

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 883 073**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/333** (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: **07.03.2016 PCT/DE2016/100101**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16150428**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2016 E 16717087 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.05.2021 EP 3274184**

54 Título: **Material de registro termosensible**

30 Prioridad:

**23.03.2015 DE 102015104306**

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

**03.12.2021**

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**

ES 2 883 073 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

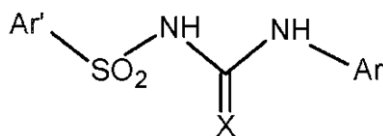
Material de registro termosensible

La invención se refiere a un material de registro termosensible que comprende un sustrato portador y una capa formadora de color termosensible que contiene al menos un formador de color y una capa formadora de color termosensible que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador de color sin fenol, un procedimiento para su preparación y el uso del revelador de color sin fenol contenido en el material de registro termosensible.

Los materiales de registro termosensibles para impresión térmica directa, que tienen una capa formadora de color termosensible (capa de reacción térmica) aplicada a un sustrato portador, se conocen desde hace mucho tiempo. En la capa de formación de color termosensible se encuentran habitualmente presentes un formador de color y un revelador de color, que reaccionan entre sí bajo la acción del calor y, por lo tanto, conducen al desarrollo del color. También se conocen materiales de registro termosensibles que contienen un revelador de color no fenólico en la capa formadora de color termosensible. Estos se desarrollaron para mejorar la durabilidad del tipo de letra, especialmente si el material de registro impreso y termosensible se almacena durante un largo período de tiempo o entra en contacto con sustancias hidrófobas como materiales que contienen plastificantes o aceites. Particularmente en el contexto de las discusiones públicas sobre el potencial tóxico de los químicos (bis)fenólicos, el interés en los reveladores de color no fenólicos ha aumentado significativamente. El objetivo aquí era evitar las desventajas de los reveladores de color fenólicos, pero al menos deberían conservarse las propiedades de rendimiento que se pueden lograr con los reveladores de color fenólicos.

El documento EP 0 620 122 B1 describe reveladores de color no fenólicos de la clase de las sulfonilureas aromáticas. Con estos, se pueden obtener materiales de registro termosensibles que se distinguen por una alta estabilidad de imagen. Además, los materiales de registro termosensibles basados en estos reveladores de color tienen una sensibilidad térmica útil con una buena blancura de la superficie, de modo que, si la formulación de la capa de formación de color termosensible está diseñada adecuadamente, es comparativamente fácil producir altas densidades de impresión utilizando impresoras térmicas. En la práctica, ha prevalecido la N,N'-[metilenbis(4,1-fenileniminocarbonil)]bis[4-metil-bencenosulfonamida](B-TUM).

El documento WO 00/35679 A1 describe compuestos de sulfonil(tio)urea aromáticos y heteroaromáticos (X=S u O) y/o sulfonil-guanidinas (X=NH) de la fórmula



en donde Ar está unido a otros grupos aromáticos a través de un grupo enlazador divalente. Un revelador no fenólico de esta clase que está muy extendido en la práctica, 4-metil-N-[[[3-[[[4-metilfenil]sulfonil]oxi]fenil]amino]carbonil]bencenosulfonamida (nombre comercial Pergafast 201®, BASF) se distingue por el equilibrio de las propiedades de aplicación de los materiales de registro termosensibles producidos con este revelador. En particular, tienen una buena capacidad de respuesta dinámica y una alta resistencia de la impresión a sustancias hidrófobas.

Además, en el documento WO 2014/080615 A1 se describen reveladores con subestructuras de urea y sulfonamida que, además de una buena sensibilidad dinámica y un blanco de fondo, pueden garantizar la estabilidad suficiente del complejo de color para muchas aplicaciones. El documento JP2001071647A describe materiales de registro termosensibles con reveladores de color libres de fenol que son sulfonilureas sustituidas con un grupo NH-heterocíclico.

Los documentos JP2006068961 A y JP2000355172A describen métodos de impresión térmica que utilizan acoplamiento azoico. Los componentes de acoplamiento usados para la sal de diazonio son compuestos que se encuentran bajo la fórmula (I). Todas las sustancias reveladoras no fenólicas de la técnica anterior tienen en común una mayor complejidad estructural de las moléculas en comparación con las sustancias reveladoras (bis)fenólicas. Como regla general, esto requiere una síntesis de varios pasos en el proceso de producción y la necesidad de utilizar una gran cantidad de materias primas, que a menudo son caras. Todos estos factores afectan negativamente el costo de fabricación y el precio de dichos tejidos e impiden el uso generalizado de dichos materiales.

Por lo tanto, existe una necesidad creciente de reveladores de color no fenólicos y económicos con un perfil de rendimiento equilibrado. Los reveladores de color de la técnica anterior no pueden cumplir ambos requisitos al mismo tiempo.

Con respecto al aspecto de durabilidad de los materiales de registro termosensibles, se hace hincapié principalmente en los siguientes aspectos:

a) La estabilidad del material de registro termosensible sin imprimir ("blanco") en almacenamiento a largo plazo y/o bajo condiciones climáticas severas, en particular con respecto al mantenimiento de los valores especificados de sensibilidad de respuesta dinámica y blancura, y  
b) la durabilidad del tipo de letra generado por la presión térmica, que debe resistir en particular los efectos (también a largo plazo) de la temperatura, el oxígeno atmosférico, la luz, la humedad, los agentes hidrófobos, etc. (capacidad de archivo).

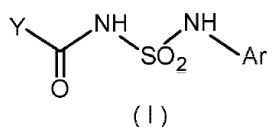
Si bien los requisitos mencionados en a) se refieren a la estabilidad o constancia de la composición de la capa formadora de color termosensible, en particular a la resistencia química de los componentes formadores de color, incluso con almacenamiento a largo plazo y en condiciones climáticas severas, los requisitos mencionados en b) tienen como objetivo la estabilidad del complejo de color que se forma en la capa de formación de color termosensible durante el proceso de impresión.

