



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 168**

51 Int. Cl.:
B41M 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07017657 .3**

96 Fecha de presentación : **10.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2033802**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **Material de registro sensible al calor con recubrimiento de la cara del reverso.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2010

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

72 Inventor/es: **Stork, Gerhard y
Lerius, Karsten**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 339 168 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).

ES 2 339 168 T3

DESCRIPCIÓN

Material de registro sensible al calor con recubrimiento de la cara del reverso.

5 La invención se refiere a un material de registro sensible al calor, con un sustrato que en su primera cara lleva al menos una capa de registro sensible al calor, y en su segunda cara, un recubrimiento de la cara del reverso. La capa de registro sensible al calor presenta al menos un precursor de materia colorante y al menos un aceptor de color, que bajo la acción del calor reaccionan uno con otro generando color.

10 Un material de registro sensible al calor del tipo indicado antes, se conoce por el documento DE-C-38 36 660. El recubrimiento de la cara del reverso se puede formar aquí por macropolímeros solubles en agua, como almidón, gelatina, copolímeros hidrolizados de estírol-anhídrido del ácido maleico, o alcohol polivinílico, así como por polímeros insolubles en agua como látex. Los polímeros se utilizan aquí solos o como mezcla. Con el conocido recubrimiento de la cara del reverso se debe de impedir que al utilizar el conocido material de registro como etiqueta, en especial los
15 plastificantes que están presentes en una hoja provista con la etiqueta, puedan penetrar desde la cara del reverso, en la capa de registro, y así provocar un debilitamiento o desaparición de una posible imagen escrita.

Una acción protectora comparable se espera del documento DE-A-37 20 171 para la capa de bloqueo aplicada en la cara del reverso de un material propuesto de registro sensible al calor, que presenta una composición coloreada fluorescente de materia colorante en su capa de registro. La capa de bloqueo comprende en lo esencial materiales polí-
20 meros solubles en agua, como alcohol polivinílico, distintos éteres de celulosa, almidón, gelatina, caseína y pirrolidona de polivinilo, así como resinas dispersas en agua, como por ejemplo, emulsiones de poliestírol. La función de la capa de bloqueo consiste en la protección ante materiales como aceites y plastificantes, de los que se conoce que pueden conducir a la coloración y/o decoloración de las imágenes reveladas en la capa de registro.

25 La deseada impresión en la cara del reverso, de un material de registro sensible al calor en el procedimiento de impresión offset y flexográfica, es fundamento para la misión impuesta en el documento WO 99/14056 A1 para un recubrimiento de la cara del reverso, que frente a las sustancias utilizadas en la impresión offset y flexográfica, en especial disolventes orgánicos, así como frente a plastificantes, aceites y grasas, presente una buena acción de bloqueo. Para la solución, el recubrimiento de la cara del reverso del conocido material de registro, presenta una mezcla que
30 contiene almidón, un copolímero de acrilato que no comprende componentes ningunos de estírol o de acetato de vinilo, con una temperatura de formación de película menor de 5°C y de preferencia menor de 2°C, así como un catalizador alcalino como, por ejemplo, carbonato cálcico.

35 Precisamente por el último documento valorado se conoce pues utilizar la cara del reverso de materiales de registro sensibles al calor, como soporte para impresiones offset. Los materiales de registro conocidos por el estado actual de la técnica, se han acreditado por completo en lo que se refiere a la acción de bloqueo frente a los productos químicos que entran aquí en acción. Por el contrario, si se desean recubrimientos de la cara del reverso de gran calidad, que contengan pigmentos, por ejemplo, para la presentación en toda la superficie de impresiones policromas,
40 se tuvieron que observar en el pasado, en parte mayores dificultades con sus exigencias en la superficie a imprimir durante el proceso de impresión propiamente dicho, puesto que los sedimentos sobre la mantilla de caucho, dificultan una impresión correcta y, por tanto, efectiva. Objeto de la presente misión es pues, poner a disposición del público un material de registro sensible al calor con un recubrimiento de la cara del reverso, que presente una acción de bloqueo frente a las sustancias utilizadas en la impresión offset y flexográfica y, en especial, frente a disolventes orgánicos, plastificantes, aceites y grasas, y que al mismo tiempo hay que imprimir bien sin problemas, en el procedimiento de
45 impresión offset y flexográfica.

El material de registro sensible al calor aquí propuesto, con capa de registro sensible al calor dispuesta frontalmente, se debe de poder emplear de preferencia

- 50
- por una parte, como tique, para cuya estructura se establecen exigencias reforzadas para una impresión por los dos lados,
 - y/o por otra parte, como billete cuyo acondicionamiento exige en forma creciente, al menos una excelente imprimibilidad en la cara del reverso en la impresión offset y flexográfica, y frontalmente una muy buena imprimibilidad y capacidad de cancelación.
- 55

60 Se considera entonces una buena imprimibilidad y capacidad de cancelación como proporcionada, cuando los signos de cancelación impresos no se puedan borrar completamente, ni secos ni húmedos, después de unos 10 segundos.

Si, como se da aquí, en el planteamiento de la misión, se debe de tener en cuenta en forma preferente, un material de registro sensible al calor que junto a la imprimibilidad en la cara del reverso, presente también una buena imprimibilidad y capacidad de cancelación en la cara frontal, se ha de considerar que los recubrimientos de la cara frontal y del reverso de un sustrato posicionado en medio, se influncian mutuamente entre sí. Para la solución de una misión planteada de tal manera, hay que dirigir el foco de la invención, no sólo hacia la cara del reverso del nuevo material de registro, sino también a su cara delantera, lo cual quiere decir a su capa de registro sensible al calor, y/o su capa protectora que cubre la capa de registro sensible al calor. Por consideraciones económicas, el nuevo material de registro se debe de arreglar

ES 2 339 168 T3

ciertamente lo más posible, sin cualquier otra cubierta de capa protectora, aunque alternativamente a esto, también cabe imaginar un material de registro que se arregle con una capa protectora, asimismo propuesta, de construcción sencilla, sobre una capa de registro completamente nueva.

