiendan también cepillos neumáticos y dispositivos revestidores de cortina.

Como sustrato en forma de banda continua para la producción del material de registro conforme al invento se adecua en particular una banda continua de papel, si bien el invento no está limitado a un papel como sustrato. En este caso, se prefiere en particular un papel encolado en la masa. De una manera alternativa o adicional, el papel, por la cara, que se debe de proveer a continuación opcionalmente de la capa intermedia pigmentada, así como de la capa de registro, puede estar provisto de un revestimiento a base de una poliolefina para la selladura.

El invento aquí presente abarca también la utilización del material de registro termosensible conforme al invento en todas sus formas y variantes de realización propuestas, en forma de su impresión con un procedimiento de impresión analógica, escogido entre el conjunto formado por la impresión offset, el huecograbado, la serigrafía y la flexografía. En este caso, la impresión se puede efectuar por la cara delantera y/o por la cara trasera, para la producción de, por ejemplo, unos billetes de entrada que comprenden informaciones publicitarias, recibos o respectivamente justificantes

de compra, documentos de garantía, billetes para transportes públicos tales como autobuses, trenes, barcos, aviones, al igual que telesquís.

Los datos que se dan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones acerca de la masa referida al área de superficie, en % en peso y en partes en peso, se refieren en cada caso al peso calculado sobre la sustancia seca, es decir a unas partes en peso absolutamente secas. En las explicaciones acerca de los pigmentos orgánicos (de cuerpos huecos) de la capa intermedia que contiene un pigmento, los datos numéricos tocantes a esto se calculan a partir del peso secado al aire (designado en alemán como "lutro"), es decir de unas partes en peso secadas al aire, habiéndose restado la proporción en peso del agua en el interior de los pigmentos en su forma suministrada.

Los siguientes Ejemplos ilustrarán adicionalmente el invento:

En una máquina papelera de tamiz largo se produce como sustrato una banda continua de papel a base de materiales celulósicos molidos y blanqueados de árboles de fronda y de coníferas con una masa referida al área de superficie de 67 g/m² mediando adición de unos usuales materiales aditivos en unas cantidades usuales. Para el encolado de la masa se emplea en este caso una mezcla de diferentes resinas de árboles en una cantidad añadida de 0,5% en peso (calculado sobre la sustancia seca), referido al contenido total de materiales sólidos (calculado sobre la sustancia seca) de la banda continua de papel. Por medio de una herramienta aplicadora de cuchillas estucadoras, se aplica en el interior de la máquina papelera, por la cara delantera sobre el sustrato, una capa intermedia de 9 g/m². La capa intermedia abarca una mezcla de pigmentos a base de 20% en peso (calculado sobre la sustancia seca) de un pigmento orgánico con un tamaño de partículas (D50) de 1 µm y 80% en peso (calculado sobre la sustancia seca) de un caolín calcinado con un tamaño de partículas (D50) de 0,9 µm, y una absorción de aceites de 110 cm³/100 g. La capa intermedia abarca además una mezcla de agentes aglutinantes a base de un 75% en peso de un látex de estireno y butadieno y de un 25% en peso de un almidón, en cada caso calculado sobre la sustancia seca.

Dentro del marco de una serie de ensayos, que comprende los primeros 3 ensayos individuales, sobre la capa intermedia se aplican, en este orden de sucesión, mediante una rascadora rodante, una capa de registro termosensible, que contiene agentes formadores de color y aceptores de color, con una masa referida al área de superficie de 3,0 g/m², así como una capa protectora de 1,9 g/m². En este caso, la receta prevé para la capa protectora en los 3 casos como pigmento una bentonita altamente purificada, tratada en condiciones alcalinas, con una estructura de plaquitas, cuya adhesión propia hace posible su fijación con un pequeño consumo de agente aglutinante y cuya superficie específica en el estado no dispersado se indica con un valor de 85 m²/g, en el caso de una relación del área de superficie a las aristas, que en la bentonita, que se presenta en una forma pulverulenta, se sitúa en un intervalo de fluctuación comprendido entre 20 y 50. Se ajusta una relación del agente aglutinante al pigmento de 6:1, así como una relación del agente reticulante al agente aglutinante de 1:5. Como agente reticulante se utiliza una resina de poliamida y epíclorhidrina, como agente aglutinante se utiliza la dispersión acuosa de un copolímero autorreticulable a base de acrilonitrilo, metacrilamida y ésteres acrílicos. La masa de estucado para la producción de la capa protectora contiene, como otros componentes adicionales, un agente antiespumante, como agente lubricante, el ácido esteárico, así como diferentes agentes dispersantes, por una parte, para el pigmento y, por otra parte, para el agente lubricante.