Los materiales de registro termosensibles mencionados con anterioridad con reveladores de color basados en sulfonilureas cumplen los requisitos mencionados en b), pero muestran debilidades con respecto a los requisitos enumerados en a). Las sulfonilureas son químicamente inestables, especialmente en presencia de agua. Esta tendencia de las sulfonilureas a descomponerse en un amplio intervalo de pH es conocida y está bien documentada (A.K. Sarmah, J. Sabadie, J. Agric. Food Chem., 50, 6253 (2002)).

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es eliminar las desventajas de la técnica anterior descritas con anterioridad. En particular, el objeto de la presente invención es proporcionar un material de registro termosensible que utiliza reveladores de color no fenólicos de forma económica a partir de materias primas fácilmente disponibles y, en algunos casos, producido mediante síntesis en un solo paso. El material de registro termosensible debe tener un perfil equilibrado de propiedades de aplicación y al menos debe lograr el rendimiento de los materiales de registro termosensibles basados en reveladores de color no fenólicos conocidos, en particular sulfonilureas cuando se almacena durante largos períodos de tiempo y en condiciones climáticas severas. Por consiguiente, esta última subtarea se refiere al perfil de propiedades de un material de registro termosensible sin imprimir.

En particular, el objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un material de registro termosensible a base de reveladores de color económicos que se pueden sintetizar fácilmente, mientras que al mismo tiempo proporciona una relación de rendimiento equilibrada con respecto a varias propiedades, como en particular fondo blanco, densidad óptica, punto de partida estático, envejecimiento artificial y durabilidad de la imagen impresa debe tener.

Según la invención, este objetivo se consigue con un material de registro termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, según el cual este comprende un sustrato portador y una capa formadora de color termosensible que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador formador de color libre de fenol, y se caracteriza porque el al menos un revelador de color es un compuesto de la fórmula (I)



en donde Ar es un radical arilo o un radical bencilo e Y es un radical arilo, un radical bencilo, un radical ariloxi, un radical benciloxi, un radical arilamino o un radical bencilamino, y el al menos un formador de color es un colorante de tipo trifenilmetano, de tipo fluorano, de tipo azaftalida y/o de tipo fluoreno.

Se entiende por radical arilo un grupo atómico monovalente que se deriva de hidrocarburos aromáticos eliminando un átomo de hidrógeno unido al anillo.

Se entiende por radical bencilo un grupo  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-$ .

Se entiende por radical ariloxi ( $\text{Ar}-\text{O}-$ ) un grupo atómico monovalente en el que un radical arilo está unido a una molécula a través de un átomo de oxígeno.

Se entiende que un grupo benciloxi significa un grupo  $-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-$ .

Se entiende por radical arilamino ( $\text{Ar}-\text{NH}-$ ) un grupo atómico monovalente en el que un radical arilo está unido a una molécula a través de un grupo NH a través del nitrógeno.

Se entiende que un grupo bencilamino significa un grupo  $-\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-$ .

Ar puede estar sustituido o no sustituido. La sustitución puede ser única o múltiple. Los sustituyentes pueden ser idénticos o diferentes.

Los sustituyentes particularmente preferidos de Ar y/o Y se seleccionan del grupo que consiste en alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, preferiblemente radicales metilo y etilo, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxi-(RO-), haluro, carboxilo (ROCO-), cianuro, Ar<sub>1</sub>O<sub>2</sub>SO, nitro y/o -NH-CO-NH-Ar<sub>1</sub>, donde R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, preferiblemente un radical metilo y/o etilo, un alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, un alquino C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> o un radical fenilo y donde Ar<sub>1</sub> es un radical aromático, preferiblemente un radical fenilo, que está opcionalmente sustituido con uno o más alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, está preferiblemente sustituido con radicales metilo y/o etilo, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> y/o radicales alquino C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Los sustituyentes particularmente preferidos son los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, carboxilo, nitro y/o -NH-CO-NH-Ar<sub>1</sub>.

En una forma de realización particularmente preferida, Ar es un radical arilo, en particular un radical fenilo, un radical 1-o 2-naftilo.

En otra forma de realización particularmente preferida, Y es un radical arilo, en particular un radical fenilo, un radical 1-o 2-naftilo o un radical arilamino, en particular un radical fenilamino o naftilamino.

En una realización particularmente preferida, Ar es un radical fenilo e Y es un radical fenilo o fenilamino.

En otra forma de realización muy especialmente preferida, Ar es un radical 4-metoxicarbonilfenilo e Y es un radical fenilo o fenilamino.

En realizaciones particularmente preferidas, el revelador de color del material de registro termosensible según la invención se selecciona del grupo que consiste en N-fenil-N'-[(fenilamino)sulfonil]urea, N-(4-metilfenil)-N'-[(4-metilfenilamino)sulfonil]urea, N-(4-etoxicarbonilfenil)-N'-[(4-etoxicarbonil-fenilamino)sulfonil]-urea, N-(1-naftil)-N'-[(1-naftilamino)sulfonil]-urea, N-[(fenilamino)sulfonil]benzamida, N-[(4-metoxicarbonilfenil)aminosulfonil]benzamida, N-[(2-[(fenilcarbamoil)amino]fenil)sulfamoil]benzamida, N-[(4-nitrofenil)aminosulfonil]benzamida y/o N-[2-[(fenilamino)carbonil]amino]fenil]bencenosulfonamida.

Los compuestos de la fórmula I se pueden preparar mediante procedimientos conocidos. Por ejemplo, se hace referencia a los documentos DE 931225/1952, DE 940292/1952 y DE940529/1952.

De preferencia, hay de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes en peso, más de preferencia, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4 partes en peso, del compuesto de la fórmula (I), respecto de 1 parte en peso del formador de color. Cantidades por debajo de 0,5 partes en peso tienen la desventaja de que no se logra la sensibilidad a la presión térmica deseada, mientras que cantidades de más de 10 partes en peso dan como resultado que la viabilidad económica del material de registro sufra sin que se alcance ninguna mejora en el rendimiento.

