

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 368**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/337** (2006.01)

**B41M 5/42** (2006.01)

**B41M 5/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2014 PCT/DE2014/100043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14121788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2014 E 14716224 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2953797**

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

30 Prioridad:

**08.02.2013 DE 102013002297**

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

**11.02.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KÜHNE, LUTZ y  
BRASCH, UWE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones:**

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

**ES 2 805 368 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Material de registro sensible al calor

5 La invención se refiere a un material de registro sensible al calor (papel térmico) con un soporte plano (papel bruto térmico), una capa de termorreacción sobre al menos un lado del soporte plano y dado el caso una capa intermedia (capa de aislamiento térmico) formada entre el soporte plano y la respectiva capa de termorreacción así como opcionalmente con otras capas. La invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de un material de registro sensible al calor de este tipo así como a su uso.

10 Los materiales de registro sensibles al calor del tipo descrito anteriormente se conocen, por ejemplo, por el documento US-A-6.759.366 y el documento WO 2008/006474 A1.

15 El documento US-A-6.759.366 describe un material de registro sensible al calor, que sobre el lado superior y el lado inferior de un sustrato soporte presenta en cada caso una capa de termorreacción. El sustrato de soporte se basa preferentemente en celulosa y es térmicamente aislante. Debido a ello se garantiza que el impulso de calor generado durante la termopresión esté a disposición en gran parte para el desarrollo de la capa de termorreacción. Preferentemente, entre el sustrato de soporte y la capa de termorreacción está formada una denominada capa de imprimación, mediante la cual se consigue una mejor adherencia de las capas y el aislamiento térmico necesario para la termopresión.

20 El documento WO 2008/006474 A1 divulga igualmente un material de registro sensible al calor con un soporte plano, una capa de termorreacción sobre al menos un lado del soporte plano y una capa intermedia formada entre el soporte plano y la respectiva capa de termorreacción, que contiene pigmentos de esfera hueca incrustados en un aglutinante, así como dado el caso con otras capas y/o capas superiores, encontrándose los pigmentos de esfera hueca como pigmento de material compuesto, y adhiriéndose sobre la superficie de un pigmento de esfera hueca orgánico partículas de pigmento en nanoescala. El material de registro conocido por el documento WO 2008/006474 A1 muestra en particular propiedades de aislamiento mejoradas. Como capa intermedia se aplica un material, que contiene los pigmentos mencionados en un aglutinante adecuado. El aglutinante sirve en particular para unir las capas intermedias de la mejor manera posible con el soporte plano y garantizar un enlace óptimo de las capas posteriores. Como aglutinante se usan polímeros sintéticos y/o naturales.

25 El documento DE 11 2007 002 203 T5 describe un material de registro térmico, que comprende una capa intermedia y una capa de registro térmica, que están laminadas en este orden sobre un soporte, siendo la capa intermedia una capa que se obtiene mediante aplicación de un líquido de revestimiento que contiene un almidón que puede hincharse y un pigmento en estado dispersado en un medio de dispersión que está constituido por agua como componente principal, y la capa intermedia contiene un pigmento orgánico termoaislante, que está en forma de partículas huecas o en forma de copa.

30 Los aglutinantes son de gran importancia en materiales de registro sensibles al calor. Éstos sirven para la fijación de pigmentos y otros componentes, tal como agentes formadores de color, correactivos, sensibilizadores y lubricantes así como otros aditivos. Los aglutinantes también favorecen la unión de las distintas capas entre sí. Como aglutinantes se usan habitualmente almidones, poli(alcohol vinílico) o aglutinantes sintéticos, tal como por ejemplo látex de estireno/butadieno y látex de estireno/acrilato. Los aglutinantes pueden aplicarse en forma pura directamente en uno o los dos lados sobre el papel bruto como encolado de superficie o pueden introducirse en el papel a través de la superficie de papel en el denominado funcionamiento de depósito (empapamiento).

35 Los materiales de registro sensibles al calor conocidos presentan, sin embargo, distintos inconvenientes, así por ejemplo en cuanto a la estabilidad frente al envejecimiento, en particular en el caso del uso de aglutinantes sintéticos. Estos efectos desventajosos surten efecto especialmente a temperaturas elevadas y alta humedad ambiental. Además puede ser crítico el comportamiento de deposición de los materiales de registro sensibles al calor conocidos, en particular en el caso del uso de pigmentos orgánicos de esfera hueca en el revestimiento termoaislante. Finalmente, los aglutinantes sintéticos usados habitualmente en materiales de registro sensibles al calor conocidos son caros y conllevan inconvenientes ecológicos.

40 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un material de registro sensible al calor, que supere las desventajas de los materiales de registro sensibles al calor conocidos. En particular deben proporcionarse materiales de registro sensibles al calor que presenten propiedades mejoradas en cuanto a la estabilidad de almacenamiento así como al comportamiento de deposición. Finalmente sería deseable disminuir los costes de fabricación y usar materiales respetuosos con el medio ambiente.

45 De acuerdo con la invención, este objetivo se soluciona con un material de registro sensible al calor según la reivindicación 1.

