

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 007**

51 Int. Cl.:

B41M 5/323 (2006.01)

B41M 5/333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2020** **E 20164949 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2022** **EP 3885152**

54 Título: **Uso de N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea como revelador cromático en un material de registro sensible al calor**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2022

73 Titular/es:

**KOEHLER INNOVATION & TECHNOLOGY GMBH
(100.0%)
Hauptstraße 2-4
77704 Oberkirch, DE**

72 Inventor/es:

**HORN, MICHAEL;
STALLING, TIMO y
STEPPAT, MAREN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 926 007 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea como revelador cromático en un material de registro sensible al calor

5 La presente invención se refiere al uso de N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea como revelador cromático en un material de registro sensible al calor, en donde el material de registro sensible al calor comprende un sustrato de soporte, una capa de formación de color sensible al calor aplicada sobre un lado del sustrato de soporte, que comprende como al menos un revelador cromático no fenólico N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea y al menos un formador de color, así como una denominada preparación del lado trasero aplicada en el lado que se encuentra opuesto al lado del sustrato de soporte que lleva la capa sensible al calor, con el objetivo de la limitación de la pérdida de la potencia de escritura inducida por calor tras almacenamiento a largo plazo del material de registro no impreso térmicamente.

Por el estado de la técnica se conoce el uso de N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea como revelador cromático en un material de registro sensible al calor.

15 El documento US2005221982 divulga el uso de N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea como revelador cromático en un material de registro sensible al calor. A este respecto se usan distintas formas cristalinas de esta sustancia con patrones de difracción de rayos X definidos.

Las preparaciones de lado trasero se usan en unión con materiales de registro sensibles al calor, para obtener etiquetas adhesivas sensibles a la presión (termoetiquetas) o para mejorar diversas propiedades de aplicación técnica. En el caso de la preparación de lado trasero puede tratarse en particular de una capa autoadhesiva o de un revestimiento ("back-coat") que está constituido esencialmente por aglutinantes poliméricos y pigmentos.

20 Por el estado de la técnica se conocen materiales de registro sensibles al calor dotados en el lado trasero de una capa autoadhesiva (las denominadas termoetiquetas) para la termoimpresión directa.

En el documento JPS59162087A, el documento US4370370A y el documento US4388362A se describen termoetiquetas con un papel antiadhesivo.

25 El documento DE19757589B4 describe una termoetiqueta libre de papel antiadhesivo ("linerless") con una capa protectora sobre la capa sensible al calor.

El documento DE19806433B4 divulga una termoetiqueta linerless con una capa protectora libre de compuestos de silicona, que se ha endurecido por medio de radiación actínica.

30 El documento EP0600622A1 y el documento DE19724647C1 describen una termoetiqueta linerless con una capa protectora, que se ha revestido en el lado trasero con adhesivos termofusibles.

El documento EP1085069B1 y el documento EP2474963B1 divulgan materiales de termoetiqueta en realización linerless con un adhesivo activable con calor, en donde las termoetiquetas se describen tanto con como sin capa protectora.

35 El documento EP 3219507A1 reivindica una termoetiqueta linerless sin verdadera capa protectora, en la que la superficie de la capa sensible al calor se ha configurado de manera no adhesiva en comparación con los adhesivos.

Los materiales de registro sensibles al calor dotados de los denominados revestimientos "back-coat" para la mejora de la capacidad de impresión en el lado trasero con procedimientos de impresión convencionales o para la minimización de la tendencia al enrollado ("curling") de un sustrato de soporte con condiciones de humedad no favorables se conocen igualmente por el estado de la técnica.

40 Así puede mejorarse de manera eficaz el distinto comportamiento de contracción de los dos lados del sustrato de soporte de materiales de registro sensibles al calor con distinta humedad ambiente (distinta absorción de vapor de agua de los dos lados/líneas) mediante revestimientos del lado trasero. El documento US6667275B2 divulga por ejemplo un revestimiento del lado trasero de múltiples capas para materiales de registro sensibles al calor para influir ventajosamente en la tendencia al enrollado de la banda del material de soporte.

45 El documento JP2018167483 divulga posibilidades de mejorar la estabilidad de la imagen de la escritura generada térmicamente en el caso de materiales de registro sensibles al calor, que se han solicitado en el lado trasero con tintas de impresión o tintas a base de aceite, aplicándose entre otras cosas revestimientos sobre el lado trasero. Con frecuencia contienen las formulaciones de estos revestimientos del lado trasero como componente esencial polímeros

en emulsión acuosos, tal como por ejemplo látices de SB o de acrilato.

5 El documento JP2003175671 por ejemplo reivindica revestimientos del lado trasero preparados con látices acuosos para materiales de registro sensibles al calor que forman películas de polímero blandas ($T_g \geq 30^\circ$). El documento JPH0720735B2 y el documento JP2000204123 divulgan formulaciones back-coat con polímeros en emulsión de acrilato para materiales de registro sensibles al calor.

10 En la capa de formación de color de materiales de registro sensibles al calor están presentes habitualmente un formador de color y un revelador cromático, que reaccionan entre sí bajo la acción de calor y, así, conducen a un desarrollo de color. Son muy comunes los reveladores cromáticos fenólicos económicos (bisfenol A, bisfenol S, etc.). Con estos, pueden obtenerse termoetiquetas que presentan un perfil de potencia aceptable para determinadas aplicaciones.

15 Las termoetiquetas, que contienen un revelador cromático no fenólico en la capa de formación de color sensible al calor, se conocen igualmente por el estado de la técnica. Estos fueron desarrollados para mejorar la estabilidad de la imagen de la escritura, en particular también cuando el material de registro sensible al calor impreso entra en contacto con sustancias hidrófobas, tal como sustancias o bien materiales o bien aceites que contienen plastificantes. Además de las ventajas técnicas, en particular las discusiones públicas sobre el potencial tóxico de productos químicos (bis)fenólicos han reanimado fuertemente el interés de reveladores cromáticos no fenólicos.