5 Para la solución de estas misiones establecidas, se propone un material de registro sensible al calor, con un sustrato

- que en su primera cara lleve al menos una capa de registro sensible al calor, con al menos un precursor de materia colorante y al menos un aceptor de color, reaccionando uno con otro el precursor de materia colorante y el aceptor de color, generando color bajo la acción del calor,

10

- y que en su segunda cara lleve un recubrimiento con pigmentos de la cara del reverso,

- conteniendo el recubrimiento de la cara del reverso, al menos un componente de base de poliuretano, que actúa como reticulador.

15

Los inventores reconocieron que los problemas observados de impresión en las caras del reverso de los conocidos materiales de registro, iban acompañados de una resistencia demasiado baja al agua de las superficies a imprimir. Entonces, si durante el proceso de impresión en el procedimiento offset, se llega primeramente a un contacto de las superficies a imprimir con la mantilla húmeda de caucho, y a continuación a una retirada brusca, rápida de la mantilla de caucho, de estas superficies impresas, lo cual se da en especial en las impresoras modernas de marcha rápida, fuerzas adhesivas muy altas actúan sobre estas superficies impresas, o sea, sobre aquellas caras del reverso de los conocidos materiales de registro. Partes sueltas o colgantes de los recubrimientos de las caras del reverso, se pueden sedimentar sobre las mantillas de caucho de los mecanismos de impresión offset. Después del reconocimiento de estas relaciones -presentadas simplificadas-, se ensayaron distintos componentes que actuaran como reticuladores, sin que se pudieran cumplir por los componentes primeramente ensayados y conocidos, las exigencias mínimas en un componente semejante, a saber,

25

- reticuladores eficaces de la pintura a utilizar para la configuración del recubrimiento de la cara del reverso,

30

- baja elevación de la viscosidad al incorporarlos a la pintura, y

- lento desarrollo de la acción reticulante dentro de la pintura.

35

Precisamente los dos últimos puntos son aquí de importancia elemental, lo cual afecta a la maniobrabilidad en la transformación técnica en la producción de una pintura: La pintura se tiene que poder entremezclar sin problemas, y transportar al instrumento para extender, se tiene que poder preparar uniformemente con el instrumento de extender sin formación de redes de costra y suciedad, y no se puede empezar a endurecer ya, durante la fase de mezcla y preparación. Los componentes de base de poliuretano ahora encontrados según la invención, podrían resultar convincentes y ayudar a poner a disposición un recubrimiento de la cara del reverso para materiales de registro sensibles al calor, que cumpla todo el catálogo impuesto de exigencias, presentando el recubrimiento de la cara del reverso, configurado de tal manera, en especial, una excelente imprimibilidad en impresión offset y flexográfica.

40

45 Junto a las tres exigencias mínimas arriba listadas en un componente que actúe como reticulador, también con vistas a la necesidad de garantizar la mayor flexibilidad posible en el proceso de producción de materiales de registro sensibles al calor, era importante para los inventores que este componente ayude a configurar una pintura para el recubrimiento de la cara del reverso, que sea estable durante un espacio de tiempo relativamente largo, lo cual quiere decir que no sea parasitado excesivamente por bacterias, y/o se espese. El material de registro según la invención presenta un recubrimiento de la cara del reverso, de una pintura que es estable al almacenamiento antes de su revestimiento, durante 5½ días, para una agitación moderada, y que aquí tampoco se empieza a endurecer. En el componente que actúa como reticulador, ahora propuesto, era importante, además, para los inventores que el componente no tuviera ningunos efectos mayores sobre el valor del pH de la pintura, puesto que una modificación semejante del valor del pH tiene siempre efectos, en su caso no deseados o no planificados, sobre las características superficiales de la pintura. Finamente, un aspecto importante para los componentes aquí propuestos que actúan como reticuladores, es que no estén clasificados como sustancias peligrosas, lo cual no deja de hacer crítica su maniobrabilidad dentro del proceso de fabricación de los materiales de registro según la invención y, por tanto, de estos componentes se deduce en el mejor de los casos una amenaza que se puede desatender, para las personas y el medio ambiente.

50

55

60 Como pigmentos en el recubrimiento de la cara del reverso, se han confirmado como apropiados, en especial, el carbonato cálcico -de preferencia con un tamaño de las partículas en una gama coloidal del 60% < 2 µm al 90% < 2 µm- y/o carbonato de magnesio. También los siguientes pigmentos podrían ser convincentes con resultados positivos:

65

- natural como caolín calcinado, de preferencia en una gama coloidal de tamaños de partículas del 60% al 90% < 2 µm,

- arcilla, ácido silícico, óxido de silicio, el último con un tamaño medio preferente de partículas, en una gama de 6 a 10 µm,

ES 2 339 168 T3

- hidróxido de aluminio y boemita, la última con posibles tamaños medios de partículas de hasta 0,5 a 3 μm , siendo no obstante muy especialmente preferentes aquellos productos de boemita que presenten un tamaño medio de partículas en una gama de 10 a 100 nm.
- 5 - así como en una cantidad especial, talco con un tamaño medio preferente de partículas, en una gama de 1 a 10 μm .