50 El material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas presenta un grado de hinchamiento inferior a 1. El grado de hinchamiento se determinó como se describe en el documento DE 11 2007 002 203 T5:

- 5 El grado de hinchamiento hace referencia a una expansión en volumen cuando el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se hincha en agua. Para ello, una muestra de una cantidad anhidra de 2 g se agrega a 200 ml de agua pura, se dispersa en esta e inmediatamente después se calienta esta en un baño de agua hirviendo durante 30 minutos y se enfría a temperatura ambiente. La parte del agua que se ha evaporado se añade y la muestra se dispersa nuevamente y se agregan 100 ml de la dispersión exactamente a una probeta graduada. La probeta graduada se deja reposar durante 24 horas a temperatura ambiente y se mide visualmente un precipitado con respecto a su cantidad (ml), y este valor se toma como grado de hinchamiento.
- 10 La elección del material del soporte plano no es crítica. Sin embargo, resulta preferente que el soporte plano se base en fibras de celulosa, un soporte de papel sintético cuyas fibras constan en particular total o parcialmente de fibras de plástico, o es una lámina de plástico. El soporte plano se usa preferentemente con un peso por unidad de superficie de aproximadamente 20 a 600 g/m<sup>2</sup>, en particular de aproximadamente 30 a 300 g/m<sup>2</sup>.
- 15 Tampoco en la elección de los materiales de la(s) capa(s) de termorreacción han de plantearse requerimientos especiales. Como materiales se tienen en cuenta agentes formadores de color, reveladores de color, otros aglutinantes, pigmentos, coadyuvantes de fusión, agentes protectores frente al envejecimiento y otros aditivos, etc. La capa de termorreacción contiene según esto las partes constituyentes funcionales esenciales, que finalmente son responsables del desarrollo de una letra o de una imagen.
- 20 En la elección del agente formador de color y del revelador de color para la(s) capa(s) de termorreacción del material de registro de acuerdo con la invención no existe ninguna limitación relevante. A este respecto se usan preferentemente agentes formadores de color presentes en forma de 2-anilino-3-metil-6-dietil-amino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilamino-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-,N-p-toluidino-amino)-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-metil-, N-propil-amino)-fluorano, 2-anilino-3-metil-6-(N-etil-, N-isopentil-amino)-fluorano y/o 3,3-bis-(4-dimetilamino-fenil)-6-dimetil-amino-ftalida y los reveladores de color en forma de derivados de fenol o bien de urea tal como 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, 4-hidroxi-4'-iso-propoxi-difenil-sulfona, bis-(3-alil-4-hidroxi-fenil)-sulfona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-4-metil-pentano, N-(toluensulfonil)-N'-(3-p-toluensulfonil-oxi-fenil)-urea y sales de cinc de derivados del ácido salicílico. Tal como se menciona, pueden estar contenidas en la(s) capa(s) de termorreacción aún otras sustancias o bien coadyuvantes distintos que favorecen las propiedades. A este respecto puede tratarse, por ejemplo, de coadyuvantes de fusión sensibilizadores, lubricantes, agentes auxiliares de reología, agentes fluorescentes y similares.
- 25 Los coadyuvantes de fusión sensibilizadores se encuentran por ejemplo en forma de 2-benciloxinaftaleno (BON), p-bencil-bifenilo (PBBP), oxalato de dibencilo, oxalato de di-(p-metilbencilo), 1,2-bis-(fenoxi-metil)-benceno, 4-(4-toliloxi)-bifenilo, etilenglicol-difeniléter, etilen-glicol-m-tolléter y 1,2-bis-(3,4-dimetilfenil)-etano y los lubricantes en forma de amidas de ácidos grasos, tal como por ejemplo amida de ácido esteárico, alcanolamidas de ácido graso, tal como por ejemplo metilolamida de ácido esteárico, etilen-bis-alcanoilamidas, tal como por ejemplo etilen-bisestearoilamida, ceras sintéticas, tal como por ejemplo ceras de parafina de distintos puntos de fusión, ceras de éster de diferentes pesos moleculares, ceras de etileno, ceras de propileno de diferentes durezas o también ceras naturales, tal como por ejemplo cera carnauba y/o jabones metálicos de ácidos grasos, tal como por ejemplo estearato de cinc, estearato de calcio o también sales de behenato, los coadyuvantes de reología en forma de hidrocoloides solubles en agua, tal como por ejemplo almidones, derivados de almidón, alginatos de sodio, poli(alcoholes vinílicos), metilcelulosas, hidroxietil- o hidroxipropilmetilcelulosas, carboximetilcelulosas, poli(met)-acrilatos, los blanqueadores ópticos en forma de agentes de blanqueo ópticos por ejemplo de los grupos de sustancia ácido diaminoestilbeno-disulfónico, diestiril-bifenilos, derivados de benzoxazol, las sustancias fluorescentes en forma de pigmentos luminosos con luz natural de distintos tonos de color o fibras fluorescentes, los agentes de protección frente al envejecimiento en forma de fenoles estéricamente impedidos, tal como por ejemplo 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*-butilfenil)-butano y 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano.
- 30 Preferentemente se usa(n) la(s) capa(s) de termorreacción con un peso por unidad de superficie de aproximadamente 1 a 8 g/m<sup>2</sup>, en particular de aproximadamente 2 a 6 g/m<sup>2</sup>.
- 35 También como capa(s) intermedia(s) puede(n) consultarse una capa intermedia habitual (capas intermedias habituales). La capa intermedia eleva la calidad de la imagen, impide la conducción de calor en el papel bruto y favorece la función y propiedades de sensibilidad de la capa de termorreacción. En particular, ésta contribuye también a una fijación suficiente de los componentes que pueden fundirse en el proceso de escritura y garantiza con ello una buena capacidad de desarrollo en la termoimpresora.
- 40 Los materiales adecuados de la(s) capa(s) intermedia(s) son aquellos que permiten la adhesión de la capa de termorreacción en el soporte plano o bien sirven para la protección o para el aislamiento de la capa de termorreacción. Como materiales habituales se usan, además de dado el caso el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, otros aglutinantes, pigmentos, agentes auxiliares de reología, agentes de dispersión, blanqueadores ópticos y tensioactivos. Preferentemente, los aglutinantes se encuentran en forma de polímeros sintéticos y/o naturales. En el caso de los pigmentos se trata preferentemente de pigmentos de esfera hueca orgánicos o pigmentos inorgánicos, tal como por ejemplo caolín calcinado. Pueden usarse también mezclas de estos
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

pigmentos, sin embargo también  $\text{CaCO}_3$  o silicatos de Ca u otros.