20 Mediante el almacenamiento durante espacios de tiempo más largos, en particular a temperatura ambiente y/o humedad del aire elevadas, de termoetiquetas autoadhesivas térmicamente no impresas ("blancas") o materiales de registro sensibles al calor dotados de revestimientos back-coat pueden producirse alteraciones de propiedades de aplicación técnica. En particular, con los materiales de registro sensibles al calor dotados de preparaciones del lado trasero de este tipo tras el almacenamiento ya no pueden conseguirse los valores específicos del grado de ennegrecimiento de la impresión (por ejemplo del código de barras o de la imagen de la escritura) o del blanco de la superficie. Un grado de ennegrecimiento más bajo de la impresión conduce sin embargo en general a la reducción del contraste de lectura y se empeora adicionalmente mediante la disminución del blanco de fondo. Dado que en particular 25 en la aplicación de etiquetas es importante la legibilidad por ejemplo del código de barras, repercuten los bajos valores de contraste negativamente sobre esta propiedad de aplicación técnica esencial. Como origen de este fenómeno se considera la capa de adhesivo en el lado trasero y/o el revestimiento de back-coat, de los cuales en el transcurso del tiempo de almacenamiento migran sustancias por el sustrato de soporte hacia la capa de registro sensible al calor químicamente reactiva e interactúan de manera dañina para el proceso de termoimpresión posterior con los 30 componentes esenciales para la reacción de formación de color, en particular con el revelador cromático. La mayor contribución a la problemática de migración la producen las sustancias con masa molar relativamente baja (< 10 kDa). La alteración del rendimiento tras el almacenamiento puede producirse también cuando se usa un adhesivo activable con calor, es decir un adhesivo sólido a temperatura ambiente.

35 En medida especial, los reveladores cromáticos con estructuras químicas más complejas en comparación con (bis)fenoles de estructura relativamente sencilla, que tienen una pluralidad de sitios reactivos en la molécula, tal como es esto el caso en general en reveladores cromáticos no fenólicos, en particular sin embargo en sustancias reveladoras cromáticas de sulfonilurea (reveladores SU), tal como N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea, pueden estar afectados por la problemática de la interacción indeseada con sustancias que pueden liberarse de los materiales de registro sensibles al calor dotados de una preparación del lado trasero.

40 Para garantizar la resistencia a la cohesión dentro de la capa adhesiva de adhesivos sensibles a la presión y la resistencia a la adhesión (adherencia) frente al sustrato se usan en formulaciones típicas de adhesivos sensibles a la presión además de un polímero base resinas pegajosas no poliméricas (por ejemplo, resinas naturales o de carbono) y/o plastificantes, agentes de pegajosidad (tackifier) así como dado el caso otros aditivos de bajo peso molecular tal como agentes reticulantes, estabilizadores entre otros.

45 Se considera que los polímeros base contienen monómeros residuales u oligómeros procedentes del proceso de síntesis y pueden formar otros monómeros mediante la degradación hidrolítica favorable con altas humedades ambiente y temperaturas, puede distinguirse fácilmente el potencial de migración inherente a una capa adhesiva de sustancia de bajo peso molecular.

50 Lo mismo se aplica para los látices de SB y de acrilato usados con frecuencia como aglutinantes o agentes de barrera en revestimientos del lado trasero y producidos mediante polimerización en emulsión.

Además de las posibilidades expuestas anteriormente de la presencia de monómeros residuales en el látex, debe tenerse en cuenta la presencia de sustancias típicas condicionadas por el proceso tal como tensioactivos, jabones, iniciadores durante la polimerización en emulsión en la evaluación del potencial de migración de los componentes poliméricos de los revestimientos back-coat.

El estado de la técnica ofrece para termoetiquetas adhesivas sensibles a la presión distintas soluciones de este problema: La aplicación de una capa adicional entre el lado trasero del sustrato de soporte y la capa de adhesivo (el denominado back coat), tal como se describe en el documento US4370370A y el documento EP2474963B1, o la incorporación de sustancias especiales, por ejemplo poli(alcoholes vinílicos) carboxilados, en la capa de adhesivo, tal como se describe en el documento JPS59162087A.

5

Estas soluciones son desventajosas sin embargo desde el punto de vista económico, dado que requieren etapas de producción técnica adicionales y hacen que el material de etiquetas sea en total más complejo, y solo puede minimizarse el problema de migración de revestimientos del lado trasero cuando estos tienen aglutinantes más caros, de baja migración.

10 De manera sorprendente se ha encontrado ahora que los inconvenientes expuestos anteriormente pueden solventarse mediante el uso de una forma polimorfa específica del revelador cromático no fenólico N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea. En particular, el uso conduce a una limitación de la pérdida de la potencia de escritura tras el almacenamiento en condiciones ambiente exigentes de materiales de registro sensibles al calor dotados de preparaciones del lado trasero.

15 La potencia de escritura está caracterizada entre otras cosas por el contraste de impresión relativo y la densidad de imagen.

El objetivo de la presente invención es optimizar el perfil de propiedades de un material de registro sensible al calor no impreso térmicamente, que lleva en el lado trasero una capa adhesiva y/o un revestimiento funcional, en particular conseguir una limitación lo más amplia posible de la pérdida de la potencia de escritura tras el almacenamiento, en particular también cuando el material de registro sensible al calor se expone a un tiempo de almacenamiento más largo. Es decir, el consumo preferente del material de registro sensible al calor debe mejorarse.