El compuesto de la fórmula (I) está preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 35% en peso, de particular preferencia, en una cantidad de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25% en peso, respecto del contenido total de sólidos de la capa termosensible.

La selección del sustrato portador no es crítica. Sin embargo, se prefiere utilizar papel, papel sintético y/o una película de plástico como sustrato portador. Si es necesario, existe al menos una capa intermedia adicional entre el sustrato portador y la capa termosensible. En el material de registro termosensible según la invención también puede estar presente al menos una capa protectora y/o al menos una capa que favorece la capacidad de impresión, aplicándose estas capas en la parte delantera o trasera del sustrato.

El formador de color es un colorante del tipo trifenilmetano, tipo fluorano, tipo azaftalida y/o tipo fluoreno. Un formador de color muy especialmente preferido es un colorante del tipo fluorano ya que, gracias a su disponibilidad y las propiedades equilibradas relacionadas con la aplicación, permite proporcionar un material de registro con una atractiva relación precio-rendimiento.

Los colorantes particularmente preferidos del tipo fluorano son:

3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano,  
3-(N-etil-N-p-toludinamino)-6-metil-7-anilino fluorano,  
3-(N-etil-N-isoamiliamino)-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-metilanilino) 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.

Los formadores de color se pueden usar individualmente o como mezclas de dos o más formadores de color, siempre que las propiedades de rendimiento deseables de los materiales de registro no se vean afectadas.

En una forma de realización particularmente preferida, al menos dos compuestos de la fórmula I están presentes como reveladores de color. Asimismo, pueden estar presentes uno o más reveladores de color (bis)fenólicos o no fenólicos adicionales en la capa formadora de color termosensible además del compuesto o compuestos de la fórmula I.

Los uno o más reveladores de color no fenólicos adicionales son preferiblemente 4-metil-N-[[[3-[[[4-metilfenil]sulfonil]oxi]fenil]amino]carbonil]bencenosulfonamida o N-[2-[[[fenilamino]carbonil]amino]fenil]bencenosulfonamida.

Además del al menos un formador de color y el al menos un revelador de color, pueden estar presentes uno o más sensibilizadores (también llamados disolventes térmicos) en la capa formadora de color termosensible, lo que tiene la ventaja de que el control de la sensibilidad a la presión térmica es más fácil de implementar.

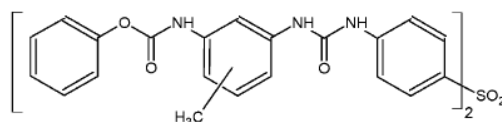
En general, los sensibilizadores adecuados son ventajosamente sustancias cuyo punto de fusión se encuentra entre aproximadamente 90 y aproximadamente 150 °C y que en estado fundido disuelven los componentes formadores de color (formador de color y revelador de color) sin alterar la formación del complejo de color.

El agente sensibilizante es preferiblemente una amida de ácido graso, tal como estearamida, beheneamida 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, como cera de polietileno o cera montana, un éster de ácido carboxílico como tereftalato de dimetilo, tereftalato de dibencilo, p-benciloxibenzoato de bencilo, oxalato de di-(p-metilbencilo), oxalato de di-(p-clorobencilo) o di-(p-bencil)oxalato, un éter aromático tales como 1,2-difenoxietano, 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.

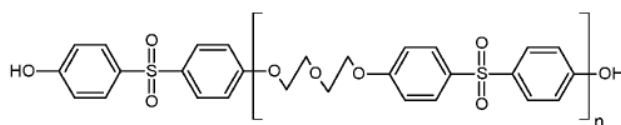
En una realización preferida adicional, además del formador de color, el revelador de color sin fenol y el sensibilizador, está presente al menos un estabilizador (agente anti envejecimiento) en la capa formadora de color termosensible.

El estabilizador es preferiblemente fenoles impedidos estéricamente, de particular preferencia, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexil-fenil)butano, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-ter-butilfenil)-butano, 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-ter-butil-fenil)-butano.

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



(II)



(III)

Se prefieren en especial los compuestos de urea-uretano de la fórmula general (II).

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

En una realización preferida adicional, está presente al menos un aglutinante en la capa formadora de color termosensible. Se trata preferentemente de almidones solubles en agua, derivados del almidón, biolátex a base de almidón del tipo EcoSphere®, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosas, alcoholes polivinílicos parcial o totalmente saponificados, alcoholes polivinílicos químicamente modificados o copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido estirenmaleico, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilamida-(met)acrilato, terpolímeros de acrilamida-acrilato-metacrilato, poliacrilatos, ésteres de ácido poli(met)acrílico, copolímeros de acrilato-butadieno, acetatos de polivinilo y/o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno.

En una realización preferida adicional, al menos un agente de liberación (agente antiadherente) o lubricante está presente en la capa formadora de color termosensible. Estos agentes son preferiblemente sales metálicas de ácidos grasos, tales como estearato de zinc o estearato de calcio, o también sales de behenato, ceras sintéticas, por ejemplo en forma de amidas de ácidos grasos, tales como amida de ácido esteárico y amida de ácido behénico, alcanolamidas de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, metilolamida de ácido esteárico, ceras de parafina con diferentes puntos de fusión, ceras éster de diferentes pesos moleculares, ceras de etileno, ceras de propileno de diferentes durezas y/o ceras naturales como cera carnauba o cera montana.

En otra forma de realización preferida, la capa formadora de color termosensible contiene pigmentos. El uso de estos tiene la ventaja, entre otras cosas, de que pueden fijar la fusión química creada en el proceso de impresión térmica en su superficie. La blancura y opacidad de la superficie de la capa de formación de color termosensible y su imprimibilidad con tintas de impresión convencionales también se pueden controlar mediante pigmentos. Finalmente, los pigmentos tienen una "función de extensión", por ejemplo, para los productos químicos funcionales que imparten color, relativamente costosos.