Preferentemente se usa la respectiva capa intermedia con un peso por unidad de superficie de aproximadamente 1 a 14  $\text{g/m}^2$  y en particular de aproximadamente 2 a 9  $\text{g/m}^2$ .

Si se desea, pueden usarse otras capas. Así puede aplicarse por ejemplo una capa exterior (topcoat), que tiene la función de una capa protectora. Una de este tipo está constituida ventajosamente por polímeros formadores de película, tal como poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos modificados), poli(acrilatos y poliuretanos, en los que pueden estar introducidos aún pigmentos, siendo conveniente reticular el polímero formador de película. La función de la capa protectora es especialmente favorable cuando el polímero formador de película está reticulado en gran parte. La reticulación tiene lugar en general mediante incorporación de agentes que favorecen la reticulación, durante el secado de la masa para extender a la que se recurre en la formación de la capa protectora. También en el lado trasero puede encontrarse otra capa (backcoat), que aporta protección adicional, por ejemplo durante la impresión, laminación etc.

El fundamento de la invención se encuentra en que en al menos la(s) capa(s) de termorreacción y/o la(s) capa(s) intermedia(s), y de manera especialmente preferente en la(s) capa(s) intermedia(s), se usa un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas.

Un material de este tipo se conoce, por ejemplo, por el documento US-B1-6.677.386 y el documento WO 2008/022127.

El material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento US-B1-6.677.386, según el cual un material biopolimérico, tal como, por ejemplo, almidón, que contiene amilosa y amilopectina o ambas, se mezcla con un agente plastificante. Esta mezcla se mezcla bajo la acción de grandes fuerzas de cizallamiento plastificando el material biopolimérico y formando una fase de masa fundida termoplástica, preferentemente en una prensa extrusora de doble husillo sincronizados, que se enganchan uno en otro completamente, mediante lo cual se pierde la estructura cristalina del material biopolimérico. Para reticular las nanopartículas, se añade un agente de reticulación durante el proceso de mezclado.

Las nanopartículas abandonan la extrusora como hebra, que se muele para formar un polvo fino. En el polvo, las nanopartículas están presentes de manera aglomerada y pueden dispersarse en un medio acuoso.

En el caso del material biopolimérico, puede tratarse de almidón u otros polisacáridos, tales como celulosa y gomas vegetales, así como proteínas (por ejemplo, gelatina, proteína de lactosuero). El material biopolimérico puede modificarse previamente, por ejemplo, con grupos catiónicos, con grupos carboximetilo, por acilación, fosforilación, hidroxialquilación, oxidación o similares. Se prefieren almidones, derivados de almidón y mezclas de otros polímeros que contienen al menos el 50 % de almidón. El almidón, o bien como componente individual o bien en una mezcla con otros polímeros, y los derivados del almidón presentan preferentemente un peso molecular de al menos 10.000  $\text{g/mol}$ , y no son dextrano o dextrina. Resultan especialmente preferentes almidones cerosos, tales como, por ejemplo, almidón de maíz ceroso.

Al inicio del procedimiento, el material biopolimérico tiene un peso en seco de al menos aproximadamente el 50 % en peso. El procedimiento se lleva a cabo preferentemente a al menos aproximadamente 40 °C, pero por debajo de la temperatura de descomposición del material biopolimérico, por ejemplo, a aproximadamente 200 °C.

Las fuerzas de cizallamiento pueden ser de tal manera que 100 J de energía mecánica específica actúan por g de material biopolimérica. Dependiendo del conjunto de aparatos utilizado, la energía mínima puede ser superior; incluso cuando se utiliza material no gelatinizado, la energía mecánica específica puede ser superior, por ejemplo, al menos aproximadamente 250 J/g, preferentemente al menos aproximadamente 500 J/g.

En el caso del agente plastificante, puede tratarse de agua o un poliol (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, poliglicoles, glicerol, alcoholes de azúcar urea, ésteres de ácido cítrico, etc.). La cantidad total de agente plastificante se encuentra preferentemente entre aproximadamente el 15 y el 50 %. Un lubricante, como lecitina, otros fosfolípidos o monoglicéridos pueden añadirse, si se desea, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente el 0,5 al 2,5 % en peso. Un ácido, preferentemente un ácido orgánico sólido o semisólido, tales como ácido maleico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glucónico o una enzima que degrada carbohidratos, tal como amilasa, puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 al 5 % en peso, con respecto al material biopolimérico. El ácido o la enzima ayudan en el caso de la ligera despolimerización, que resulta ventajosa durante la producción de nanopartículas de tamaño definido.

La reticulación es preferentemente reversible, pudiendo anularse esta parcial o completamente tras el procesamiento mecánico. Agentes de reticulación reversibles adecuados incluyen preferentemente aquellos que forman enlaces químicos con baja concentración de agua y vuelven a disociar o hidrolizar en presencia de una mayor concentración de agua. Este tipo de reticulación da como resultado una viscosidad temporalmente alta durante el procedimiento, seguida por una viscosidad menor tras la finalización del procedimiento. Ejemplos de agentes de reticulación

reversibles son dialdehídos y polialdehídos, anhídridos de ácido y anhídridos mixtos y similares (por ejemplo, succinato y anhídrido de ácido acético). Dialdehídos y polialdehídos adecuados son glutaraldehído, glioxal, hidrocarburos oxidados con peryodato y similares. El glioxal es un agente de reticulación especialmente adecuado.

5 Los agentes de reticulación pueden utilizarse solos o como mezcla de agentes de reticulación reversibles y no reversibles. Agentes de reticulación convencionales, tales como epiclorhidrina y otros epóxidos, trifosfatos, divinil-sulfona, pueden utilizarse como agente de reticulación no reversible para el material biopolimérico a base de polisacáridos. Dialdehídos, reactivos de tiol y similares pueden usarse para biopolímeros a base de proteína. La reticulación puede tener lugar con catálisis ácida o básica. La cantidad de agente de reticulación puede encontrarse  
10 entre aproximadamente el 0,1 y el 10 % en peso, con respecto al material biopolimérico. El agente de reticulación puede estar presente ya al inicio de la transformación mecánica, pero, en el caso de un material biopolimérico no pregelatinizado, tal como, por ejemplo, almidón granular, resulta preferente que el agente de reticulación se añada posteriormente, por ejemplo, durante la transformación mecánica.