20

El objetivo mencionado anteriormente se resuelve mediante el uso de N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea con un patrón de difracción de rayos X con ángulos de Bragg ($2\theta/\text{CuK}\alpha$) de 10,3, 11,0, 12,9, 13,2, 15,4, 17,1, 18,0, 18,2, 19,4, 20,0, 20,7, 21,2, 23,0, 24,9, 25,3, 26,5, 26,8, 27,5, 30,7, 32,7 (β -PF201) como revelador cromático en un material de registro sensible al calor, que comprende un sustrato de soporte, una capa de formación de color sensible al calor aplicada sobre un lado del sustrato de soporte, que comprende al menos N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea como revelador cromático no fenólico y al menos un formador de color, así como una capa adhesiva y/o un revestimiento, para mejorar las propiedades de aplicación técnica (por ejemplo, la capacidad de impresión en el lado trasero con procedimientos de impresión convencionales y/o la tendencia al enrollado), en el lado del sustrato de soporte opuesto a la capa de formación de color sensible al calor, para la limitación de la pérdida del contraste de impresión relativo y/o de la densidad de imagen y/o de la reducción de la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie, en donde el contraste de impresión relativo del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración (tal como se define a continuación) asciende a al menos el 70 % y/o la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de densidad óptica del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 35 % del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento y/o la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie (mg/m^2) del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador cromático antes del almacenamiento.

25

30

35

El uso de acuerdo con la invención se refiere en particular al caso muy relevante en la práctica de un material de registro sensible al calor autoadhesivo, por tanto un material de registro sensible al calor que presenta una capa adhesiva en el lado del sustrato de soporte opuesto a la capa de formación de color sensible al calor.

40

Preferentemente, el contraste de impresión relativo de los papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración (tal como se define a continuación) asciende a al menos el 80 %.

45

Preferentemente, la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de densidad óptica de los papeles almacenados de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 40 %, de manera especialmente preferente a al menos el 50 %.

Preferentemente, la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie en papeles almacenados de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador cromático antes del almacenamiento.

50

En el contexto de la presente divulgación, almacenamiento significa que el material de registro sensible al calor se almacena durante cuatro semanas entre dos placas de vidrio a 60 °C, una presión de 1350 N/m², una humedad del aire relativa del 50 % y con exclusión de luz (ensayo de migración).

El ensayo de migración (ensayo de migración de adhesivo), la determinación de la densidad de imagen, del contraste

de impresión relativo así como la determinación cuantitativa de la concentración por unidad de superficie de formadores de color y reveladores cromáticos se describe a continuación:

(1) Determinación del grado de blancura

5 El grado de blancura del lado que porta el revestimiento sensible al calor (= lado superior) de los papeles de termoetiquetas se determinó según la norma ISO 2470 con un espectrofotómetro Elrepho 3000.

El % de disminución del grado de blancura tras el almacenamiento se determina por medio de la Ec.1

$$\% \text{ de grado de blancura que queda} = \left(\frac{\text{grado de blancura tras el almacenamiento}}{\text{grado de blancura antes del almacenamiento}} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

(2) Determinación de la densidad de imagen:

10 La densidad de imagen (densidad óptica, D.O.) se midió con un densitómetro SpectroEye de X-Rite, en donde la incertidumbre de medición de los valores de D.O. se calcula en ≤ 2 %. La dispersión de los valores de % calculados según al (Ec. 3) asciende a $\leq \pm 2$ puntos porcentuales.

(3) Determinación del contraste de impresión relativo:

El contraste relativo se calcula por medio del valor de la densidad óptica de una zona impresa térmicamente (DO_s) y de la densidad óptica de una zona no impresa (DO_w) según la Ec. (2) (s = zona negra, w = zona blanca):

$$15 \quad \% \text{ de contraste relativo} = \left(\frac{DO_s - DO_w}{DO_s} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

(4) Ensayo de migración (ensayo de migración de adhesivo):

20 Un material de registro sensible al calor A4 con una capa adhesiva, en el lado del sustrato de soporte opuesto a la capa de formación de color sensible al calor se divide a lo largo en tres tiras de 6 cm de ancho. Dos tiras se someten al almacenamiento durante cuatro semanas entre dos placas de vidrio a 60 °C, una presión de 1350 N/m², una humedad del aire relativa del 50 % y con exclusión de luz, mientras que una tira se imprime según (2) y se mide (D.O., densidad de imagen antes del almacenamiento).

25 Tras el almacenamiento y climatización hasta temperatura ambiente se imprimen las dos tiras de manera correspondiente a (2), se determina la densidad óptica, se promedia y se relaciona de manera correspondiente a la fórmula (Ec. 2) con los valores de densidad de imagen determinados de manera análoga de la muestra no almacenada.

$$\% \text{ de densidad de imagen que queda} = \left(\frac{\text{densidad de imagen tras el almacenamiento}}{\text{densidad de imagen antes del almacenamiento}} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

(5) Determinación cuantitativa de la concentración por unidad de superficie del formador de color y revelador cromático, en particular del revelador cromático:

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

Preparación de muestra: Se perforaron dos áreas circulares de la muestra de papel con un punzón (superficie 0,000402 m²). Las muestras de papel se extrajeron con 3 ml de acetonitrilo (calidad de HPLC) en un baño de ultrasonido durante 30 minutos. En el caso de que el extracto estuviera turbio, se filtra este a través de un filtro de 0,45 µm. De acuerdo con el estándar se inyectan 10 µl.

35 Separación por HPLC de los ingredientes: Por medio del automuestreador se aplicó el extracto anterior en la columna de separación (Synergi 4µm Fusion RP80A, 250 x 3 mm, anteriormente columna previa SecurityGuard con cartucho 4 x 2 mm) y se eluyó con el eluyente acetonitrilo:H₂O con el 0,1 % de ácido fórmico (60:40 partes en volumen) con un gradiente de acetonitrilo (con el 0,1 % de ácido fórmico).

40 La evaluación cuantitativa de los cromatogramas se lleva a cabo comparando el área de los picos de muestra asignados durante los tiempos t con una línea de calibración determinada utilizando el patrón de referencia. El error de medición en la cuantificación por HPLC asciende a ± 2 %.

La preparación de los compuestos polimorfos (α - y β -PF201) se realiza según procedimientos conocidos.