10 En numerosos ensayos que sirvieron de base a esta invención, se emplearon también con éxito mezclas, en especial, de los pigmentos aquí citados.

15 Junto a los pigmentos y al componente que actúa como reticulador de base de poliuretano, siendo aquí preferente un poliuretano aniónico en solución acuosa, (por ejemplo, Eka SP AP 29, Eka Chemicals AB, 32301 Düren), el recubrimiento de la cara del reverso comprende agentes aglutinantes, y aquí en especial almidón, látex de estírol butadieno y en ciertos casos carboxi-metil-celulosa. También es posible y preferente la mezcla de distintos agentes aglutinantes en proporciones en ocasiones muy divergentes de mezcla. Además, blanqueadores ópticos, antiespumantes, así como componentes para la regulación de la viscosidad, son sustancias suplementarias normales, según las respectivas exigencias.

20 Es preferente que el recubrimiento de la cara del reverso contenga

- pigmentos hasta el 75 al 90% en peso y en especial muy preferentemente hasta el 77% al 85% en peso,
- agente aglutinante hasta el 5 al 25% en peso,
- 25 • así como hasta el 0,5% al 8% en peso y en especial muy preferentemente hasta el 1,5 al 3,5% en peso de reticulador de base de poliuretano.

30 Si el agente aglutinante, de conformidad con las explicaciones precedentes, se presenta como mezcla, el recubrimiento de la cara del reverso presenta de preferencia hasta el 1 al 5% en peso de almidón y aquí en especial de preferencia almidón de maíz, y hasta el 4 al 20% en peso, y muy en especial de preferencia hasta el 12 al 19% de látex de estírol butadieno.

35 En los numerosos ensayos que sirven de base a esta invención, se encontró que una aplicación en la cara del reverso con

- una proporción pigmento - agente aglutinante de 10:1 a 2:1 y mejor entre 7,5:1 a 3:1, así como
- 40 • una proporción agente aglutinante - reticulador de 20:1 a 1:1 y mejor entre 10,5:1 a 5:1

cumple especialmente bien las exigencias impuestas en ella.

45 Se pueden conseguir resultados especialmente positivos con un peso de aplicación para el recubrimiento de la cara del reverso, en una gama de 2 a 15 g/m^2 . En cada caso según los mecanismos disponibles para extender y los objetivos notificados de empleo del material de registro según la invención, es preferente por una parte, una gama para el peso de aplicación del recubrimiento de la cara del reverso de 2,5 a 4,5 g/m^2 , por otra parte también muy especialmente, una gama de 8,5 a 12 g/m^2 . Como mecanismos apropiados para extender, en especial para la aplicación del recubrimiento de la cara del reverso, se toman en consideración en especial dispositivos de aplicación niveladores, como espátulas y rasquetas (rotativas), así como rodillos, sin estar limitados por ello en cualquier forma y manera.

50 Los inventores reconocieron que se puede obtener una imagen impresa de calidad especialmente buena en la cara del reverso del material de registro sensible al calor según la invención, cuando el recubrimiento de la cara del reverso, está configurado en dos capas, de las cuales, la primera capa orientada hacia la cara del sustrato, puede estar configurada como pura capa de agente aglutinante - pigmento, mientras que la segunda capa situada exterior, contiene el componente de base de poliuretano que actúa como reticulador. En este caso es posible que tan sólo una capa esté aplicada con un dispositivo nivelador de aplicación, mientras que para la segunda capa se propone también como dispositivo de aplicación, chorro de aire y recubridor de superficies.

55 Con respecto a la capa de registro sensible al calor, los inventores reconocieron con relación a la misión impuesta, que la capa de registro puede contener en principio básicamente todos los precursores conocidos de materia colorante, siendo posibles también combinaciones de varios precursores de materia colorante. Como precursores de materia colorante son preferentes en especial:

- 65 - 6'-(dipentilamino)-3'-metil-2'-(fenilamino)-espiro[isobenzofurano-1(3H),9'-[9H]xanteno]-3-ona, así como
- Espiro[isobenzofurano-1(3H),9'-[9H]xanteno]-3-ona-6'-(dietilamino)-3'-metilo-2'-(3-tolilamino)

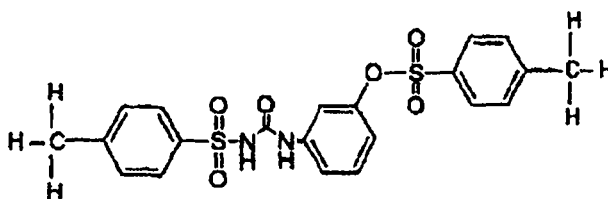
ES 2 339 168 T3

y otros tales seleccionados del grupo de los compuestos de fluorano, como en especial

- 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
- 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
- 3-(N-metil-N-propil)amino-6-metil-7-anilino fluorano,
- 3-(N-etil-N-isoamil)amino-6-metil-7-anilino fluorano,
- 3-(N-metil-N-ciclohexil)amino-6-metil-7-anilino fluorano,
- 3-(N-etil-N-tolil)amino-6-metil-7-anilino fluorano, y
- 3-(N-etil-N-tetrahidrofuril)amino-6-metil-7-anilino fluorano.