Para la capa de registro se emplean las siguientes recetas sobre la base de agua:

TABLA 1

Ejemplo	1 ^{*)}	2 ^{*)}	3 ²⁾
Compuesto precursor del colorante	2-anilino-6-(dibutilamino)-3-metil-fluorano		
% en peso (seco)	12,83	12,91	9,69
Aceptor de color	N-(p-toluenosulfonil)-N-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil) urea		
% en peso (seco)	27,56	25,73	20,81
Acelerador de la reacción	bencil-2-naftil-etilo		
% en peso (seco)	27,56	28,10	24,38
Pigmento	carbonato de calcio		
% en peso (seco)	15,75	11,88	26,02
Agente de deslizamiento	mezcla de una cera y una emulsión de estearato de zinc		
% en peso (seco)	3,94	3,96	5,74
Agente aglutinante	poli(alcohol vinílico) totalmente saponificado	copolímero de etileno y alcohol vinílico	poli(alcohol vinílico) totalmente saponificado
% en peso (seco)	11,81	16,63	12,80
Agente reticulante para el agente aglutinante	dimetilol-urea		
% en peso (seco)	0,55	0,79	0,56

*) ejemplo conforme al invento
2) ejemplo de comparación

En el caso de los Ejemplos 1 y 2 conformes al invento, en la capa de registro termosensible se comprueba una proporción de los componentes, que reaccionan entre sí formando un color bajo la acción de calor, de 40,39% en peso o respectivamente de 38,64% en peso (calculado sobre la sustancia seca), en el caso del Ejemplo de comparación 3, esta proporción está situada en solamente 30,50% en peso (calculado sobre la sustancia seca). La relación, que se forma en la capa de registro termosensible, del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) está situada en el caso de los Ejemplos 1 y 2 conformes al invento en 1,33:1 o respectivamente 0,71:1, en el caso del Ejemplo de comparación 3 este valor es de 2,03:1. Para la determinación de la resistencia frente a la desestratificación se deben de simular las altas fuerzas de adhesión que se presentan en el procedimiento de impresión offset.

A este fin, en cada caso los modelos del material de registro, que se ha de investigar, se colocan con la cara trasera sobre una plancha de vidrio. En cada caso se pega un tira de película adhesiva con una longitud de aproximadamente 25 cm (Scotch 810 Magic Tape, n° de artículo 11.257) con ayuda de un rodillo de apriete patrón de Finat, que tiene una masa de $2 \pm 0,05$ kg, sobre la capa protectora del material de registro, realizándose, después de haberse pegado la tira de película adhesiva, que el rodillo de apriete se conduce todavía 3 veces sobre esta tira de película adhesiva. La orientación de la tira de película adhesiva tiene que efectuarse en la dirección de movimiento en la máquina del material de registro. Como dirección de movimiento en la máquina se considera, en el caso de la producción de un papel de registro, la dirección de movimiento de la banda continua de papel en la máquina papelería o respectivamente en la máquina de estucado. Además, la tira de película adhesiva no debe de sobresalir más allá de los bordes del modelo. Finalmente, la tira de película adhesiva se debe de desprender desde el modelo en un ángulo de 45° de una manera uniforme y comenzando con el extremo, que se había pegado en último lugar. La tira de película adhesiva desprendida se pega sobre un pliego de cartón negro. El sitio de arranque en el respectivo modelo se reviste por extensión de una tintura de disolvente. Si sobre el pliego de cartón negro se muestran unos residuos arrancados desde el modelo (partículas individuales, fragmentos menores o mayores de la capa protectora y/o de la capa de registro) o respectivamente si se muestran unas reacciones de decoloración en la zona del sitio de arranque como reacción a la tintura de disolvente aplicada, la resistencia a la desestratificación del respectivo modelo del material de registro es pequeña, y los resultados del ensayo como se ha de valorar como malos. Sin ninguna desestratificación del modelo del material de registro, unas partículas o unos fragmentos de la capa de registro se desprenden tan sólo de una manera muy individual, o no se desprenden en absoluto, y la estructura estratificada del material de registro permanece conservada. Apenas se comprueban reacciones de decoloración o no se comprueba ninguna de estas reacciones en la zona del sitio de arranque como reacción a la tintura de disolvente que se ha aplicado, y los resultados del ensayo se han de valorar como buenos.