La tabla 1 resume las propiedades de medición técnica más importantes de las formas polimorfas sometidas a estudio de PF201, incluyendo las reflexiones más intensas del difractograma de polvo de rayos X (XRPD), las bandas de FTIR

características y el comportamiento en fundido (DSC).

Tabla 1

Revelador cromático	Polimorfo	Valores 2 θ de los picos de XRD más intensos#	Punto de fusión (°C), Aparición (DSC)‡	Bandas de IR características (cm ⁻¹)*
PF201	α	8,5, 9,5, 11,8, 12,1, 12,2, 13,7, 14,1, 16,6, 17,1, 18,3, 18,6, 19,1, 19,3, 20,1, 20,4, 20,9, 21,3, 23,1, 24,2, 24,6, 25,0, 27,9, 28,6	161-162	1370 i; 1662 i; 3328 m
	β	10,3, 11,0, 12,9, 13,2, 15,4, 17,1, 18,0, 18,2, 19,4, 20,0, 20,7, 21,2, 23,0, 24,9, 25,3, 26,5, 26,8, 27,5, 30,7, 32,7	166-167	1383 i; 1682 i; 3345 m

XRD, Bruker D2 Phaser, electrodo de Cu, 30 kV, detector Lynxeye.
 ‡ aparato Netsch DSC 200 F3 Maia®, crisol de Al con tapa perforada, soldada en frío, velocidad de calentamiento 10 K/min, 25 °C a 200 °C bajo atmósfera de N₂.
 * FTIR, piezas prensadas de KBr; i = intenso, m = medio.

- 5 La elección del sustrato de soporte para el material de registro sensible al calor no es crítica. Sin embargo se prefiere bajo puntos de vista económicos y relevantes para el medioambiente que el sustrato de soporte comprenda papel, papel sintético y/o una lámina de plástico, en particular papel.

Dado el caso, entre el sustrato de soporte y la capa sensible al calor está presente al menos una capa intermedia adicional ("trazo delantero"), en donde a esta le corresponde la tarea de mejorar la lisura de superficie del soporte para la capa sensible al calor y garantizar una barrera de calor entre el sustrato de soporte y la capa sensible al calor.

- 10 Preferentemente, en esta capa intermedia como pigmentos se usan pigmentos de esfera hueca orgánicos y/o caolines calcinados.

También puede estar presente al menos una capa protectora y/o al menos una capa que favorece la capacidad de impresión en el material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención, en donde estas capas están aplicadas sobre la capa sensible al calor.

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

- 20 Colorantes especialmente preferidos de tipo fluorano:

- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-4-toluidinamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino) fluorano,
 25 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-dietilamino-7-(3-trifluorometilanilino) fluorano,
 3-N-n-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metil-anilino) fluorano,
 30 3-N-n-dibutilamino-7-(2-cloranilino) fluorano,
 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano y/o
 35 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano.

Los formadores de color pueden usarse como sustancias individuales como también como mezclas discretionales de dos o varios formadores de color, siempre que las propiedades de aplicación técnica deseadas de los materiales de registro no sufran con esto.

- 40 El formador de color se encuentra preferentemente en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente 8 a aproximadamente 20, con respecto al

contenido en sólidos total de la capa sensible al calor.

Como revelador cromático se usa el revelador cromático no fenólico Pergafast 201® en la modificación polimorfa con el punto de fusión más alto (polimorfo β de la tabla 1 = β -PF201), de manera individual o como mezcla con otras formas polimorfas del mismo revelador cromático o con reveladores cromáticos químicamente distintos.

- 5 La cantidad de revelador cromático asciende preferentemente a de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 35 % en peso, de manera especialmente preferente a de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 % en peso, con respecto al contenido en sólidos total de la capa sensible al calor.

Además de la al menos una modificación polimorfa del revelador cromático (β -PF201) pueden encontrarse en la capa de formación de color sensible al calor uno o varios agentes de sensibilización, denominados también disolventes
10 térmicos, lo que tiene la ventaja de que el control de la sensibilidad a la presión térmica es más fácil de implementar.

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

- 15 Preferentemente, el agente de sensibilización es una amida de ácido graso, tal como estearamida, behenamida o palmitamida, una amida de etilen-bis-ácido graso, tal como amida de ácido *N,N'*-etilen-bis-esteárico o amida de ácido *N,N'*-etilen-bis-oleico, una alcanolamida de ácido graso, tal como *N*-(hidroximetil)estearamida, *N*-hidroximetilpalmitamida o hidroxietilestearamida, una cera, tal como cera de polietileno o cera montana, un éster de ácido carboxílico, tal como tereftalato de dimetilo, tereftalato de dibencilo, 4-benciloxi-benzoato de bencilo, oxalato de di-(4-metilbencilo), oxalato de di-(4-clorobencilo) u oxalato de di-(4-bencilo), un éter aromático, tal 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 bencenosulfonanilida o *N*-bencil-4-toluensulfonamida o hidrocarburos aromáticos, tal como 4-bencilbifenilo.

- 20 El agente de sensibilización se encuentra preferentemente en una cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente 15 a aproximadamente 25, con respecto al contenido en sólidos total de la capa sensible al calor.

En otra forma de realización preferente, además del formador de color, el revelador cromático libre de fenol y el agente de sensibilización se encuentra opcionalmente al menos una estabilizador (agente protector frente al envejecimiento) para el complejo de color en la capa de formación de color sensible al calor.

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

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

El estabilizador está presente preferentemente en una cantidad de 0,2 a 0,5 partes en peso, con respecto a el al menos un revelador cromático libre de fenol.