15 El material biopolimérico reticulado tratado mecánicamente se le da preferentemente entonces la forma de un látex, al dispersarse en un disolvente adecuado, habitualmente en agua y/o en otro disolvente hidrolítico, tal como, por ejemplo, alcohol, con una concentración entre aproximadamente el 4 y el 50 % en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 10 y el 40 % en peso. Antes de la dispersión, puede llevarse a cabo un proceso de molienda criogénico, pero la agitación a temperatura ligeramente aumentada puede ser igualmente oportuna. Este procesamiento da como resultado un gel, que adopta la forma de un látex o bien espontáneamente o bien tras la inducción por adsorción de agua. Este comportamiento de viscosidad puede aprovecharse para la aplicación de las partículas, tal como, por ejemplo, comportamiento de mezcla mejorado. Si se desea, el material biopolimérico dispersado puede volver a reticularse, con el mismo u otros agentes de reticulación. El producto extruido está caracterizado por que está hinchado en un disolvente acuoso, por ejemplo, en agua o una mezcla que contiene al  
20 menos aproximadamente el 50 % de agua junto con un disolvente miscible en agua, tal como un alcohol, y forma una dispersión de nanopartículas tras una disminución de la viscosidad.

Como material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas también pueden utilizarse conjugados del mismo. A este respecto, se trata del material biopolimérico reticulado ilustrado anteriormente en forma de nanopartículas, que están unidas química o físicamente a un aditivo adicional. Como aditivos se consideran, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de aluminio, trihidrato de aluminio, fosfato de sodio-aluminio, fosfato de aluminio, silicato de sodio-aluminio-magnesio, cenizas volantes, zeolitas, silicato de sodio-aluminio, minerales de arcilla de sebo, alúmina delaminada, alúmina de caolín calcinada, alúmina de montmorillonita, nanoalúmina, partículas de sílice, óxido de zinc, carbonato de calcio, blanqueadores ópticos, biocidas, estabilizadores, etc. así como combinaciones de los  
30 mismos. Conjugados de este tipo están descritos, por ejemplo, en el documento WO 2010/065750 A1.

Tal como se menciona, se usa el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas en la(s) capa(s) de termorreacción y/o la(s) capa(s) intermedia(s). Se prefiere especialmente su uso en la(s) capa(s) intermedia(s), dado que mediante la porosidad de revestimiento que queda podría conseguirse un aumento del aislamiento y con ello  
40 podría mejorarse la sensibilidad a la reacción térmica. A esto hay que añadir que mediante esto se favorece la absorción de componentes que pueden fundirse en el proceso de escritura, lo que es ventajoso en particular en materiales de registro sensibles al calor sin topcoat con respecto al comportamiento de deposición en la regleta térmica.

45 En una forma de realización preferente, en el caso del material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, se trata de almidón, un derivado del almidón o una mezcla polimérica con al menos aproximadamente el 50 % en peso de almidón o derivado del almidón, siendo especialmente preferente almidón y derivados del almidón. Resulta incluso más preferente almidón, en particular un almidón reticulado que no se ha modificado de otra manera.

50 El tamaño de partícula medio promedio de las nanopartículas se encuentra preferentemente entre aproximadamente 10 nm y 600 nm, de manera especialmente preferente entre aproximadamente 40 nm y 400 nm y de manera incluso más preferentemente entre aproximadamente 40 nm y 200 nm. Como material biopolimérico reticulado pueden utilizarse, por ejemplo, Ecosphere 2240 Biolatex Binder, Ecosphere 92240, 92273, X282 Biolatex Binder y Ecosphere 2202 (todos disponibles en la empresa EcoSynthetix Inc.).

55 El material biopolimérico en forma de nanopartículas se encuentra en la(s) respectiva(s) capa(s) preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 1 al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente el 2 al 40 % en peso, y de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente el 2 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la masa seca de la respectiva capa. Las cantidades demasiado bajas tienen el inconveniente de que la unión de las capas adyacentes no es satisfactoria.  
60

En una forma de realización especialmente preferente tiene el soporte plano un peso por unidad de superficie de aproximadamente 20 a 600 g/m<sup>2</sup>, en particular de aproximadamente 30 a 300 g/m<sup>2</sup>, la(s) respectiva(s) capa(s) intermedia(s) tiene(n) un peso por unidad de superficie de 1 a 14 g/m<sup>2</sup>, en particular de aproximadamente 2 a 9 g/m<sup>2</sup> y/o la(s) capa(s) de termorreacción tiene(n) un peso por unidad de superficie de aproximadamente 1 a 8 g/m<sup>2</sup>, en particular de aproximadamente 2 a 6 g/m<sup>2</sup>.  
65