Los pigmentos particularmente adecuados son pigmentos inorgánicos, tanto de origen sintético como natural, preferiblemente arcillas, carbonatos de calcio precipitados o naturales, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, sílices precipitadas y pirogénicas (por ejemplo, tipos Aerodisp®), tierras de diatomeas, carbonatos de magnesio, talco, pero también pigmentos orgánicos, tales como pigmentos huecos con una pared de copolímero de estireno/acrilato o polímeros de condensación de urea/formaldehído. Estos pueden usarse solos o en cualquier mezcla. Para controlar la blancura de la superficie del material de registro termosensible según la invención, se pueden incorporar abrillantadores ópticos en la capa formadora de color termosensible. Estos son preferiblemente estilbenos.

Para mejorar determinadas propiedades de revestimiento, se prefiere agregar en casos individuales a los ingredientes obligatorios del material de registro termosensible según la invención otros ingredientes, en particular ayudas de reología, tales como, por ejemplo, espesantes y/o tensioactivos.

El peso de aplicación por unidad de área de la capa termosensible (seca) es, de preferencia, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 g/m<sup>2</sup>, con mayor preferencia, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 g/m<sup>2</sup>.

En una realización particularmente preferida, el material de registro termosensible es uno de acuerdo con la reivindicación 2, utilizándose un colorante del tipo fluorano como formador de color y adicionalmente un agente sensibilizante seleccionado del grupo que consiste en amidas de ácidos grasos y sulfonas aromáticas y/o éteres aromáticos. En esta realización preferida, también es ventajoso que estén presentes de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4 partes en peso del revelador de color exento de fenol de acuerdo con la reivindicación 2, respecto del formador de color.

El material de registro termosensible según la invención se puede obtener mediante métodos de producción conocidos.

Sin embargo, se prefiere obtener el material de registro de acuerdo con la invención con un método en el que una suspensión acuosa que contiene los materiales de partida de la capa formadora de color termosensible se aplica a un sustrato portador y se seca, teniendo la suspensión de aplicación acuosa un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 a aproximadamente e. 75% en peso, de preferencia, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50% en peso, y se aplica y se seca con el método de revestimiento de cortina a una velocidad de funcionamiento del sistema de revestimiento de al menos aproximadamente 400 m/min.

Este proceso es particularmente ventajoso desde un punto de vista económico.

Si el valor del contenido de sólidos cae por debajo de aproximadamente el 20% en peso, entonces la economía empeora, ya que se debe eliminar una gran cantidad de agua del recubrimiento mediante un secado suave en poco tiempo, lo que tiene un efecto perjudicial sobre la velocidad de recubrimiento. Si, por el contrario, se excede el valor del 75% en peso, esto solo conduce a un mayor esfuerzo técnico para garantizar la estabilidad de la cortina de color de recubrimiento durante el proceso de recubrimiento.

Como se mencionó con anterioridad, es ventajoso producir el material de registro termosensible de acuerdo con la invención por medio de un método en el que la suspensión de aplicación acuosa se aplica usando el procedimiento de revestimiento de cortina a una velocidad de funcionamiento del sistema de revestimiento de al menos aproximadamente 400 °C m/min. El llamado proceso de revestimiento de cortina es conocido por el experto en la técnica y se caracteriza por los siguientes criterios:

En el procedimiento de revestimiento de cortina (Curtain-Coating), se forma una cortina de una dispersión de revestimiento que cae libremente. La dispersión de revestimiento, que tiene la forma de una película fina (cortina), se “vierte” sobre un sustrato por caída libre para aplicar la dispersión de revestimiento al sustrato. El documento DE 10196052 T1 describe el uso del método de revestimiento de cortina en la producción de materiales de registro de información, incluidos materiales de registro termosensibles, con capas de grabación multicapa que se fabrican aplicando la cortina que consiste en varias películas de dispersión de revestimiento a sustratos (máx. 200 m/min).

Establecer la velocidad de funcionamiento de la instalación de revestimiento en al menos unos 400 m/min tiene ventajas tanto económicas como técnicas. La velocidad de funcionamiento asciende de forma especialmente preferente al menos a aproximadamente 750 m/min, de forma muy especialmente preferente al menos a aproximadamente 1000 m/min y de forma muy especialmente preferente al menos a aproximadamente 1500 m/min. Fue particularmente sorprendente que incluso a la velocidad mencionada en último lugar, el material de registro termosensible obtenido no se vea afectado en modo alguno y que la operación se lleve a cabo de manera óptima incluso a esta alta velocidad.

En una realización preferida del método según la invención, la suspensión de aplicación acuosa aireada 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, esto conduce a una capacidad de ejecución inadecuada del deslizamiento de recubrimiento sobre la unidad de recubrimiento. La viscosidad de la suspensión de aplicación acuosa desaireada es particularmente preferible de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 mPas.

En una realización preferida, para optimizar el proceso, la tensión superficial de la suspensión de aplicación acuosa se puede establecer entre aproximadamente 25 y aproximadamente 60 mN/m, de preferencia, entre aproximadamente 35 y aproximadamente 50 mN/m (medida según el método de anillo estático según Du Noüy, DIN 53914).

La capa de formación de color termosensible se puede formar en línea o fuera de línea en un proceso de revestimiento separado. Esto también se aplica a las capas intermedias o capas aplicadas posteriormente.

Es preferible que la capa formadora de color termosensible seca se someta a una medida de alisado. La superficie del material de registro se alisa preferiblemente con un dispositivo alisador de zapatos según el documento DE 10 2004 029 261 B4. Aquí es ventajoso establecer la suavidad de Bekk, medida de acuerdo con la norma ISO 5627, entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1000 segundos, de preferencia, entre aproximadamente 250 y aproximadamente 600 segundos.

La rugosidad superficial (PPS) según la norma ISO 8791-4 está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 2,50 µm, de manera particularmente preferida entre 1,00 y 2,00 µm.