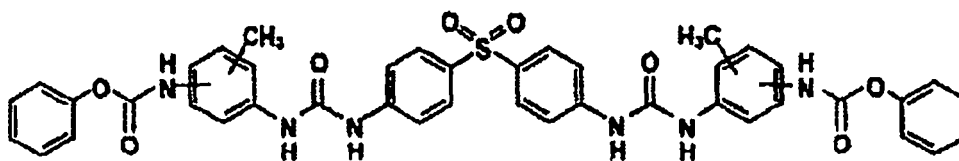
La capa de registro sensible al calor del material de registro sensible al calor según la invención, puede contener del mismo modo básicamente todos los aceptores de color que se adapten en particular a los posibles precursores de materia colorante, en especial a los enumerados como preferentes, en especial aceptores de color orgánicos. De preferencia la capa de registro sensible al calor, presenta al menos un aceptor de color seleccionado de la lista que comprende: 2,2bis(4-hidroxifenil)-propano, 4-[(4-(1-metiletoksi(fenil)sulfonyl)-fenol, 4-hidroxi-4'-isopropoxidifilsulfona, 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona, 2',4'-dihidroxi-difenilsulfona, N-(2-hidroxifenil)-2-[(4-hidroxifenil(tio)-acetamida, N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea, según la siguiente fórmula (1):

Fórmula (1)



así como compuestos de urea - uretano según la siguiente fórmula (2):

Fórmula (2)



Primera variante de realización especialmente preferente, para la capa de registro sensible al calor

En una primera variante de realización muy especialmente preferente con respecto a la capa de registro sensible al calor, esta capa de registro presenta una combinación de dos aceptores especiales de color que son N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea, según la fórmula (1), así como compuestos de urea - uretano según la fórmula (2). En la capa de registro no están presentes otros aceptores de color.

En numerosas series de ensayos que sirven de base al presente documento, se mostró que la proporción referida al % en peso en la capa de registro sensible al calor, de los dos aceptores de color, N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea según la fórmula (1) al compuesto de urea - uretano según la fórmula (2), para la obtención de resultados mejores, está situada en una gama de 2:1 a 1:3, aún mejor en una gama de 1:1,25 a 1:2. Para la obtención del mayor grado posible de blancura de la capa de registro sensible al calor, es necesario calentar a 60°C los compuestos de urea - uretano según la fórmula (2), antes de su mezcla con el otro aceptor de color y/o con otros componentes de la capa de registro sensible al calor, y continuar este tratamiento térmico 24 horas sin interrupción.

Referidos al peso total de la capa de registro, los dos aceptores de color de la fórmula (1) y de la fórmula (2), pueden ascender hasta el 60% en peso, no obstante, de preferencia una parte en una gama del 25 al 35% en peso de la capa de registro sensible al calor. El efecto que ocasiona la mezcla de los dos aceptores de color en su totalidad,

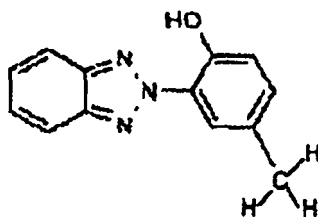
es una combinación que se deduce de las características de los dos aceptores individuales de color: Mientras el N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea según la fórmula (1) se reconoció después de numerosos ensayos individuales y cruzados, como un aceptor de color que permite esperar una alta sensibilidad de la capa de registro sensible al calor, a la acción energética, los compuestos de urea - uretano según la fórmula (2) se pueden describir más bien como aquellos aceptores de calor en los que la imagen impresa inducida por acción energética, presenta una alta estabilidad frente a ensayos de falsificación e influencias ambientales. Si se emplean los dos aceptores de color en una proporción de mezcla en la capa de registro, como la que se reconoció por los inventores, el resultado es un material de registro sensible al calor que reacciona rápidamente, que tiende a poco agrisado del fondo, presenta una imagen impresa inducida por el calor, estable frente a influencias ambientales, y garantiza una buena imprimibilidad y capacidad de cancelación.

De forma muy general y no restringida a la primera y/o segunda variante de realización especialmente preferente para la capa de registro sensible al calor, la capa de registro del material de registro sensible al calor según la invención, de preferencia puede contener también para aumentar la sensibilidad térmica de reacción, sensibilizadores con un punto de fusión ideal de 60°C a 180°C, en especial de preferencia con un punto de fusión de 80°C a 140°C. Tales sensibilizadores son, por ejemplo, benzil-p-benziloxi-benzoato, estearamida, N-metilolestearamida, p-benzilbifenil, 1,2-di(fenoxi)-etano, 1,2-Di(m-metilfenoxi)etano, m-terfenilo, dibenzil-oxalato, benzil-naftiléter, difenilsulfona y 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, considerándose como preferentes benzilnaftiléter, difenilsulfona, 1,2-Di(m-metilfenoxi)etano y 1,2-di(fenoxil)-etano.

Segunda variante especialmente preferente para la capa de registro sensible al calor

En una segunda variante de realización especialmente preferente, referida a la capa de registro sensible al calor, la capa de registro presenta como sensibilizador único, 2-(2H-benzotriazol-2il)-p-cresol, según la siguiente fórmula (3):

Fórmula (3)



En combinación con este sensibilizador, la capa de registro presenta según la segunda variante de realización especialmente preferente, para la capa de registro sensible al calor, como aceptor de color N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea, según la fórmula (1). Este aceptor de color puede estar integrado en la capa de registro sensible al calor, o bien en combinación con otros aceptores de color, aunque de preferencia, como aceptor único de color.

Como proporción referida al % en peso (atro) del sensibilizador según la fórmula (3), respecto al aceptor de color según la fórmula (1), se considera como especialmente preferente una gama de 5:10 a 9:10, estando ajustada esta proporción con independencia del hecho de si el aceptor de color según la fórmula (3) se emplea solo o en combinación. En la realización de una proporción semejante del sensibilizador según la fórmula (3), respecto al aceptor de color según la fórmula (1), la capa de registro sensible al calor presenta también, junto a una buena imprimibilidad, una resistencia excelente frente a la luz.