- 5 En otra forma de realización preferente, en la capa o bien las capas, en la que o bien en las que se encuentra el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, se encuentra también al menos otro aglutinante. Esto tiene la ventaja de que mediante la combinación de distintos aglutinantes y sus características puede adaptarse adicionalmente el resultado deseado a los requerimientos del respectivo material de registro sensible al calor, en particular con respecto al aspecto óptico, comportamiento de aislamiento y/u otras características específicas. El al menos otro aglutinante se encuentra preferentemente en una cantidad de menos del 20 % en peso en la respectiva capa.
- 10 En la elección del al menos otro aglutinante, la invención es esencialmente libre, siempre que debido a ello no se alteren las propiedades del material de registro sensible al calor. Se prefiere al menos otro aglutinante en forma de almidones solubles en agua, derivados de almidón, hidroxietilcelulosas, poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos modificados), copolímeros de acrilamida/(met)acrilato y/o terpolímeros de acrilamida/acrilato/metacrilato. Los materiales de este tipo conducen a un revestimiento que es soluble en agua. Por otro lado existen también
- 15 aquellos que conducen a una estructura insoluble en agua. A este respecto, se trata, por ejemplo, de látices, tales como ésteres de polimetacrilato, copolímeros de estireno/éster de acrilato, copolímeros de estireno/butadieno, poliuretanos, copolímeros de acrilato/butadieno, poli(acetatos de vinilo) y/o copolímeros de acrilonitrilo/butadieno y similares. El experto considerará recurrir en este caso concreto a un aglutinante o mezcla de aglutinantes especialmente adecuados. Se prefiere especialmente el uso de poli(alcohol vinílico).
- 20 El al menos otro aglutinante puede encontrarse en todas las capas, preferentemente en la(s) capa(s) de termorreacción y/o la(s) capa(s) intermedia(s), prefiriéndose especialmente su uso en la(s) capa(s) intermedia(s), dado que mediante esto pueden mejorarse especialmente las propiedades deseadas.
- 25 Por un aglutinante adicional se entiende en este caso un aglutinante que se usa adicionalmente al material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas en la o bien las capas, en la que o bien en las que se encuentra el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas. Es evidente que en aquellas capas en las que no se encuentra el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, pueden encontrarse uno o más aglutinantes habituales.
- 30 Es decir, en el material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención, uno o varios aglutinantes habituales pueden estar reemplazados completa o parcialmente por un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas. Esto se aplica para todas las capas.
- 35 En una forma de realización preferente, en el caso del material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención, se trata de un material de registro sensible al calor con un soporte plano, una capa de termorreacción sobre al menos un lado del soporte plano y una capa intermedia formada entre el soporte plano y la respectiva capa de termorreacción y dado el caso otras capas, usándose como aglutinante en al menos una de las capas un material biopolimérico en forma de nanopartículas.
- 40 En una forma de realización preferente, el material de registro sensible al calor comprende un soporte plano, una capa de termorreacción así como una capa intermedia formada entre el soporte plano y la capa de termorreacción, encontrándose en la capa intermedia además del material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas entre otros al menos un pigmento, preferentemente al menos un pigmento de esfera hueca, y al menos un co-aglutinante,
- 45 preferentemente poli(alcohol vinílico), látex o almidón (en este caso se trata de un almidón distinto del almidón que puede usarse como material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, por ejemplo de almidones naturales degradados de manera enzimática u oxidativa, ésteres de almidón o éteres de almidón), de manera especialmente preferente poli(alcohol vinílico). En lugar de un pigmento de esfera hueca puede usarse también un pigmento inorgánico o una mezcla de los dos. Los pigmentos de esfera hueca especialmente adecuados son
- 50 copolímeros de estireno/acrilato. El material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se encuentra en este sentido preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 1 al 40 % en peso, de forma particularmente preferente en una cantidad del 2 al 30 % en peso, el (la mezcla de) pigmento(s) se encuentra preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 50 al 95 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad de aproximadamente el 60 al 90 % en peso, y el co-aglutinante se encuentra preferentemente en una cantidad de
- 55 aproximadamente el 0 al 10 % en peso, de manera especialmente preferente de aproximadamente el 1 al 9 % en peso.
- 60 El material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas es obtenible mediante un procedimiento en el que un material biopolimérico se plastifica utilizando fuerzas de cizallamiento y en presencia de un agente de reticulación y, dado el caso, se dispersa a continuación en un disolvente hidrolítico, preferentemente agua.
- 65 Para el experto están a disposición diversos procedimientos para fabricar de acuerdo con la invención el material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención. Así, por ejemplo en línea en la máquina para fabricar papel, pueden dotarse ambos lados del sustrato de soporte al mismo tiempo de la masa para extender para la formación de las capas intermedias. También es posible dotar en primer lugar un lado y después el otro lado del sustrato de soporte con capas intermedias. El respectivo procedimiento de aplicación no está sujeto, por tanto, a limitaciones y

puede realizarse de manera habitual. Lo mismo se aplica también para la formación de la capa de termorreacción, en la que se aplica una dispersión acuosa, que contiene las partes constituyentes necesarias y favorecedoras, de manera habitual y se seca. Como consecuencia de esto no requiere el experto indicaciones técnicas adicionales.

5 Además se divulga un procedimiento para la fabricación del material de registro sensible al calor mencionado anteriormente, en el que se usa un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, preferentemente como polvo, de manera especialmente preferente directamente en la mezcla de tinta.

10 Esto tiene la ventaja de que en comparación con almidones convencionales, pueden usarse cantidades más grandes del material biopolimérico y que pueden facilitarse contenidos más altos de sólidos de tinta para extender, sin que mediante esto se vean influidas negativamente las propiedades reológicas.

15 El material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención puede usarse en muchos campos, por ejemplo como papel para la impresión de fax, la impresión de tickets de compra o recibos, tickets de aparcamiento, entradas y billetes, protocolos de estudio médicos y etiquetas de código de barras.

Los conocimientos o bien ventajas, que están relacionados con la presente invención se pueden resumir fundamentalmente como sigue:

20 Los aglutinantes o bien probablemente de manera especial sus sustancias acompañantes de bajo peso molecular de todas las capas, pueden alterar la estabilidad frente al envejecimiento. Estos efectos negativos aumentan con la duración de almacenamiento creciente del papel a temperaturas elevadas así como humedad ambiente elevada, tal como es esto el caso por ejemplo en los países tropicales. En este sentido desempeñan un papel probablemente los procesos de migración, en particular de las sustancias acompañantes de bajo peso molecular. Especialmente el uso de látices sintéticos tiene una influencia negativa sobre la potencia de escritura y la estabilidad de escritura.