- 40 En una forma de realización preferida adicional, en la capa de formación de color sensible al calor está presente al menos un aglutinante. En su caso se trata preferentemente de almidón soluble en agua, derivados de almidón, bioláticas a base de almidón del tipo EcoSphere®, metilcelulosas, hidroxietilcelulosas, carboximetilcelulosas, poli(alcoholes vinílicos) saponificados parcialmente o por completo, poli(alcoholes vinílicos) modificados químicamente o copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de (met)acrilato de acrilamida, terpolímeros de acrilamida-acrilato-metacrilato, poli(acrilatos), éster de ácido poli(met)-
45 acrílico, copolímeros de acrilato-butadieno, poli(acetatos de vinilo) y/o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno.

- Para conseguir características de potencia de aplicación técnica específicas de materiales de registro sensibles al calor, preferentemente de materiales de registro sensibles al calor autoadhesivos, en particular de etiquetas autoadhesivas, se encuentra el aglutinante preferentemente en forma reticulada en la capa sensible al calor, en donde se ajusta el grado de reticulación óptimo del aglutinante en la etapa de secado del proceso de revestimiento en presencia de un agente reticulante (reticulador).

En el caso de los reticuladores puede tratarse de aldehídos polivalentes tal como glioxal, dialdehidoalmidón,

glutaraldehído etc., dado el caso en mezcla con sales de boro (borax), de sales o ésteres del ácido glioxílico, de reticuladores a base de carbonato de amonio-zirconio, de resinas de poliamidoamino-epiclorhidrina (resinas PAE), de dihidrazida de ácido adípico (AHD), ácido bórico o sus sales entre otros.

5 Los aglutinantes autorreticulantes, tal como poli(alcoholes vinílicos) o acrilatos especialmente modificados, permiten una reticulación por completo sin reticulador, gracias a los grupos reactivos, reticulables, que están incorporados ya en el polímero de aglutinante.

El reticulador se encuentra preferentemente en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2, con respecto a la proporción de aglutinante reticulable de la capa sensible al calor.

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

15 El agente de separación se encuentra preferentemente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, con respecto al contenido en sólidos total de la capa sensible al calor.

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

25 Pigmentos especialmente adecuados son pigmentos inorgánicos, tanto de origen sintético como de origen natural, preferentemente arcillas, carbonatos de calcio precipitados o naturales, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, ácidos silícicos, ácidos silícicos precipitados y pirogénicos (por ejemplo, tipos de Aerodisp®), tierras de diatomeas, carbonatos de magnesio, talco, sino también pigmentos orgánicos, tales como pigmentos huecos con una pared de copolímero de estireno/acrilato o polímeros de condensación de urea/formaldehído. Estos pueden usarse solos o en mezclas discretionales.

30 Los pigmentos se encuentran preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 50 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 40 % en peso, con respecto al contenido en sólidos total de la capa sensible al calor.

35 Para controlar la blancura superficial del material de registro sensible al calor, pueden incorporarse blanqueadores ópticos (agentes de blanqueo óptico) en la capa de formación de color sensible al calor. En el caso de estos se trata preferentemente de derivados de estilbena.

40 Para mejorar determinadas propiedades de recubrimiento, se prefiere en el caso particular añadir a las partes constituyentes ineludibles del material de registro sensible al calor otras partes constituyentes, en particular adyuvantes de reología, tal como por ejemplo espesantes y/o tensioactivos.

El peso de aplicación por unidad de superficie de la capa sensible al calor (seca) asciende preferentemente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 g/m², preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 g/m².

45 El material de registro sensible al calor descrito anteriormente puede obtenerse con procedimientos de producción conocidos.

Es ventajoso cuando la capa de formación de color sensible al calor seca se somete a una medida de lisura. En este sentido es ventajoso, ajustar la lisura de Bekk, medida según la norma ISO 5627: 1995-03, a de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 s, preferentemente a de aproximadamente 250 a aproximadamente 600 s.

50 La rugosidad de superficie (PPS) según la norma ISO 8791-4: 2008-05 se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 2,50 µm, preferentemente en el intervalo de 1,00 y 2,00 µm.

El material de registro sensible al calor está preferentemente libre de fenol y es muy adecuado para aplicaciones en las que un termopapel se dota en el lado trasero de una capa de adhesivo, que se imprime en el procedimiento térmico directo y debe garantizarse una alta capacidad de almacenamiento también en condiciones ambientales duras, en relación a la potencia de escritura especificada, blancura de fondo y valores de contraste.

5 Con respecto a la elección del adhesivo aplicado en el lado trasero, la presente invención tampoco está sujeta a limitaciones esenciales. Tanto los adhesivos pegajosos a temperatura ambiente, como también aquellos en los que se inicia la pegajosidad solo tras una activación (por ejemplo, mediante calor), se tienen en cuenta. Pueden usarse tanto adhesivos que se adhieren de manera permanente como también adhesivos que pueden separarse. Tampoco limita el alcance de la invención de ninguna manera la tecnología de aplicación de la masa adhesiva sobre el lado trasero del material de registro sensible al calor. Pueden usarse dispersiones acuosas del adhesivo o adhesivos suspendidos o disueltos en medios orgánicos como también adhesivos aplicados en el estado fundido (adhesivos termofusibles).

15 El peso de aplicación por unidad de superficie de la capa de adhesivo secada asciende preferentemente a de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 g/m², preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 30 g/m².

20 El uso de acuerdo con la invención está caracterizado además preferentemente por que el contraste de impresión relativo de los papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 70 % y/o la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de D.O. de los papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 35 % del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento.

25 El uso de acuerdo con la invención está caracterizado además preferentemente por que el contraste de impresión relativo de los papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 70 % y/o la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie (mg/m²) en papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador antes del almacenamiento.

30 El uso de acuerdo con la invención está caracterizado además preferentemente por que la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de D.O. de los papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 35 % del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento y/o la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie (mg/m²) en papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador antes del almacenamiento.

En otra forma de realización preferente, el uso de acuerdo con la invención está caracterizado por que el contraste de impresión relativo de los papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 70 %, preferentemente a al menos el 80 %.