Por motivos comerciales se considera el 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, como el precursor más apropiado de materia colorante, dentro de la segunda variante especialmente preferente de realización, aunque sin estar limitado a él de ningún modo y manera. Así pueden estar integrados también los precursores de materia colorante citados como ejemplo en el último párrafo de la página 6, individualmente o en combinación unos con otros en la capa de registro sensible al calor, según la segunda forma de realización referida a la capa de registro sensible al calor, y aquí discutida.

Agentes aglutinantes apropiados para la integración en la capa de registro sensible al calor, cualesquiera que sean las formas y variantes de realización referidas a la capa de registro, son por ejemplo, agentes aglutinantes solubles en agua, como almidón, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa, gelatina, caseína, alcoholes polivinílicos, alcoholes polivinílicos modificados, poliacrilato de sodio, copolímeros acrilamida - acrilato, terpolímeros acrilamida - acrilato - metacrilato, sales alcalinas de copolímeros estirolo - anhídrido del ácido maleico, o de copolímeros etileno - anhídrido del ácido maleico, que se pueden emplear solos o en combinación de unos con otros; también aglutinantes de látex insolubles en agua como copolímeros estirolo - butadieno, copolímeros acrilnitrilo - butadieno y copolímeros metil - acrilato - butadieno, se proponen como agentes aglutinantes para la integración en la capa de registro sensible al calor. En el sentido de la presente invención, el alcohol de polivinilo en unión con polímeros de

ES 2 339 168 T3

acrilato, se considera como agentes aglutinantes especialmente preferentes, que están integrados juntos en la capa de registro sensible al calor, en una gama de 12 a 21% en peso, referida al peso total de la capa de registro.

5 Para evitar la adherencia a una cabeza térmica, y para evitar un desgaste excesivo de la cabeza térmica, la masa del recubrimiento para la configuración de la capa de registro sensible al calor, cualesquiera que sean las formas y variantes de realización, puede contener, además, medios lubricantes y antiadhesivos, como sales metálicas de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de cinc, estearato de calcio y ceras, como por ejemplo, parafina, parafina oxidada, polietileno, óxido de polietileno, estearamida y cera de castor. Otros componentes de la capa de registro son, por ejemplo, pigmentos, de preferencia pigmentos inorgánicos como, por ejemplo, (hidr)óxido de aluminio, ácido silícico
10 y carbonato cálcico, considerándose aquí como preferente en especial el carbonato cálcico que de preferencia debe de estar integrado en la capa de registro en una cantidad del 10 al 18% en peso, referida al peso total de la capa de registro.

15 Se considera como preferente, cuando en la capa de registro, se puede configurar una imagen permanente de color o escrita, bajo la acción del calor.

20 La masa referida a la unidad de superficie, de la capa de registro sensible al calor, cualesquiera que sean las formas y variantes de realización, está situada de preferencia entre 2,5 y 12 g/m² y en especial de preferencia, entre 3 y 6,5 g/m². Como instrumento para extender la capa de registro sensible al calor, se proponen en especial espátulas y rasquetas (rotativas), recubridores de superficies y chorro de aire.

25 Se considera como preferente, cuando la pintura utilizada para la configuración de la capa de registro, es acuosa. El secado subsiguiente de la pintura, se puede hacer mediante irradiación de microondas. Es corriente y está igualmente acreditado suministrar calor como se hace mediante secador de suspensión de aire caliente, o también mediante secador de contacto. También cabe imaginar una combinación de los procedimientos expuestos de secado.

30 Además, se considera como preferente la configuración de una capa intermedia con pigmentos, entre la capa del sustrato y la capa de registro, cualesquiera que sean las formas y variantes de realización referidas a la capa de registro. Como pigmentos de la capa intermedia se han acreditado tanto pigmentos orgánicos con cavidades, como también pigmentos inorgánicos, los últimos seleccionados de preferencia del grupo que comprende natural como caolín calcinado, óxido de silicio y aquí en especial bentonita, carbonato cálcico, así como hidróxido de aluminio, y aquí en especial, boemita. Una capa intermedia semejante puede prestar por una parte una contribución positiva para la nivelación de la superficie de la capa de base, con lo que se reduce la cantidad de pintura a aplicar necesariamente para la capa de registro sensible al calor. Por este motivo se proponen para la aplicación de la capa intermedia, instrumentos
35 niveladores para extender, como por ejemplo, rodillos, espátulas y rasquetas (rotativas). Por otra parte, durante la configuración de la imagen escrita, los pigmentos de esta capa intermedia, pueden absorber los componentes de ceras fluidificados por la acción del calor, de la capa de registro sensible al calor, y así favorecer un funcionamiento seguro y rápido del registro inducido por el calor. La masa referida a la unidad de superficie de la capa intermedia pigmentada, está situada de preferencia entre 5 y 20 g/m² y aún mejor entre 7 y 11 g/m².

40 El material de registro según la invención puede presentar una capa protectora que está aplicada sobre la capa de registro sensible al calor, cualesquiera que sean las formas y variantes de realización, y cubre aquella total o parcialmente. La capa protectora realiza aquí una misión como la que tiene que cumplir también parcialmente el recubrimiento de la cara del reverso, a saber, por una parte la protección de la capa de registro dispuesta debajo de ella, contra las influencias ambientales, como aceites, grasas, agua y plastificantes, y por otra, la mejora reiterada de la imprimibilidad, en especial en impresión offset y flexográfica.