25 La presente invención, en particular el uso de un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, conduce a un material de registro sensible al calor, cuya estabilidad frente al envejecimiento se ha mejorado claramente. La estabilidad frente al envejecimiento se refiere tanto al envejecimiento antes de la rotulación, es decir el envejecimiento del papel térmico no impreso, como también el envejecimiento tras la rotulación, o sea el envejecimiento de la termoimpresión. Igualmente, la blancura de fondo del material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención es muy favorable tras el envejecimiento.

35 El material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención muestra efectos claramente positivos también en cuanto al denominado comportamiento de deposición en la regleta térmica. En este sentido se trata de una característica de propiedad importante de papeles térmicos, que reproduce el grado de ensuciamiento de una regleta térmica en el caso de aplicación. Durante el calentamiento de un papel térmico en la termoimpresora se produce un proceso de fusión, pudiendo conducir la masa fundida que se forma a deposiciones sobre la regleta térmica de la impresora. En este sentido es de importancia decisiva si la masa fundida térmica se fija en medida suficiente en las capas funcionales térmicas. Un papel central lo adopta en este sentido la capacidad de absorción de la capa intermedia, siendo muy útil una estructura de rayas porosa. El uso de un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas en la capa intermedia conduce a una porosidad de rayas de este tipo, de manera que pueda conseguirse una tendencia al ensuciamiento reducida de la cabeza de termoimpresión, en particular en el caso del uso de un pigmento de esfera hueca poco absorbente como pigmento en la capa intermedia.

45 Finalmente, el material de registro sensible al calor de acuerdo con la invención puede fabricarse de manera más económica y puede evitarse el uso de aglutinantes sintéticos que deben obtenerse de materias primas fósiles.

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

## 50 **Ejemplos**

### Fabricación de materiales de registro sensibles al calor:

55 Una formulación de capa intermedia de acuerdo con la tabla 1 (formulación 1) o bien una formulación de capa intermedia según la tabla 2 (formulación 2) se aplicó con una aplicación en seco de aproximadamente 3 g/m<sup>2</sup> por medio de racleado sobre un soporte plano habitual (papel bruto térmico) con un respectivo peso por unidad de superficie de 44 g/m<sup>2</sup> y se secó.

60 A continuación se revistieron los sustratos de papel así fabricados con una masa para extender térmica de acuerdo con la tabla 3 (formulación 3). La aplicación de revestimiento ascendía a aproximadamente 4,5 g/m<sup>2</sup> (seco a la estufa) por medio de racleado. La dispersión de revestimiento A allí mencionada se preparó mediante molienda de 30 partes en peso de 2-anilino-3-metil-6-di-n-butilamino-fluorano con 55 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de poli(alcohol vinílico) en un molino de bolas hasta obtener un tamaño de partícula promedio de 1,5 µm. La dispersión de revestimiento B se preparó mediante molienda de 65 partes en peso de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano junto con 35 partes en peso de bencil-naftil-éter, 75 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de poli(alcohol vinílico) y 90 partes en peso de agua en un molino hasta obtener un tamaño de partícula promedio de 1,5 µm.

## ES 2 805 368 T3

Tabla 1

Formulación 1	TG	Masa húmeda 100 %	Secado a la estufa (seco a la estufa)
Componente	%	g	g
agua		5,50	---
Ropaque HP-1055 *1	27	71,08	19,19
Styron-Latex*2	48	14,66	7,04
PV-OH *3	20	8,58	1,72
Coadyuvantes de reología *4	31	0,18	0,06
		100,00	28,00

Valor de pH = 8,2; viscosidad Brookfield (100 r/min; husillo 3; 20 °C) = 380 mPas  
 \*1 pigmento de esfera hueca, empresa Dow (copolímero de estireno/acrilato)  
 \*2 aglutinante del tipo látex de estireno/butadieno (empresa Styron)  
 \*3 poli(alcohol vinílico) de baja viscosidad, altamente saponificado (empresa Kuraray)  
 \*4 tipo Rheocoat de la empresa Coatex (copolímero de acrilato)

Tabla 2

Formulación 2	TG	Masa húmeda 100 %	Secado a la estufa (seco a la estufa)
Componente	%	g	g
agua		13,73	---
Ropaque HP-1055 *1	27	70,43	19,02
Ecosphere 2240	95	7,35	6,98
PV-OH *3	20	8,49	1,70
		100,00	27,70

Valor de pH = 8,8; viscosidad Brookfield (100 r/min; husillo 4; 20 °C) = 1400 mPas  
 \*1 pigmento de esfera hueca, empresa Dow (copolímero de estireno/acrilato)  
 \*2 almidón reticulado, calidad EcoSphere® (empresa Ecosynthetix)  
 \*3 poli(alcohol vinílico) de baja viscosidad, altamente saponificado (empresa Kuraray)

5

Tabla 3

Formulación 3	Masa húmeda 100 %	Secado a la estufa (seco a la estufa)
Componente	g	g
agua	12,35	---
PVA de alta viscosidad, altamente saponificado (10 %)	10,44	1,04
Leukophor UO (31,3 %)*1	0,22	0,07
suspensión de PCC (55 %)*2	28,92	15,91
Dispersión B	25,52	10,72
Dispersión de amida de ácido esteárico*3	11,12	2,78
Dispersión de estearato de Zn*3	4,84	1,45
Dispersión A	5,92	2,66
Coadyuvante de reología (25 %)*4	0,67	0,16
	100,00	34,8

Valor de pH: 8,3; viscosidad Brookfield (100 r/min, husillo 3, 20 °C) = 480 mPas; tensión superficial (método de anillo estático según Du Noüy) 48 mN/m; contenido seco de aproximadamente el 35 % en peso  
 \*1 blanqueador óptico (derivado de estilbena aniónico) (empresa Clariant)  
 \*2 d<sub>50</sub>: 1,0 μ, tipo calcita,  
 \*3 empresa Chukyo  
 \*4 tipo Sterocoll (empresa BASF) (copolímero de ésteres de ácido acrílico y ácidos carboxílicos)

Envejecimiento tras la rotulación

10 Los materiales de registro sensibles al calor así obtenidos se sometieron a una prueba de envejecimiento (envejecimiento tras la rotulación) en dos climas definidos durante un espacio de tiempo de varias semanas. La

estabilidad de la imagen se determinó semanalmente.