35 En otra forma de realización preferente, el uso de acuerdo con la invención está caracterizado por que la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de D.O. de los papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 40 %, preferentemente a al menos el 50 %, del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento.

40 En otra forma de realización preferente, el uso de acuerdo con la invención está caracterizado por que la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie (mg/m²) en papeles almacenados de manera correspondiente al ensayo de migración asciende a al menos el 25 %, preferentemente a al menos el 30 %, de la cantidad de revelador antes del almacenamiento.

45 En resumen puede sostenerse que se ha mostrado de manera sorprendente que es posible obtener, mediante el uso de una modificación polimorfa específica del revelador cromático libre de fenol Pergafast 201® SK, materiales de registro sensibles al calor, en particular termoetiquetas, que se caracterizan tras un almacenamiento a largo plazo en condiciones ambiente duras por estabilidad excelente de la blancura de superficie, una alta potencia de escritura y buenos valores de contraste de la imagen de impresión durante la impresión térmica.

Ejemplos

Como revelador de comparación se recurre a la modificación polimorfa de bajo punto de fusión de Pergafast 201® (α -polimorfo de la tabla 1).

50 Acabado de los termopapeles como etiqueta autoadhesiva

Aplicación en el lado trasero de una capa de adhesivo sobre una hoja A4

a) La dispersión de adhesivo se aplica con una rasqueta sobre el lado trasero de un papel A4 que porta en el lado delantero la capa sensible al calor (termopapel) y se seca a como máximo 70 °C con un secador de aire caliente. Para la protección de la capa adhesiva en el proceso de procesamiento posterior se aplica por revestimiento un papel antiadherente siliconizado, evitando inclusiones de aire y arrugas, sobre la capa adhesiva.

5 b) En presencia de una "estructura tipo sándwich de adhesivo-liner", que está constituida por una capa de adhesivo delgada que se encuentra entre dos papeles antiadherentes, se aplica por revestimiento, tras la separación de uno de los dos papeles liner, la capa de adhesivo (lado pegajoso) sobre el lado trasero del termopapel A4, evitando inclusiones de aire y arrugas.

10 Es insignificante si en la producción de la termoetiqueta se aplica en primer lugar la capa adhesiva y a continuación se aplica la capa de registro sensible al calor sobre el lado opuesto que porta la capa de adhesivo.

La aplicación de una suspensión de aplicación acuosa para formar la capa de formación de color sensible al calor de un papel de registro sensible al calor tuvo lugar a escala de laboratorio por medio de una cuchilla dosificadora en el lado del trazo en un papel previamente pintado con un revestimiento de pigmento de 72 g/m².

15 La composición del trazo previo pigmentado no es crítica. Habitualmente está constituido este revestimiento por caolín calcinado y un aglutinante a base de estireno-butadieno y/o almidón. Son habituales también trazos previos con pigmentos (de esfera hueca) orgánicos dado el caso en mezcla con pigmentos inorgánicos. La cantidad de aplicación de esta capa pigmentada se encuentra entre aproximadamente 3 a 10 g/m².

20 Tras el secado de la suspensión de aplicación acuosa de la masa de revestimiento sensible al calor se obtuvo una hora de registro térmica. La cantidad de aplicación de la capa de formación de color sensible al calor se encontraba entre 3,8 y 4,3 g/m². Mediante aplicación según uno de los procedimientos expuestos anteriormente a) o b) sobre el lado de sustrato (lado trasero) opuesto al que porta la capa sensible al calor, de una capa de adhesivo, se obtiene un material compuesto adecuado para el uso como termoetiqueta. La cantidad de aplicación del adhesivo se encontraba en aproximadamente 20 g/m².

25 Por medio de los datos dados anteriormente, se produjo un material de registro sensible al calor o papel térmico, en donde se han recurrido a las siguientes formulaciones de suspensiones acuosas de aplicación para la formación de una estructura de material compuesto sobre el sustrato de soporte, tal como se ha expuesto anteriormente.

Preparación de las dispersiones (en cada caso para 1 parte en peso) para las suspensiones de aplicación:

30 La **dispersión A** acuosa (dispersión de formador de color) se preparó mediante molienda de 20 partes en peso de 3-N-n-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 (poli(alcohol vinílico) sulfonado, Nippon Ghosei) en un molino de perlas.

La **dispersión B** acuosa (dispersión de revelador cromático) se preparó mediante molienda de 40 partes en peso del revelador cromático junto con 66 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en el molino de perlas.

35 La **dispersión C** acuosa (dispersión de sensibilizador) que se preparó mediante molienda de 40 partes en peso de agentes de sensibilización con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de Ghosenex™ L-3266 en un molino de perlas.

Todas las dispersiones generadas mediante molienda tienen un tamaño de grano promedio D_(4,3) de 0,80 a 1,20 μm. La medición de la distribución del tamaño de grano de las dispersiones tuvo lugar por difracción láser con un aparato Coulter LS230 de la empresa Beckman Coulter.

40 La **dispersión D** (dispersión de aglutinante) era una dispersión de estearato de cinc al 20 %, que estaba constituida por 9 partes en peso de estearato de Zn, 1 parte en peso de Ghosenex™ L-3266 y 40 partes de agua.

El pigmento **P** era una suspensión de PCC al 56 %.

El **aglutinante** estaba constituido por una solución acuosa al 10 % de poli(alcohol vinílico) (Mowiol 28 a 99, Kuraray Europe).

45 El reticulador **V** era una solución acuosa al 42 % de un glioxal.

El reticulador **V** era una solución acuosa al 42 % de un reticulador a base de glioxal-borax (Cartabond TSI®, empresa Clariant)

Como **blanqueador óptico** se usó una solución acuosa al 31 % de un compuesto de tetrasulfo-estilbeno, Blankophor® PT (empresa Blankophor).