45 La capa protectora presenta de preferencia, como agente aglutinante un polímero acrílico batotónico, insoluble en agua, un agente reticulador y, como pigmento, principalmente una bentonita preparada en medio alcalino,

- 50
- componiéndose el pigmento de la capa protectora, de uno o varios pigmentos inorgánicos, y estando formado al menos el 80% en peso, de una bentonita de alta pureza, preparada en medio alcalino,
 - componiéndose el agente aglutinante, de uno o varios polímeros acrílicos batotónicos, insolubles en agua,
 - y estando situada la relación agente aglutinante / pigmento en una gama entre 7:1 y 9:1.
- 55

60 Como polímero acrílico batotónico, dentro de la capa protectora, según la forma preferente de realización aquí descrita, hay que entender un agente aglutinante batotónico, seleccionado del grupo que comprende, copolimerizado de estírol-éster del ácido acrílico, un copolimerizado de estírol-éster del ácido acrílico, que contiene grupos de acrilamida, así como muy preferentemente un copolímero de base acrilnitrilo, metacrilamida y éster acrílico. Junto a la bentonita preparada en medio alcalino, también puede estar integrado como pigmento en la capa protectora, carbonato cálcico natural o precipitado, caolín, ácido silícico, hidróxido de aluminio u óxido de titanio. Con respecto al agente reticulador, son especialmente de preferencia aquellos que están seleccionados del grupo que comprende

- 65
- urea cíclica,
 - metilolurea,

ES 2 339 168 T3

- carbonato de amonio y zirconio, y
- de especial preferencia, resina de poliamida epiclorhidrina.

5 Mediante la elección de un polímero acrílico batotónico, insoluble en agua, como agente aglutinante, y cuya proporción por una parte respecto al pigmento esté en una gama entre 7:1 y 9:1, por otra parte y con especial preferencia, respecto al agente reticulador, sea mayor de 5:1, se proporciona ya una alta resistencia al medio ambiente del material de registro propuesto, para una capa protectora con masa relativamente pequeña referida a la unidad de superficie.

10 La propia capa protectora puede estar aplicada mediante instrumentos normales para extender, por lo cual se puede utilizar entre otras una pintura como la descrita arriba, y para la cual es de preferencia una masa referida a la unidad de superficie, en una gama de 1,5 a 4,5 g/m², o alternativamente la capa protectora también puede estar impresa. Desde el punto de vista técnico de elaboración y con respecto a sus características tecnológicas, son especialmente apropiadas aquellas capas protectoras que se pueden endurecer mediante radiación actínica. Bajo el concepto “radiación actínica”
15 se entienden radiaciones UV o ionizantes, como haces de electrones.

Una variante alternativa, muy especialmente preferente, a la variante de realización arriba descrita, para una capa protectora que cubra total o parcialmente la capa de registro sensible al calor, prevé como agente aglutinante un alcohol polivinílico, estearato de cinc o alternativamente también dióxido de silicio, como pigmento hidróxido de aluminio,
20 así como uno o varios reticuladores, estando reproducidas las cantidades especialmente preferentes para una capa protectora semejante, en la tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Producto	% en peso (atro)
Hidróxido de aluminio	10 – 25
Alcohol polivinílico	55 - 70
Estearato de cinc	7 – 9
Reticulador	6 – 7

35 Puesto que el recubrimiento propuesto de la cara del reverso del material de registro sensible al calor según la invención, hay que secarlo muy bien, en una única fase de trabajo se puede aplicar y secar, por ejemplo, en una máquina de extender, tanto el recubrimiento de la cara del reverso, como también la capa de registro sensible al calor,
40 incluida la capa protectora que la cubre completamente.

Con este fin, una máquina semejante de extender puede prever (a) un dispositivo de desenrollar, (b) un primer mecanismo para extender, por ejemplo, un recubridor de superficies, un chorro de aire o una rasqueta rotativa, para la aplicación de la capa de registro sensible al calor, (c) un primer canal secador de suspensión sin contacto, (d) un recubridor de superficies o un chorro de aire para la aplicación de la capa protectora, (e) opcionalmente y en cada caso según el tipo constructivo, un sistema de guía de la banda, sin contacto, (f) un mecanismo de aplicación de capa delgada, para la aplicación del recubrimiento de la cara del reverso, (g) un segundo canal secador de suspensión sin contacto, (h) una parte de rescado con varios cilindros secadores, (i) una instalación de rehumectación o una instalación de revestimiento, como un mecanismo de aplicación de capa delgada, para la optimización de la capa plana o para la reducción de la ondulación, (j) un sistema de secado de IR, (k) uno o varios mecanismos de alisar, cada uno con una o varias líneas de contacto de prensado, en especial utilizando cilindros de presión regulables por zonas y/o rodillos de prensa de zapata o calandria de cintas, así como (l) un dispositivo de enrollar.

Además, cabe imaginar cuando entre el dispositivo de desenrollar y el primer mecanismo para extender (a, b) esté previsto otro mecanismo para extender (b'), realizado, por ejemplo, como mecanismo de extender de espátulas con conjunto de aparatos secadores coordinados (b''), que puede ser un canal secador de suspensión y/o cilindros secadores.

Aun cuando no se esté restringido al papel como sustrato, el papel es el sustrato que se ha impuesto en el mercado, también con vistas a la buena compatibilidad con el medio ambiente, a causa de la buena capacidad de reciclaje, y que es preferente en el sentido de la invención.