5 Para ello se generó en una termopresora una imagen de escritura y se determinó su densidad óptica antes del envejecimiento. Después se envejeció el material de manera colgada en distintos climas durante un determinado espacio de tiempo. Los climas eran calor seco (50 °C) y calor húmedo (40 °C / 80 % de humedad relativa) en cada caso durante un intervalo de tiempo de 1, 2, 4, 6 y 9 semanas. Tras el envejecimiento se midió la densidad óptica que queda y se determinó la disminución de la estabilidad de la imagen en %:  $(DO_{tras}/DO_{antes-1}) * 100$ . Además se determinó la blancura de fondo de las respectivas muestras de papel tras el envejecimiento. La medición de blancura se realizó desde el lado superior con un fotómetro de reflexión Elrepho 3000 (empresa Datacolor). Se determinó en este sentido el grado de blancura con filtro R 457 (ISO 2470) sin filtro UV.

Los resultados están resumidos en la tabla 4.

Tabla 4

Estabilidad de la imagen tras el envejecimiento	Duración de la prueba	% de disminución de la densidad óptica tras x semanas de envejecimiento				% de blancura de fondo tras x semanas de envejecimiento	
		0,25 mJ/punto		0,45 mJ/punto		50 °C	40 °C/ 80 % de humedad relativa
		50 °C	40 °C/80 % de humedad relativa	50 °C	40 °C/80 % de humedad relativa		
Capa intermedia según:							
Formulación 1	1 semana	-24,1	-25,5	-1,6	-3,9	77,2	81,3
	2 semanas	-28,4	-36,4	-6,6	-6,3	74,3	76,4
	4 semanas	-40,5	-42,7	-18,0	-11,8	72,2	72,2
	6 semanas	-46,6	-50,9	-27,0	-18,1	68,5	70,3
	9 semanas	-49,1	-56,4	-31,1	-19,7	67,3	69,5
Formulación 2	1 semana	-17,6	-21,8	1,7	2,5	78,0	82,6
	2 semanas	-21,6	-22,8	-0,8	-0,8	76,5	82,7
	4 semanas	-28,4	-28,7	-6,8	-0,8	75,3	81,7
	6 semanas	-30,4	-39,6	-12,7	-5,8	71,6	80,4
	9 semanas	-35,3	-38,6	-14,4	-6,6	72,3	80,9

15 Los resultados muestran un comportamiento de envejecimiento más estable del material de registro sensible al calor con el uso de la formulación 2 en comparación con un material de registro sensible al calor con el uso de la formulación 1. La estabilidad elevada del fondo puede observarse especialmente en duraciones de almacenamiento más largas. Esta tendencia se muestra especialmente reforzada en condiciones de clima calientes húmedos.

20 Comportamiento de deposición:

La prueba del comportamiento de deposición se realizó en dos termopresoras habituales en el comercio (Epson TM-T88II y Mettler-Waage tipo L2-RT) y se evaluó tras revisión visual con notas de 0 a 3:  
 25 La tabla 5 muestra la evaluación de la deposición en la regleta térmica:

Tabla 5

Observación	Impresora A	Impresora B
Formulación 1	2-3	2-3
Formulación 2	0,5-1	0,5-1
0=ninguna deposición, 1=ligera/distinguible, 2=media, 3=fuerte		

30 El material de registro sensible al calor con la formulación 2 mostró un comportamiento de deposición significativamente mejor que el material de registro sensible al calor con la formulación 1.

Envejecimiento antes de la rotulación:

35 Para la determinación de la estabilidad en almacenamiento, es decir la estabilidad de un material de registro sensible al calor antes de la rotulación, se llevó a contacto un papel térmico habitual con su capa de termorreacción (papel de referencia) con una capa de aglutinante pura, que se aplicó sobre un papel bruto (contrapapel). En el caso del papel de referencia se trataba de un papel POS estándar (que puede obtenerse de la fábrica de papel August Koehler SE). El aglutinante que va a someterse a estudio se facilitó como solución o bien como dispersión. La solución o bien dispersión de aglutinante se aplicó sobre un papel bruto térmico por medio de racleado y se secó. El peso de aplicación se encontraba en el intervalo de 2 a 3 g/m<sup>2</sup> (seco). El papel se almacenó entonces a 35 °C/75 % de

5 humedad relativa entre placas de Plexiglas con una presión definida de 7 kg. Tras intervalos de tiempo definidos de 4, 8, 12, 16, 20, 28 semanas se tomó en cada caso una muestra y se imprimió en una termopresora, para determinar la potencia de escritura que quedaba. Para ello se midió la densidad óptica antes o bien tras el envejecimiento del papel y se determinó la potencia de escritura  $[(DO^{tras}/DO^{antes}) * 100]$ . Este método de ensayo tiene como objetivo la influencia del aglutinante sobre el envejecimiento del material de registro sensible al calor. Los resultados pueden deducirse de la tabla 6. Es evidente que el material de registro sensible al calor con el uso de un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas (n.º 2) presenta una estabilidad en almacenamiento claramente mejorada en comparación con materiales de registro sensible al calor con aglutinantes conocidos.