Las realizaciones preferidas enumeradas en relación con el material de registro termosensible también se aplican al proceso según la invención.

La presente invención también se refiere a un material de registro termosensible que puede obtenerse mediante el proceso descrito con anterioridad.

El método descrito con anterioridad es ventajoso desde un punto de vista económico y permite que el sistema de recubrimiento se lleve a cabo a un alto nivel, incluso a una velocidad de más de 1500 m/min, sin afectar adversamente el producto de proceso, es decir, el material de registro termosensible según la invención. El proceso se puede realizar en línea y fuera de línea, lo que da como resultado una flexibilidad deseable.

El material de registro termosensible de acuerdo con la invención no contiene fenol y es muy adecuado para aplicaciones POS (“point-of-sale”, punto de venta) y/o etiquetas. También es adecuado para la producción de boletas de estacionamiento, tickets, boletos de lotería y apuestas, etc., que se pueden imprimir en procesos térmicos directos y las imágenes grabadas en él tienen un alto nivel de estabilidad en almacenamiento a largo plazo, incluso en condiciones difíciles climáticas en cuanto a temperatura y humedad ambiental, y se garantiza la puesta en contacto de la tipografía con sustancias hidrófobas, como plastificantes, sustancias grasas o aceitosas, etc.

La invención se explica en detalle a continuación sobre la base de ejemplos no restringidos.

### Ejemplos:

- La aplicación de una suspensión de aplicación acuosa para formar la capa formadora de color termosensible de un papel de registro termosensible se llevó a cabo a escala de laboratorio mediante un rascador de varillas en una cara de un papel base sintético (Yupo® FP680) de 63 g/m<sup>2</sup> (recetas de recubrimiento R1, R2) o un papel de imprimación de 45 g/m<sup>2</sup> (fórmulas de recubrimiento R3 a R11), por lo que la imprimación se formuló con pigmentos orgánicos de esfera hueca (del tipo Ropaque™). Después de secar, se obtuvo una hoja de registro térmico. La cantidad de aplicación de la capa formadora de color termosensible fue de entre 4,0 y 4,5 g/m<sup>2</sup>.
- A escala de producción, la suspensión de aplicación acuosa se aplicó a una banda de papel con un gramaje de 43 g/m<sup>2</sup> mediante el método de revestimiento de cortina. La viscosidad de la suspensión de aplicación acuosa fue de 450 mPas (según Brookfield, 100 rpm, 20 °C) (en estado aireado). Su tensión superficial fue de 46 mN/m (método de anillo estadístico). La unidad de pintura se dispuso en línea. El método de revestimiento de cortina se operó a una velocidad de 1550 m/min.
- Después de la aplicación de la suspensión de aplicación acuosa, el soporte de papel revestido se secó de la forma habitual. La aplicación de peso base de la capa seca termosensible fue de 4,0 a 4,5 g/m<sup>2</sup>.
- Sobre la base de la información proporcionada con anterioridad, se produjo un material de registro o papel térmico termosensible, utilizándose las siguientes formulaciones de suspensiones de aplicación acuosa para formar una estructura compuesta sobre un sustrato portador y formándose a continuación las capas adicionales, en particular una capa protectora, de la manera habitual, que no se tratará aquí por separado.
- Preparación de las dispersiones (cada una por 1 parte en peso) para las suspensiones de aplicación:
- La dispersión acuosa A1 (dispersión formadora de color) se prepara triturando 20 partes en peso de 3-N-dibutilamina-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 (alcohol polivinílico sulfonado, Nippon Ghosei) en un molino de perlas.
- La dispersión acuosa A2 (formador de color de 2 componentes) es una mezcla de dos formadores de color, que se obtiene mezclando una primera dispersión obtenida triturando 12 partes en peso de 3-N-n-dibutilamina-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) con 20 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas y una segunda dispersión obtenida moliendo 8 partes en peso de 3-(N-etil-N-isopentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano (S-205) con 14 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas.
- La dispersión acuosa B1 (dispersión de revelador de color) se prepara triturando 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.
- La dispersión acuosa B2 (dispersión reveladora de color de 2 componentes hecha de FE I y FE II) se preparó mezclando una primera dispersión obtenida triturando 20 partes de FE I con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas, y se hizo una segunda dispersión de revelador de color triturando 20 partes en peso de FE II con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas (con respecto a la definiciones de FE I y FE II, ver las Tablas 3 y 4).
- La dispersión acuosa B3 (dispersión reveladora de color de 2 componentes hecha de FE I y FE II) se preparó mezclando una primera dispersión obtenida triturando 28 partes de FE I con 46 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas y se preparó una segunda dispersión de revelador de color triturando 12 partes en peso de FE II con 20 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas.
- La dispersión acuosa C (Dispersión de sensibilizador) se preparó triturando 40 partes en peso de sensibilizador con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas.
- La dispersión acuosa D (agente anti envejecimiento o dispersión estabilizadora) se preparó triturando 12,5 partes en peso de UU (urea-uretano) con 10 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino Pearl.
- Todas las dispersiones producidas por trituración tienen un tamaño medio de partícula D<sub>(4,3)</sub> de 0,80-1,20 mm.
- La dispersión E (dispersión lubricante) es una dispersión de estearato de zinc al 20%, que consta de 9 partes en peso de estearato de Zn, 1 parte en peso de Ghosenex™ L-3266 y 40 partes en peso de agua.
- El pigmento P1 es una suspensión de caolín al 72% (Lustra® S, BASF)
- El pigmento P2 es una dispersión de PCC al 56% (carbonato de calcio precipitado)



El pigmento P3 es una dispersión de hidróxido de aluminio al 56% (Martigloss®, Albemarle Corp.)

El pigmento P4 se obtiene dispersando 31,5 partes de una sílice precipitada (Sipernat® 350, Evonik) en 132 partes de una dispersión de hidróxido de aluminio al 56% (Martigloss®, Albemarle Corp.).

- 5 El aglutinante consiste en una solución acuosa de alcohol polivinílico al 10% (Mowiol 28-99, Kuraray Europe).