Las indicaciones hechas en la descripción y en las reivindicaciones respecto a la masa referida a la unidad de superficie, al % en peso, a las partes en peso y a las proporciones de los componentes, se refieren, en tanto que no se advierta expresamente otra cosa, en cada caso al peso “atro”, es decir, partes en peso absolutamente secas. La abreviatura “lutro” responde a secado al aire, y quiere decir, siempre y cuando se utilice, que los componentes así caracterizados, se describen en su forma corriente de suministro.

ES 2 339 168 T3

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, aclararán mejor la invención:

5 En una máquina para hacer papel, de mesa plana, se fabrica como capa del sustrato una cinta de papel, de pasta mecánica de frondosas y coníferas, blanqueada y molida, con una masa referida a la unidad de superficie de 67 g/m², agregando sustancias suplementarias corrientes en cantidades normales. Frontalmente se aplica online dentro de la máquina para extender, con un mecanismo de rasqueta rotativa, una capa intermedia de 8 g/m² que presenta principalmente caolín calcinado como pigmento, látex de estírol butadieno como agente aglutinante, y almidón como aglutinante complementario.

10 Utilizando una máquina de extender como la que está descrita en su estructura, en el primer párrafo de la página 14, se aplican sobre la capa intermedia en este orden, mediante mecanismo de rasqueta rotativa, una capa de registro sensible al calor que contiene cromógenos y aceptores de color, con una masa referida a la unidad de superficial de 5,4 g/m²; mediante chorro de aire, una capa protectora de 2,0 g/m², mediante mecanismo de extensión por rodillos con rasqueta rotativa incorporada, un recubrimiento de la cara del reverso de 3 g/m².

15 En el marco de los siguientes ejemplos 1, 5, 7, 9 y 12 a 14 según la invención, señalados en las tablas 2 y 3 mediante fondo gris, así como de los ejemplos comparativos 2 a 4, 6, 8, 10 y 11, para la configuración del recubrimiento de la cara del reverso, se utilizan las recetas que corresponden a la siguiente tabla 2. Los resultados esenciales se toman asimismo de la tabla 3, aquí en las últimas columnas.

20 Junto a los valores de pH se determina la viscosidad de las pinturas entremezcladas según Brookfield (husillo 3/100 r.p.m./23°C), la última después de un tiempo de agitación de una hora (h), de un día (d) y de dos días, para así recibir informaciones sobre la estabilidad de almacenamiento de las diversas muestras de pinturas para la configuración del recubrimiento de la cara del reverso. Aquí llama la atención en especial, el reticulador de base de resina de epiclorhidrina, con cuya utilización se puede observar el peligro de una viscosidad fuertemente elevada hasta incluso la solidificación como en el caso presente. La utilización de un reticulador de base de aldehído oxálico, puede llevar consigo el peligro de la formación de aglomerado y de fraccionamiento. Además, con relación al reticulador de base de resina de epiclorhidrina o de aldehído oxálico, hay que hacer notar que los dos son sustancias peligrosas y, por tanto, hay que enjuiciarlas críticas, ya sólo por motivos de amenaza al medio ambiente y humanitaria. Otro reticulador posible que es el carbonato de amonio y zirconio, no fue tenido en cuenta en la serie de ensayos que sirven de base a esta invención, a causa de su extrema molestia por olor a amoniaco.

30 El reticulador según la invención de base de poliuretano puede resultar convincente completamente en todos los ejemplos, en cuanto a menor elevación de la viscosidad y desarrollo retrasado de la acción reticulante. La efectividad de los reticuladores empleados en los ejemplos, se investigó humedeciendo las muestras del material de registro, tres días después de la fabricación de estas, en su cara del reverso, con unas pocas gotas de agua sobre una superficie de medición, y frotando con un dedo bajo presión moderada, en un movimiento circular sobre la superficie de medición así humedecida. Hay que valorar como bueno, cuando la superficie de medición permanece en cada caso lisa, y no se suelta ninguna partícula, son malas aquellas muestras en las que se sueltan partículas de la superficie, o incluso se desprende toda la superficie. También aquí únicamente puede ser convincente el reticulador ensayado de base de poliuretano. Los otros reticuladores apenas tienen efecto de mejora de los resultados, en algunos ejemplos.

45 Los ensayos descritos precedentemente exponen así en forma expresiva las características superiores del material de registro según la invención.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 2:

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	% en peso [atros]													
Pigmento	Carbonato cálcico	79,4	79,4	79,4	81,2						80,9	80	79,2	76,3
	Óxido de silicio					79,4	81,2							
Pigmento	Caolín						79,4	81,2						
	Talco								79,4	81,2				
Almidón de maíz		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	Látex de estiro-butadieno	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	15,9	16,2	16,1	15,9	15,8
Retículo	...de base de poliuretano (Eka SP AP 29, Eka Chemicals AB, 32301 Düren)	1,8				1,8					1,8		2,0	3,0
	Derivado de epíclorhidrina													
Retículo	Aldehído oxálico			1,8										
	Ninguna adición				X			X		X	X			
Antiespumante		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Regulador de la viscosidad	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Proporción pigmento : aglutinante [atros]	4,34 : 1	4,34 : 1	4,34 : 1	4,44 : 1	4,34 : 1	4,44 : 1	4,34 : 1	4,44 : 1	4,34 : 1	4,44 : 1	4,35 : 1	4,32 : 1	4,33 : 1	4,30 : 1
Proporción aglutinante : reticulador [atros]	10,12 : 1	10,12 : 1	10,12 : 1	—	10,12 : 1	—	10,12 : 1	—	10,12 : 1	—	—	16,5 : 1	9,15 : 1	8,07 : 1
Dictamen, ensayo de frotamiento con el dedo	Bueno	—	Insuficiente	Malo	Moderadamente bueno	Malo	Bueno	Malo	Bueno	Malo	Malo	Moderadamente bueno	Muy bueno	Muy bueno