5 La suspensión de aplicación sensible al calor se preparó mediante mezclado con agitación de 1,6 partes de **A**, 1,5 partes de **B**, 1,5 partes de **C**, 70 partes de **D**, 188 partes de pigmento **P**, 400 partes de solución de **aglutinante**, 4 partes de **blanqueador óptico** y 14 partes de solución de reticulante **V** (todas las partes en peso) con consideración del orden de entrada **B, D, C, P, A, aglutinante, blanqueador óptico y V** y se llevó con agua hasta un contenido en sólidos de aproximadamente el 25 %.

Los siguientes adhesivos habituales en el comercio se usaron para confeccionar las termoetiquetas autoadhesivas: R5000N (empresa Avery Fasson) es un adhesivo separable a base de acrilato.

10 S2200 (empresa Avery Fasson) es un adhesivo termofusible de adherencia permanente para aplicaciones de frío profundo a base de copolímeros de estireno-isopreno y PVC.

Technomelt PS 8746 (empresa Henkel) es un adhesivo termofusible de adherencia permanente a base de caucho de síntesis.

15 Los materiales de registro sensibles al calor acabados de ese modo para dar termoetiquetas autoadhesivas se comprobaron/evaluaron tal como a continuación (tabla 2).

(1) Blancura de superficie (grado de blancura)

El grado de blancura del lado que porta el revestimiento sensible al calor (= lado superior) de los papeles de termoetiquetas se determinó según la norma ISO 2470 con un espectrofotómetro Elrepho 3000.

El % de disminución del grado de blancura tras el almacenamiento se determina por medio de la Ec.1

20
$$\% \text{ de grado de blancura que queda} = \left(\frac{\text{grado de blancura tras el almacenamiento}}{\text{grado de blancura antes del almacenamiento}} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

(2) Densidad de color dinámica:

25 Los termopapeles (tiras de 6 cm de anchura) se imprimieron térmicamente con el uso de la impresora de prueba Atlantek 200 (empresa Atlantek, EE. UU.) con una barra de impresión Kyocera de 200 dpi y 560 ohmios con un voltaje aplicado de 20,6 V y una anchura de pulso determinada mediante ensayos previos con un patrón de tablero de ajedrez sin niveles de energía, en donde la anchura de pulso se selecciona de modo que se consiga una densidad óptica de $1,20 \pm 0,05$. La superficie de un rombo del patrón de impresión corresponde a 80 x 80 puntos. La densidad de imagen (densidad óptica, D.O.) se midió con un densitómetro SpectroEye de X-Rite, en donde la incertidumbre de medición de los valores de D.O. se calcula en ≤ 2 %. La dispersión de los valores de % calculados según al (Ec. 2) asciende a $\leq \pm 2$ puntos porcentuales.

30 (3) Contraste de impresión relativo

El contraste relativo se calculó por medio del valor de la densidad óptica de una zona impresa térmicamente (DO_s) y de la densidad óptica de una zona no impresa (DO_w) según la Ec. (2) (s = zona negra, w = zona blanca):

$$\% \text{ de contraste relativo} = \left(\frac{DO_s - DO_w}{DO_s} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

(4) Ensayo de migración de adhesivo de papeles de termoetiquetas

35 Un papel A4 de termoetiquetas autoadhesivo se dividió a lo largo en tres tiras de 6 cm de ancho. Dos tiras se sometieron al almacenamiento durante cuatro semanas entre dos placas de vidrio a 60 °C, una presión de 1350 N/m², una humedad del aire relativa del 50 % y con exclusión de luz, mientras que una tira se imprimió según (2) y se midió (D.O., densidad de imagen antes del almacenamiento).

40 Tras el almacenamiento y climatización hasta temperatura ambiente se imprimieron las dos tiras de manera correspondiente a (2), se determinó la densidad óptica, se promedió y se relacionó de manera correspondiente a la fórmula (Ec. 2) con los valores de densidad de imagen determinados de manera análoga de la muestra no almacenada.

$$\% \text{ de densidad de imagen que queda} = \left(\frac{\text{Densidad de imagen tras el almacenamiento}}{\text{Densidad de imagen antes del almacenamiento}} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

La tabla 2 resume la evaluación de los materiales de registro acabados.

(5) Determinación cuantitativa de la concentración por unidad de superficie del formador de color y revelador cromático (tabla 3):

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

5 Preparación de muestras: Se perforaron 2 áreas circulares de la muestra de papel con un punzón (superficie 0,000402 m²). Las muestras de papel se extrajeron con 3 ml de acetonitrilo (calidad de HPLC) en un baño de ultrasonido durante 30 min. En el caso de que el extracto estuviera turbio, se filtró este a través de un filtro de 0,45 µm. De acuerdo con el estándar se inyectaron 10 µl.

10 Separación por HPLC de los ingredientes: Por medio del automuestreador se aplicó el extracto anterior en la columna de separación (Synergi 4µm Fusion RP80A, 250 x 3 mm, anteriormente columna previa SecurityGuard con cartucho 4 x 2 mm) y se eluyó con el eluyente acetonitrilo:H₂O con el 0,1 % de ácido fórmico (60:40 partes en volumen) con un gradiente de acetonitrilo (con el 0,1 % de ácido fórmico).

15 La evaluación cuantitativa de los cromatogramas se llevó a cabo comparando el área de los picos de muestra asignados durante los tiempos t con una línea de calibración determinada utilizando el patrón de referencia. El error de medición en la cuantificación por HPLC asciende a ±2 %.

De los ejemplos mencionados anteriormente puede deducirse que la etiqueta SK sensible al calor de la presente invención muestra en particular las siguientes propiedades ventajosas (la tabla 2 y 3):

20 (1) El grado de blancura de los papeles de termoetiquetas SK no impresos y almacenados con β PF 201 como revelador cromático es más alto que el del patrón de comparación con modificaciones polimorfas alternativas (α PF 201).

(2) El uso de β PF 201 como revelador cromático conduce a termoetiquetas SK, que tras almacenamiento a largo plazo en condiciones duras muestran densidades de impresión significativamente más altas que aquellas en las que se usan α PF 201 como revelador cromático.