Los ensayos realizados aquí muestran unos muy buenos resultados en el caso de los Ejemplos 1 y 2 conformes al invento. El material de registro de acuerdo con el Ejemplo de comparación 3 se desestratifica dentro de la capa de registro al arrancar la tira de película adhesiva, el resultado del ensayo es malo: un tal material de registro podría ocasionar problemas de una manera acrecentada en el caso de efectuar la impresión con máquinas impresoras offset, que funcionan rápidamente.

Partiendo de un material de registro termosensible de acuerdo con el Ejemplo 2 conforme al invento, dentro del marco de una segunda serie de ensayos, que abarca 30 ensayos individuales adicionales, se producen las siguientes masas de revestimiento para la respectiva formación de un revestimiento de la cara trasera según las recetas que se pueden tomar de la Tabla 2, y se aplican por la cara trasera sobre el sustrato con un cuchilla de estucado, que tiene una masa referida al área de superficie de $10,1 \text{ g/m}^2$.

Los reconocimientos hechos en los ensayos se pueden tomar de la Tabla 3. Junto a los valores del pH, se determina la viscosidad de las masas de revestimiento mezcladas conjuntamente según Brookfield (husillo 3/100 rpm (que significan revoluciones por minuto)/23°C), las citadas en último lugar se miden después de un período de tiempo de agitación de un minuto con una frecuencia de agitación indicada, a fin de poder obtener de esta manera unas informaciones acerca de la capacidad de almacenamiento de las diferentes muestras de los agentes colorantes de estucado. En este contexto, con respectivamente dos casos, llaman la atención en particular los agentes reticulantes sobre la base de una resina de epiclorhidrina y un carbonato de amonio y zirconio, pudiendo observarse en el caso de su utilización el peligro de acarrear el peligro de la formación de aglomerados y de fracciones. Únicamente el agente reticulante con un hexametilén-diisocianato que se ensayó puede convencer en todos los Ejemplos en lo que respecta al aumento de la viscosidad pequeño en punto y al desarrollo retardado del efecto reticulante. La eficacia de los agentes reticulantes empleados en los Ejemplos se investiga, 3 días después de la producción de las muestras de materiales de registro, mojando a éstas con unas pocas gotas de agua sobre una superficie de medición y frotándolas con un dedo bajo una presión moderada en un movimiento circular sobre la superficie de medición humedecida de esta manera. Se han de valorar como buenos el hecho de que la superficie de medición permanezca en cada caso lisa superficialmente y el hecho de que no se desprenda ninguna partícula; se han de considerar como malas aquellas muestras, en las que se desprenden partículas desde la superficie o en las que incluso se desprende toda la superficie entera. También en este caso puede convencer únicamente el agente reticulante con un hexametilén-diisocianato que se había ensayado. Los otros agentes reticulantes tienen en algunos Ejemplos un efecto apenas elevador del resultado.

Los ensayos descritos precedentemente describen así de una manera intuitiva las superiores propiedades del material de registro conforme al invento en todas sus formas y variantes de realización reivindicadas.

Tabla 2:

Ejemplo	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Pigmento	% en peso (calculado sobre la sustancia seca)														
	86	86	86	86	88	86	86	86	86	88	80,43	80,43	80,43	80,43	82,56
Almidón catiónico de maíz	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41
	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	14,48	14,48	14,48	14,48	14,48
	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	-	-	-	-	-
	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
Agente reticulante															
Blanqueador óptico	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
solución de hidróxido de sodio															
Agente antiespumante											0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

1. tamaño de partículas: 60 % < 2 µm
2. tamaño de partículas: 90 % < 2 µm
3. tamaño medio de partículas: 8 µm
4. tamaño de partículas: 80 % < 2 µm
5. tamaño medio de partículas: 26 nm
6. tamaño medio de partículas: 3 µm