*1) Esto quiere decir, ligeramente mejorado respecto al resultado sin adición de reticulador

ES 2 339 168 T3

TABLA 3

Ensayo	Valor del pH	Viscosidad [Brookfield (husillo 3/100 r.p.m. /23°C)]			Ensayo de frotamiento con el dedo (después de 3 días)	Comentarios
		Después de 2 h	Después de 1 d	Después de 2 d		
1	8,4	22	24	16	Bueno	
2	—	sólido	sólido	sólido	—	Pintura sólida
3	7,4	18	44	unos 4.000	Insuficiente ^{*1)}	Formación de aglomerado y fraccionamiento
4	8,4	22	24	16	Malo	
5	7,0	50	—	—	Moderad. bueno	
6	7,0	48	—	—	Malo	
7	6,4	44	—	—	Bueno	
8	6,4	44	—	—	Malo	
9	—	450	—	—	Bueno	
10	—	450	—	—	Malo	
11	—	—	—	—	Malo	
12	—	—	—	—	Moderad. bueno	
13	—	—	—	—	Muy bueno	
14	—	—	—	—	Muy bueno	

*1) Esto quiere decir, ligeramente mejor respecto al resultado sin adición de reticulador

REIVINDICACIONES

1. Material de registro sensible al calor, con un sustrato

- que en su primera cara lleva al menos una capa de registro sensible al calor, con al menos un precursor de materia colorante y al menos un aceptor de color, reaccionando el precursor de materia colorante y el aceptor de color, uno con otro, generando color bajo la acción del calor,
- y que en su segunda cara lleva un recubrimiento de la cara del reverso, que contiene pigmentos,

caracterizado porque el recubrimiento de la cara del reverso contiene al menos un componente de base de poliuretano que actúa como reticulador.

2. Material de registro sensible al calor según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el recubrimiento de la cara del reverso, contiene como pigmento, carbonato cálcico.

3. Material de registro sensible al calor según alguna de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el recubrimiento de la cara del reverso presenta como agente aglutinante, la combinación de almidón y látex de estírol-butadieno.

4. Material de registro sensible al calor según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el almidón está presente en una gama del 1 al 5% en peso, y el látex de estírol-butadieno, en una gama del 12 al 19% en peso, en el recubrimiento de la cara del reverso.

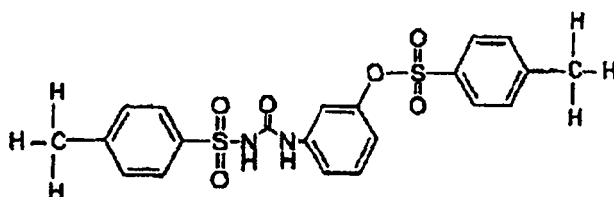
5. Material de registro sensible al calor según alguna de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el recubrimiento de la cara del reverso contiene los componentes que actúan como reticuladores, de base de poliuretano, en una gama del 0,5 al 8% en peso.

6. Material de registro sensible al calor según alguna de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la participación de pigmentos en el recubrimiento de la cara del reverso, está situada en una gama del 75 al 90% en peso.

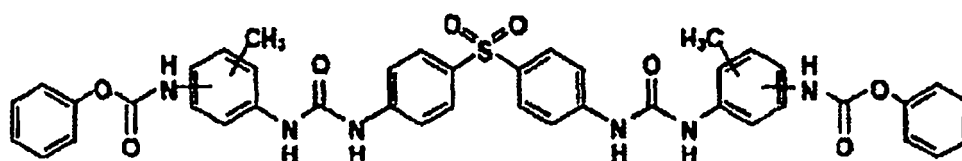
7. Material de registro sensible al calor según alguna de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque

- la proporción pigmento - agente aglutinante en la pintura de la cara del reverso, está situada en una gama de 10:1 a 2:1, y
- la proporción agente aglutinante - reticulador en la pintura de la cara del reverso, lo está en una gama de 10,5:1 a 5:1.

8. Material de registro sensible al calor según alguna de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la capa de registro sensible al calor, presenta dos aceptores de color, que son: N-(p-toluenosulfonyl)-N'-3-(p-toluenosulfonyl-oxi-fenil)-urea, según la siguiente fórmula (1):



así como un compuesto de urea - uretano según la siguiente fórmula (2):

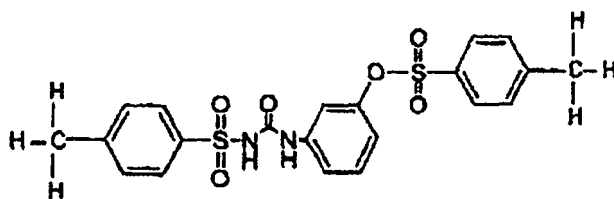


ES 2 339 168 T3

9. Material de registro sensible al calor según alguna de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la capa de registro sensible al calor, presenta como aceptor de color, N-(p-toluenosulfonil)-N'-3-(p-toluenosulfonil-oxi-fenil)-urea, según la siguiente fórmula (1):

5

10

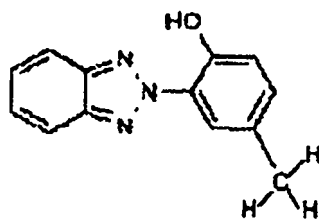


15

y como sensibilizador único, 2-(2H-benzotriazol-2il)-p-cresol, según la siguiente fórmula (3)

20

25



30

35

40

45

50

55

60

65