La suspensión de aplicación se prepara mezclando con agitación las dispersiones de acuerdo con las cantidades de la Tabla 1, teniendo en cuenta el orden de entrada B, E, C, D, P, A, aglutinante y se lleva a un contenido de sólidos de aproximadamente el 25% con agua.

- 10 La distribución del tamaño de partícula de las dispersiones de aplicación se midió mediante difracción láser utilizando un dispositivo Coulter LS230 de Beckman Coulter.

La Tabla 2 resume los reveladores usados en las formulaciones de ejemplo.

- 15 Las suspensiones de revestimiento termosensibles obtenidas de esta manera se utilizaron para producir estructuras compuestas de soporte de papel y capa de reacción térmica.

Tabla 1

Resumen de las recetas para las dispersiones de revestimiento (partes en peso)												
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12
A1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	1	-	1
A2	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	1	-
B1	1	-	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
B3	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1
E	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
P1	146	146	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P2	-	-	188	-	-	162	188	-	-	188	188	162
P3	-	-	-	188	132	-	-	188	132	-	-	-
P4	-	-	-	-	31,5	-	-	-	31,5	-	-	-
Aglutinante	138	-	138	138	138	138	138	138	138	138	138	138

20

Tabla 2

Asignación de los reveladores de color (FE)	
Reveladores de color	
FE1	N-fenil-N'[(fenilamino)sulfonil]-urea
FE2	N-(4-metilfenil)-N'[(4-metilfenilamino)sulfonil]-urea
FE3	N-(4-etoxicarbonilfenil)-N'[(4-etoxicarbonilfenilamino)sulfonil]-urea
FE4	N-(1-naftil)-N'[(1-naftilamino)sulfonil]-urea
FE5	N-[(fenilamino)sulfonil]-benzamida
FE6	N-[(4-metoxicarbonilfenil)aminosulfonil]-benzamida
FE7	N-[(2-[(fenilcarbamoil)amino]fenil)sulfamoil]benzamida
FE8	N-[(4-nitrofenil)aminosulfonil]-benzamida
FE9*	4-metil-N-[[[3-[[[4-metilfenil)sulfonil]oxi]fenil]amino]carbonil]-bencensulfonamida

(continuación)

FE10*	N-[2-[[[(fenilamino)carbonil]amino]fenil]-benzolsulfonamida
* reveladores no fenólicos del estado de la técnica	

Los materiales de registro térmicos de acuerdo con las Tablas 3, 4 y 5 se evaluaron como sigue.

5 (1) El papel blanco en la cara de recubrimiento se determinó de acuerdo con la norma DIN/ISO 2470 usando un espectrofotómetro Elrepho 3000.

(2) Densidad de color dinámica:

10 Los papeles (tiras de 6 cm de ancho) se imprimieron térmicamente utilizando la impresora de prueba Atlantek 200 (de Atlantek, EE. UU.) con un cabezal de impresión Kyocera de 200 ppp y 560 ohmios con un voltaje aplicado de 20,6 V y un ancho de pulso máximo de 0,8 ms con un patrón de tablero de ajedrez con 10 niveles de energía. La densidad de la imagen (densidad óptica, sin fecha) se midió con un densitómetro Macbeth RD-914 fabricado por Gretag.

15 (3) Punto de partida estático:

La hoja de registro se presiona contra una serie de sellos metálicos calentados a diferentes temperaturas y termostatizados con una presión de contacto de 0,2 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de contacto de 5 segundos (Thermoprüfer TP 3000QM, Maschinenfabrik Hans Rychiger AG, Steffisburg, Suiza).

20 La densidad de imagen (densidad óptica) de las imágenes así formadas se mide con un densitómetro Macbeth RD-914 de Gretag.

El punto de partida estático es, por definición, la temperatura más baja a la que se alcanza una densidad óptica de 0,2.

25 (4) Vida útil del material sin imprimir:

Se corta una hoja de papel de registro en tres tiras idénticas. Se graba dinámicamente una franja de acuerdo con el método de (2) y se determina la densidad de la imagen. Las otras dos tiras se exponen en estado sin imprimir (blanco) durante 4 semanas a un clima de 60 °C y 50% de humedad relativa ambiente. Una vez acondicionados los papeles, se imprimen dinámicamente según el procedimiento de (2) y se determina la densidad de la imagen con el densitómetro. El % de cambio en el rendimiento de escritura al imprimir en las muestras almacenadas se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación (I).

$$\% \text{ de modificación de la DO} = \left( \frac{\text{densidad de imagen antes de la prueba}}{\text{densidad de imagen después de la prueba}} - 1 \right) * 100 \quad (I)$$

35

(5) Resistencia al plastificante de la imagen impresa:

Una película adhesiva que contiene plastificante (película de PVC con 20-25% de adipato de dioctilo) se puso en contacto con la muestra del papel de registro térmico registrado dinámicamente según el procedimiento de (2), evitando arrugas e inclusiones de aire, se enrolló en un rollo y se dejó reposar durante 16 horas a temperatura ambiente (20-22 °C). Después de despegar la película, se midió la densidad de imagen (DO) y, de acuerdo con la fórmula (I), se relacionó con los valores de densidad de imagen correspondientes antes de la exposición a WM.

45 (6) Se pegó una tira de cinta autoadhesiva transparente de Tesa (# 57315) a la muestra del papel de registro térmico registrado dinámicamente según el procedimiento de (2), evitando arrugas e inclusiones de aire. Después del almacenamiento a temperatura ambiente (20-22 °C), la densidad de la imagen (DO) -medida con la cinta adhesiva- se midió después de 3 horas y, de acuerdo con la fórmula (I), se relacionó con los valores de densidad de la imagen determinados de forma análoga para la muestra recién pegada.

50 (7) Los componentes del revestimiento (formador de color y revelador de color) se cuantificaron después de la separación por HPLC utilizando un dispositivo de HPLC de la serie 1200 de Agilent con un detector DAD.