Tabla 2, continuación

Ejemplo	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
	% en peso (calculado sobre la sustancia seca)														
Pigmento	carbonato de calcio ¹														
	carbonato de calcio ²														
	óxido de silicio ³														
	caolín ⁴	86	86	86	86	88									
	boehmita ⁵														
	talco ⁶						87	87	87	87	89				
Almidón catiónico de maíz		2,50	2,50	2,50	2,50	2,60					86	86	86	86	88
	Látex de estireno y butadieno	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65	-	-	-	-	2,50	2,50	2,50	2,50	2,60
	Carboxi-metil-celulosa	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	8,75	8,75	8,75	8,75	8,50	8,50	8,50	8,50	8,65
	...con hexametilen-diisocianato	2,25					-	-	-	-	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	derivado de la resina de epíclorhidrina		2,25				2,45				2,25				
Agente reticulante	carbonato de amonio y zirconio			2,25				2,45					2,25	2,25	
	oxalaldehído				2,25				2,45						
	ninguna adición														
Blanqueador óptico	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	-	-	-	-	-	0,35	0,35	0,35	0,35	-
Agente antiespumante	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
					ácido láctico	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75					

1. tamaño de partículas: 60 % < 2 µm
 2. tamaño de partículas: 90 % < 2 µm
 3. tamaño medio de partículas: 8 µm
 4. tamaño de partículas: 80 % < 2 µm
 5. tamaño medio de partículas: 26 nm
 6. tamaño medio de partículas: 3 µm

ES 2 321 399 T3

TABLA 3

Ensayo	Valor del pH	Viscosidad [según Brookfield (husillo 3/100 rpm/23°C)]	Ensayo de enjugado con un dedo (después de 3 días)	Comentarios
4 ^{*1}	7,7	440 después de un día	bueno	
5 ^{*2}	6,9	880 después de un día	Malo	
6 ^{*2}	8,4	180 después de un día	no suficiente ^{*3}	
7 ^{*2}	7,1	2000 después de un día	no suficiente ^{*3}	no empleable debido a una viscosidad demasiado alta
8 ^{*2}	7,5	250 después de un día	Malo	
9 ^{*1}	7,5	640 después de 3 horas	bueno	
10 ^{*2}	6,9	1.800 después de 3 horas	no suficiente ^{*3}	
11 ^{*2}	8,3	430 después de 3 horas	no suficiente ^{*3}	
12 ^{*2}	7,1	590 después de 3 horas	no suficiente ^{*3}	
13 ^{*2}	7,4	470 después de 3 horas	malo	
14 ^{*1}	7,3	40 después de 2 días	bueno	
15 ^{*2}	6,8	150 después de 2 días	malo	pequeña formación de fracciones en el agente colorante de estucado
16 ^{*2}	7,5	Sólido	malo	sedimento sólido
17 ^{*2}	7,2	25 después de 2 días	moderado	gran formación de fracciones con un sedimento sólido
18 ^{*2}	7,4	80 después de 2 días	malo	gran formación de fracciones en el agente colorante de estucado
19 ^{*1}	7,1	20 después de un día	bueno	
20 ^{*2}	5,6	210 después de un día	malo	
21 ^{*2}	8,8	20 después de un día	malo	
22 ^{*2}	6,4	20 después de un día	moderado	
23 ^{*2}	6,7	20 después de un día	malo	
24 ^{*1}	5,7	290 después de 3 horas	todavía bueno	
25 ^{*2}	5,5	10.000 después de 3 horas	malo	no empleable debido a una viscosidad demasiado alta
26 ^{*2}		Sólido		ninguna hoja
27 ^{*2}	5,5	75 después de 3 horas	moderado	no es posible ningún agente colorante de estucado homogéneo, ligera formación de aglomerados
28 ^{*2}	5,6	80 después de 3 horas	malo	
29 ^{*1}	7,3	650 después de 3 horas	bueno	
30 ^{*2}	6,5	170 después de 3 horas	malo	
31 ^{*2}	8,9	20 después de 3 horas	malo	formación de fracciones en el agente colorante de estucado, no es posible ninguna aplicación homogénea
32 ^{*2}	7,2	20 después de 3 horas	moderado	formación de fracciones en el agente colorante de estucado, no es posible ninguna aplicación homogénea
33 ^{*2}	7,1	20 después de 3 horas	malo	formación de fracciones en el agente colorante de estucado, no es posible ninguna aplicación homogénea
*1) Ejemplo conforme al invento				
*2) Ejemplo de comparación				
*3) es decir, ligeramente mejorado frente al resultado obtenido sin la adición de un agente reticulante				