Tabla 6

N.º	Envejecimiento antes de la rotulación	Potencia de escritura [%]											
		0,25 mJ/punto; 35 °C/75 % de humedad relativa					0,45 mJ/punto; 35 °C/75 % de humedad relativa						
		4 semanas	8 semanas	12 semanas	16 semanas	20 semanas	28 semanas	4 semanas	8 semanas	12 semanas	16 semanas	20 semanas	28 semanas
1	Referencia sin contacto con el contrapapel	97,0	92,9	99,0	93,9	92,9	93,9	97,7	97,7	100,8	95,5	99,2	98,5
2	Papel de referencia en contacto con Ecosphere 2240	97,0	91,9	99,0	89,9	90,9	93,9	99,2	94,7	99,2	94,0	92,5	92,5
3	Papel de referencia en contacto con SB-Latex 1	89,8	80,8	80,8	76,8	70,7	62,6	91,7	88,0	80,5	79,7	77,4	56,4
4	Papel de referencia en contacto con SA-Latex 1	81,8	66,7	72,7	50,5	39,4	40,4	88,0	68,4	75,2	49,6	42,1	37,6
5	Papel de referencia en contacto con SB-Latex 2	87,6	84,3	75,2	66,9	70,3	-	95,0	90,7	84,9	77,0	69,8	-
6	Papel de referencia en contacto con SB-Latex 3	90,9	79,3	76,9	71,9	57,9	-	97,1	89,2	80,6	79,9	61,9	-
7	Papel de referencia en contacto con SB-Latex 4	86,0	81,0	81,0	70,3	73,6	-	95,0	90,7	87,8	77,7	79,9	-
8	Papel de referencia en contacto con SA-Latex 2	67,8	44,6	28,1	29,8	21,5	-	66,9	38,9	34,5	25,2	23,7	-
9	Papel de referencia en contacto con PV-OH	92,9	86,9	88,9	79,8	77,8	74,7	97,7	87,2	91,9	85,0	75,2	77,4

SB-Latex 1 = XZ34946.01 copolímero de estireno-butadieno (empresa Styron)  
 SB-Latex 2 = Synthomer 76M10 (empresa Synthomer)  
 SB-Latex 3 = Litex PX9366 (empresa Polymer Latex)  
 SB-Latex 4 = XZ9182.00 (empresa Styron)  
 SA-Latex 1 = Makrovil SE348 (empresa Indulor)  
 SA-Latex 2 = DAL 7294 (empresa Styron)  
 PV-OH = poli(alcohol vinílico) de baja viscosidad, altamente saponificado (empresa Kuraray)  
 Ecosphere 2240 = almidón reticulado, calidad EcoSphere® (empresa Ecosynthetix)

## REIVINDICACIONES

1. Material de registro sensible al calor con un soporte plano, una capa de termorreacción sobre al menos un lado del soporte plano y una capa intermedia formada entre el soporte plano y la respectiva capa de termorreacción así como opcionalmente otras capas, en el que como aglutinante se usa un material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas y en el que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas es obtenible mediante un procedimiento en el que un material biopolimérico se plastifica utilizando fuerzas de cizallamiento y en presencia de un agente de reticulación y se dispersa a continuación en un disolvente hidrolítico, en el que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se usa en la(s) capa(s) de termorreacción y/o la(s) capa(s) intermedia(s) y en el que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas presenta un grado de hinchamiento inferior a 1, en el que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas es un almidón, un derivado del almidón o una mezcla polimérica con al menos el 50 % en peso de almidón o derivado del almidón, en el que el grado de hinchamiento se refiere a una expansión de volumen, cuando el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se hincha en agua, en el que para su determinación se agrega una muestra de una cantidad anhidra de 2 g a 200 ml de agua pura, en la que se dispersa e inmediatamente tras esto se calienta en un baño de agua en buena ebullición durante 30 minutos y se enfría hasta temperatura ambiente y la parte del agua que se ha evaporado se añade y se dispersa de nuevo la muestra y se agregan 100 ml de la dispersión en un cilindro de medición y se deja en reposo el cilindro de medición durante 24 horas a temperatura ambiente y se mide un precipitado visualmente con respecto a su cantidad (ml) y se toma este valor como grado de hinchamiento.
2. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se usa en la(s) capa(s) intermedia(s).
3. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas es almidón.
4. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tamaño de partícula medio promedio de las nanopartículas se encuentra entre 10 nm y 600 nm, preferentemente entre 40 nm y 400 nm, y muy especialmente preferente entre 40 y 200 nm.
5. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas se encuentra en la(s) respectiva(s) capa(s) en una cantidad del 1 al 50 % en peso, preferentemente en una cantidad del 1 al 40 % en peso y de manera especialmente preferente en una cantidad del 2 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la respectiva capa.
6. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el soporte plano presenta un peso por unidad de superficie de 20 a 600 g/m<sup>2</sup>, en particular de 30 a 300 g/m<sup>2</sup>, la(s) respectiva(s) capa(s) intermedia(s) presenta(n) un peso por unidad de superficie de 1 a 14 g/m<sup>2</sup>, en particular de 2 a 9 g/m<sup>2</sup> y/o la(s) capa(s) de termorreacción presenta(n) un peso por unidad de superficie de 1 a 8 g/m<sup>2</sup>, en particular de 2 a 6 g/m<sup>2</sup>.
7. Material de registro según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la(s) capa(s), en la(s) que se encuentra el material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, se encuentra adicionalmente al menos otro aglutinante.
8. Material de registro según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que éste comprende un soporte plano, una capa de termorreacción así como una capa intermedia formada entre el soporte plano y la capa de termorreacción, en el que la capa intermedia contiene además del material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas almidón o un derivado de almidón, un pigmento de esfera hueca o un pigmento inorgánico o una mezcla de los dos y un co-aglutinante, preferentemente poli(alcohol vinílico), látex o un almidón que se diferencia del almidón que puede usarse como material biopolimérico reticulado en forma de nanopartículas, de manera especialmente preferente poli(alcohol vinílico).
9. Uso del material de registro sensible al calor según al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 8 como papel para la impresión de fax, la impresión de tickets de compra o recibos, tickets de aparcamiento, entradas y billetes, protocolos de estudio médicos y etiquetas de código de barras.