Preparación de la 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 de ultrasonidos durante 30 minutos y el extracto se filtra a través de un filtro de jeringa de PTFE (0,45 mm).

55

Separación por HPLC de los ingredientes: El extracto anterior se aplicó a la columna de separación (Zorbax Eclipse XDB-C18) mediante un automuestreador y se eluyó con el eluyente acetonitrilo: THF: H<sub>2</sub>O (450:89:200 partes en peso) con gradiente de acetonitrilo. La evaluación cuantitativa de los cromatogramas se lleva a cabo comparando el área de los picos de muestra asignados mediante tiempos  $t_r$  con una línea de calibración determinada mediante la muestra de referencia. El error de medición en la cuantificación de HPLC es  $\pm 2\%$ .

La Tabla 3 resume la evaluación de los materiales de registro hechos con papel sintético (Yupo® FP680) como soporte, y la Tabla 4 resume la evaluación de los materiales de registro producidos con un papel de soporte prepintado.

En la Tabla 5, las densidades de imagen máximas alcanzadas (D.E. máx.) De los papeles frescos con los valores correspondientes después de la impresión térmica de los papeles almacenados (sin imprimir) durante 4 semanas a 60 °C y 50% de humedad relativa y cambio en la blancura del papel después del almacenamiento para muestras seleccionadas.

Para los papeles envejecidos artificialmente por almacenamiento, también se llevó a cabo la determinación cuantitativa del revelador de color en los papeles frescos y almacenados y, como control, la correspondiente determinación del formador de color como componente de recubrimiento, cuya experiencia no muestra prácticamente ningún cambio del tiempo de almacenamiento.

Cambios en la  $DO \leq 10\%$  son tolerables y no perjudican la usabilidad de los papeles. Para el cambio en el envejecimiento artificial, son tolerables cambios de  $\leq 15\%$ .

Tabla 3

Evaluación de las muestras de laboratorio (sustrato: papel sintético)										
N.º	Receta	Revelador	Blanco de base (%)	DO máx	Punto de partida estático (°C)	% de modificación de la DO				
						Envejecimiento artificial				Resistencia de la imagen impresa
						seco	húmedo	luz	TESA 3h	
1		FE1	88,6	1,29	85	-2,4	-2,3	-11,5	-21,1	-5,6
2		FE2	89,0	1,26	83	-7,9	-6,5	-19,0	-22,5	-28,0
3		FE3	88,4	1,35	85	-7,4	-5,3	-12,0	-10,3	-4,4
4	R1	FE4	88,4	1,22	99	-7,6	-13,6	-15,3	-17,4	-51,5
5		FE5	88,5	1,05	86	-1,0	-5,7	-31,3	-17,7	-54,1
6		FE6	89,9	1,26	96	-1,7	-3,3	-18,9	-12,4	-10,2
7		FE7	87,9	1,25	86	-2,4	-2,4	-22,4	-18,9	-22,2
8	R2*	FE10 + FE1	88,2	1,31	78	-1,6	-1,6	-18,3	-26,0	-5,3
9		FE5+FE1	86,2	1,25	79	-3,9	-5,5	-29,3	-32,5	-21,0
10 (comparación)		FE9	88,2	1,29	77	-2,5	-7,1	-18,8	-13,2	-3,3
11 (comparación)	R1	FE10	88,5	1,31	83	-1,2	-1,9	-20,8	-23,6	-4,0
* N.º 8, FEI es FE10, FEII es FE1										
N.º 9, FEI es FE5, FEII es FE1										

Tabla 4

Evaluación de la muestra de laboratorio (sustrato: papel con imprimación)									
N.º	Receta	Revelador	Blanco de base (%)	DO máx	Punto de partida estático (°C)	% de modificación de la DO			
						Envejecimiento artificial			Resistencia de la imagen impresa
						seco	húmedo	seco	TESA 3h ablandador
12	R3	FE1	87	1,37	87	-1,0	-16,9	-10,2	-29
13**		FE10	87,5	1,34	86	0	-1,6	-11,6	-26
14	R4	FE1	87,7	1,35	87	-3,7	-15,6	-8,5	-28
15**		FE10	88	1,31	87	0	-1,6	-16,8	-30
16	R5	FE1	87,4	1,36	85	-3,1	-14,0	-16,1	-27
17**		FE10	87,8	1,36	86	0	-2,2	-19,1	-29
18	R6	FE1	84,2	1,36	84	-3,0	-5,0	-9,2	-20
19**		FE10	87,3	1,30	83	-1,0	0	-14,3	-17
20	R12	FE1 + FE5	85,7	1,30	84	-2,3	-7,3	-15,5	-22
21	R7	FE1	85,3	1,37	84	-3,0	-14,8	-12,4	-31
22**		FE10	86,6	1,32	80	0	-1	-19,1	-26
23	R8	FE1	86,3	1,36	81	-3,0	-12,7	-10,6	-34
24**		FE10	87,2	1,34	81	0	-1,5	-18,5	-26
25	R9	FE1	86	1,42	81	-2,1	-11,5	-12,5	-27
26**		FE10	86,9	1,35	80	0	0	-18,7	-25
27*	R11	FE1 + FE10	85,5	1,34	78	-1,0	-1,5	-12,2	-25
28*		FE5+ FE10	86,1	1,28	80	0	-1,0	-16,1	-30
29*	R10	FE1 + FE10	87,0	1,33	81	0	-3,0	-12,8	-26
30*		FE5+ FE10	87,5	1,29	86	0	-2,4	-18,9	-27
* N.º 27: FEI es FE1, FEII es FE10, N.º 28: FEI es FE5, FEII es FE10, N.º 29: FEI es FE1, FEII es FE10, N.º 30: FEI es FE5, FEII es FE10									
** Comparación									

\* N.º 27: FEI es FE1, FEII es FE10, N.º 28: FEI es FE5, FEII es FE10, N.º 29: FEI es FE1, FEII es FE10, N.º 30: FEI es FE5, FEII es FE10