25 (3) De (1) y (2) resulta con respecto al contraste una clara ventaja con respecto a las propiedades de potencia tras el almacenamiento para los papeles de termoetiquetas con β PF 201 como revelador cromático.

(4) La estabilidad química frente a partes constituyentes que pueden migrar desde la capa de adhesivo es significativamente más alta que en los ejemplos de comparación (tabla 3).

(5) Con el uso de β PF 201 puede obtenerse una termoetiqueta SK de alta calidad en cuestiones de aplicación técnica importantes.

30

Tabla 2

Adhesivo	Revelador*	Grado de blancura (%)*			Densidad de imagen*			Contraste relativo (%)*	
		Antes	Después	% de blancura que queda	Antes	Después	% de D.O.	Antes	Después
R5000	α PF201	93	74	80	1,23	0,37	30	95	63
	β PF201	94	77	82	1,25	0,74	59	96	89
S2200	α PF201	89	67	75	1,23	0,40	33	94	68
	β PF201	90	74	82	1,23	0,71	58	95	88
Technomelt	α PF201	93	67	72	1,23	0,39	32	95	68
	β PF201	94	74	79	1,22	0,65	53	95	85

‡correspondiente a la tabla 1
* correspondiente a la Ec.1, Ec. 2 y Ec.3 tabla 3

Tabla 3

Adhesivo	Revelador*	Pergafast 201 (mg/m ²)			ODB-2 (mg/m ²)		
		Antes	Después	% que queda	Antes	Después	% que queda
R5000	α PF201	590	34	6	356	343	96
	β PF201	620	190	31	387	376	97
S2200	α PF201	512	96	19	363	358	99
	β PF201	589	250	42	371	357	96
Technomelt	α PF201	510	105	21	368	349	95

ES 2 926 007 T3

(continuación)

Adhesivo	Revelador*	Pergafast 201 (mg/m ²)			ODB-2 (mg/m ²)		
		Antes	Después	% que queda	Antes	Después	% que queda
	β PF201	559	218	39	393	385	98

‡correspondiente a la tabla 1

REIVINDICACIONES

1. Uso de N-(p-toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfoniloxifenil)urea con un patrón de difracción de rayos X con ángulos de Bragg ($2\theta/\text{CuK}\alpha$) de 10,3, 11,0, 12,9, 13,2, 15,4, 17,1, 18,0, 18,2, 19,4, 20,0, 20,7, 21,2, 23,0, 24,9, 25,3, 26,5, 26,8, 27,5, 30,7, 32,7 como revelador cromático en un material de registro sensible al calor, que comprende un sustrato de soporte, una capa de formación de color sensible al calor aplicada sobre un lado del sustrato de soporte, que contiene al menos un revelador cromático no fenólico y al menos un formador de color, así como una capa adhesiva y/o un revestimiento, para permitir la capacidad de impresión en el lado trasero con procedimientos de impresión convencionales sobre el lado del sustrato de soporte opuesto a la capa de formación de color sensible al calor, para la limitación de la pérdida de la densidad de imagen y/o del contraste de impresión relativo y/o de la reducción de la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie, en donde la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de densidad óptica del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración definido en la descripción asciende a al menos el 35 % del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento y/o el contraste de impresión relativo del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 70 % del valor del contraste de impresión relativo antes del almacenamiento y/o la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie antes del almacenamiento.
2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el sustrato de soporte comprende papel, papel sintético y/o una lámina de plástico.
3. Uso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un formador de color es un colorante del tipo trifenilmetano, del tipo fluorano, del tipo azaftalida y/o del tipo fluoreno, preferentemente del tipo fluorano.
4. Uso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** entre el sustrato de soporte y la capa sensible al calor se encuentra al menos otra capa intermedia, preferentemente que comprende pigmentos de esfera hueca orgánicos y/o caolines calcinados.
5. Uso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el formador de color se encuentra en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 30 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente el 8 a aproximadamente el 20 % en peso, con respecto al contenido en sólidos total de la capa sensible al calor.
6. Uso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revelador cromático se encuentra en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 35 % en peso, de manera especialmente preferente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 % en peso, con respecto al contenido en sólidos total de la capa sensible al calor.
7. Uso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa adhesiva comprende al menos un adhesivo sensible a la presión, preferentemente a base de caucho y/o de acrilato, y/o un adhesivo activable por calor.
8. Uso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de densidad óptica del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 35 % del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento y el contraste de impresión relativo del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 70 % del valor del contraste de impresión relativo antes del almacenamiento y la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie antes del almacenamiento.
9. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de densidad óptica del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 35 % del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento y el contraste de impresión relativo del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 70 % del valor del contraste de impresión relativo antes del almacenamiento.
10. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el contraste de impresión relativo del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 70 % del valor del contraste de impresión relativo antes del almacenamiento y la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie (mg/m^2) del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie antes del

almacenamiento.

- 5 11. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de densidad óptica del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 35 % del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento y la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 30 % de la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie antes del almacenamiento.
- 10 12. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la densidad de imagen con un valor de $\geq 1,20$ unidades de densidad óptica del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 40 %, preferentemente a al menos el 50 %, del valor de la densidad de imagen antes del almacenamiento.
- 15 13. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el contraste de impresión relativo del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 70 %, preferentemente a al menos el 80 %, del valor del contraste de impresión relativo antes del almacenamiento.
- 20 14. Uso según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie del material de registro sensible al calor almacenado de acuerdo con el ensayo de migración asciende a al menos el 30 %, preferentemente a al menos el 35 %, de la cantidad de revelador cromático con respecto a la superficie antes del almacenamiento.
15. Uso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material de registro sensible al calor presenta una capa adhesiva sobre el lado del sustrato de soporte opuesto a la capa de formación de color sensible al calor y preferentemente está confeccionado como etiqueta autoadhesiva.