REIVINDICACIONES

1. Material de registro termosensible con un sustrato en forma de banda continua,

- llevando el sustrato en forma de banda continua sobre su primera cara una capa de registro termosensible con
 - (i) por lo menos un compuesto precursor de un colorante y por lo menos un aceptor de color como componentes que reaccionan entre sí bajo la acción de calor formando un color,
 - (ii) por lo menos un pigmento, y
 - (iii) por lo menos un agente aglutinante
- así como una capa protectora, que cubre a la capa de registro termosensible,
- estando situada la proporción de los componentes, que reaccionan entre sí bajo la acción de calor formando un color en la capa de registro termosensible, en un intervalo de 35 a 58% en peso (calculado sobre la sustancia seca), y
- estando situada la relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en la capa de registro termosensible en un intervalo de 0,5:1 hasta 1,5:1,

caracterizado porque

- el sustrato en forma de banda continua lleva sobre su segunda cara, que está opuesta a la primera cara, un revestimiento pigmentado de la cara trasera, que se adecua para la impresión por el procedimiento de impresión offset y por flexografía y
- el revestimiento de la cara trasera contiene por lo menos una sustancia, que actúa como agente reticulante, con un componente eficaz, escogido entre la lista formada por un diisocianato y un hexametilén-diisocianato.

2. Material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción de los componentes que reaccionan entre sí bajo la acción de calor formando un color en la capa de registro termosensible, se sitúa en el intervalo de 37,5 a 42% en peso (calculado sobre la sustancia seca).

3. Material de registro termosensible de acuerdo con una de la reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en la capa de registro termosensible, se sitúa en el intervalo de 0,65:1 hasta 1,45:1.

4. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la capa de registro termosensible contiene como pigmento carbonato de calcio.

5. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el agente aglutinante en la capa de registro es un poli(alcohol vinílico) totalmente saponificado.

6. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el agente aglutinante en la capa de registro es un copolímero de etileno y alcohol vinílico.

7. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la capa de registro está cubierta con una capa protectora aplicada a presión, reticulable y reticulada bajo la influencia de una radiación rica en energía.

8. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la capa de registro está cubierta totalmente por la capa protectora.

9. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque entre el sustrato y la capa de registro termosensible se encuentra una capa intermedia pigmentada.

10. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el revestimiento de la cara trasera contiene por lo menos una sustancia que actúa como agente reticulante con un hexametilén-diisocianato como componente eficaz.

11. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el revestimiento de la cara trasera contiene carbonato de calcio como pigmento.

ES 2 321 399 T3

12. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el revestimiento de la cara trasera contiene uno o varios de los agentes aglutinantes enumerados a continuación: un almidón, un látex de estireno y butadieno y una carboxi-metil-celulosa.

5 13. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el revestimiento de la cara trasera contiene en un intervalo de 0,5 a 8% en peso (calculado sobre la sustancia seca) una sustancia que actúa como agente reticulante con un diisocianato y/o un hexametilén-diisocianato como componente eficaz.

10 14. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la proporción del pigmento en el revestimiento de la cara trasera se sitúa en un intervalo de 75 a 90% en peso (calculado sobre la sustancia seca).

15 15. Material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque

 ◦ la relación del pigmento en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en el revestimiento de la cara trasera, se sitúa en un intervalo de 18:1 hasta 3,4:1, y

20 ◦ la relación del agente aglutinante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) al agente reticulante en % en peso (calculado sobre la sustancia seca) en el revestimiento de la cara trasera, se sitúa en un intervalo de 20:1 hasta 1:1.

25 16. Utilización de un material de registro termosensible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 para la impresión con un procedimiento de impresión analógica, escogido entre el conjunto formado por la impresión offset, el huecograbado, la serigrafía y la flexografía.

30

35

40

45

50

55

60

65