\*\* Comparación

Tabla 5

Evaluación de muestras seleccionadas de la Tabla 3 después del almacenamiento* en estado sin imprimir							
Parámetro de prueba	Muestra (N.º)	5	6	7	9	10 (comparación)	11(comparación)
Blancura de la superficie (%)	fresco	88,5	89,9	87,9	88,2	88,2	88,5
	4 semanas de almacenamiento	75,3	83,4	70,0	69,6	69,7	76,0
	% de modificación	-14,9	-7,6	-20,3	15,5	-20,9	-14,1
DO máx.	fresco	1,07	1,21	1,20	1,14	1,30	1,32
	4 semanas de almacenamiento	0,84	0,90	1,04	0,79	0,55	1,05
	% de modificación	-21,5	-25,6	-13,3	30,7	- 42,3	-20,5
FE (mg/m <sup>2</sup> )	Fresco	608	673	561	637	516	554
	4 semanas de almacenamiento	552	664	541	387	284	520
	% de modificación	-9,2	-1,3	-3,6	-39,2	-45,0	-6,1
FBB (mg/m <sup>2</sup> )	fresco	308	300	294	337	329	301
	4 semanas de almacenamiento	307	310	280	319	307	295
	% de modificación	-0,3	3,3	-4,8	-5,3	-6,7	-2,0
*Envejecimiento 60 °C/50% de humedad relativa							

5

El material de registro termosensible según la invención presenta en particular las siguientes propiedades ventajosas:

10 (1) La imagen grabada de los materiales de registro termosensibles según la invención con el revelador de color según la invención tiene una densidad de impresión máxima que corresponde a la densidad de impresión de las muestras de comparación (valores de DO máx. de las Tablas 3, 4), es estable en las condiciones de envejecimiento artificial y está probado Los efectos de los agentes hidrófobos (adhesivos, plastificantes) apenas se desvanecen, comparables al rendimiento de los conocidos materiales reveladores no fenólicos (Tablas 3, 4).

15 (2) La blancura de la superficie de los materiales de registro termosensibles según la invención, tanto en estado fresco como después del almacenamiento en condiciones climáticas severas, es mejor o comparable a las muestras de comparación con reveladores de color de la técnica anterior (Tabla 5).

20 (3) La temperatura a partir de la cual se produce un encanecimiento visiblemente perceptible de los materiales de registro termosensibles según la invención (punto de partida estático, Tablas 3, 4) es comparable o superior a la de los papeles de comparación, incluso cuando se utiliza revelador de color mezclas.

25 (4) El material de registro termosensible de acuerdo con la invención muestra una ligera disminución en el rendimiento de escritura después de cuatro semanas de almacenamiento en el estado sin imprimir en condiciones extremas de almacenamiento, que es comparable o mejor que la de los papeles de comparación (Tabla 5, cambio de DO máx, muestras números 5, 6, 7, 9 respecto 10 y 11).

30 (5) La disminución en la concentración de revelador de color en la capa de formación de color termosensible de los materiales de registro termosensibles de acuerdo con la invención después del almacenamiento es pequeña (muestras Nros. 5, 6 y 7 de la Tabla 5 ( $\leq 10\%$ )) y apenas afecta el rendimiento de la escritura. Por el contrario, el uso de reveladores no fenólicos conocidos (muestra N.º 10, tabla 5) conduce a pérdidas significativas en la cantidad de revelador de color en el papel ya un rendimiento de escritura inaceptablemente bajo después del almacenamiento.

35 (6) Pueden usarse agentes antienviejecimiento convencionales para aumentar la estabilidad de la imagen en el envejecimiento artificial y en relación con los agentes hidrófobos en los papeles según la invención (Tabla 4, muestras números 18 y 20).

(7) Las mezclas de los reveladores de color en los materiales de registro termosensibles de acuerdo con la invención entre sí o con reveladores no fenólicos conocidos no presentan inconvenientes con respecto a la blancura de la superficie o la temperatura inicial y pueden utilizarse ventajosamente para mejorar las propiedades de rendimiento de manera selectiva y/o la economía del sistema de revelado del color del material termosensible según la invención para controlar el material de registro.

5

(8) Con el proceso de producción de acuerdo con la invención, en particular, se puede producir un material de registro termosensible de alta calidad en todos los aspectos importantes relacionados con la aplicación en condiciones económicamente ventajosas.

10

(9) Hasta ahora ha sido posible mejorar las propiedades individuales que son importantes en la aplicación, pero el punto clave del material de registro termosensible según la invención es optimizar todas las propiedades importantes.

5



10

15

20

25

30

35

40

45

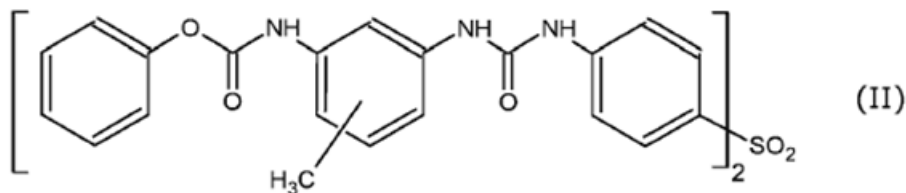
50

55

16



13. Material de registro termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa formadora de color termosensible contiene un compuesto de urea-uretano de la fórmula general (II)



14. Procedimiento para producir un material de registro termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una suspensión acuosa que contiene los materiales de partida de la capa formadora de color termosensible se aplica a un sustrato portador y se seca, en donde la suspensión de aplicación acuosa tiene un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 75% en peso, de preferencia, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50% en peso, y se aplica con el procedimiento de revestimiento de cortina a una velocidad de funcionamiento del sistema de revestimiento de al menos aproximadamente 400 m/min, preferiblemente de al menos aproximadamente 1000 m/min, de muy particular preferencia, al menos aproximadamente 1500 m/min, y se seca.

15. Material de registro termosensible obtenible mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 14.