

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 920 353**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/333** (2006.01)

**B41M 5/327** (2006.01)

**B41M 5/337** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2019 PCT/EP2019/061582**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2019 WO19215099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2019 E 19722602 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022 EP 3790739**

54 Título: **Material de grabación termosensible**

30 Prioridad:

**09.05.2018 DE 102018111224**

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

**03.08.2022**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HORN, MICHAEL;  
STALLING, TIMO y  
ZIERINGER, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 920 353 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 grabación termosensible

- 5 La invención se refiere a un material de grabación termosensible que comprende un sustrato de soporte y una capa termosensible de formación de color que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador de color sin fenol, y al uso del revelador de color sin fenol en un material de grabación termosensible.
- 10 Los materiales de grabación termosensibles (papeles térmicos) para aplicaciones de impresión térmica directa, que tienen una capa formadora de tinta termosensible (capa de reacción térmica) aplicada a un sustrato portador, se conocen desde hace tiempo.
- 15 La capa formadora de color termosensible suele contener un formador de color y un revelador de color, que reaccionan entre sí bajo la influencia del calor y, por lo tanto, dan lugar al desarrollo del color. Los reveladores de color fenólicos económicos (bisfenol A, bisfenol S, etc.) se utilizan ampliamente para obtener materiales de grabación termosensibles que tienen un perfil de rendimiento aceptable para numerosas aplicaciones. También se conocen materiales de grabación termosensibles que contienen un revelador de color no fenólico en la capa formadora de color termosensible.
- 20 Se desarrollaron para mejorar la durabilidad del tipo de letra, especialmente cuando el material de grabación termosensible impreso se almacena a temperaturas y/o humedad más altas durante períodos más largos. El interés por los reveladores de color no fenólicos ha aumentado considerablemente, en especial en el contexto de los debates públicos sobre el potencial tóxico de los productos químicos bisfenólicos. El objetivo era evitar las desventajas de los reveladores de color bisfenólicos, pero las propiedades de rendimiento técnico que pueden lograrse con los reveladores de color fenólicos deben mantenerse al menos, pero preferentemente mejorarse.
- 25 El extenso estado de la técnica sobre agentes reveladores no fenólicos revela características estructurales comunes a pesar de la gran diversidad química de estas sustancias.
- 30 Así, una subestructura (tio)ureido 1,3-disustituida ( $Y-NH-C(X)-NH-Z$  con  $X = S$  u  $O$ ) es una característica común de numerosas clases de reveladores de color no fenólicos. Las propiedades funcionales relevantes para la idoneidad como reveladores de color pueden modularse mediante la elección adecuada de los grupos  $Y$  y  $Z$ .
- 35 Los reveladores de color con estructuras de sulfonilurea ( $Y = SO_2$ ,  $X = O$  en la fórmula anterior) se han generalizado porque son relativamente fáciles de producir y los materiales de grabación termosensibles producidos con ellos tienen buenas propiedades de aplicación.
- 40 Los documentos EP 0526072 A1 y EP 0 620 122 B1 describen reveladores de color de la clase de las (tio)ureas aromáticas. Con ellos se pueden obtener materiales de grabación termosensibles que se caracterizan por una estabilidad de imagen relativamente alta. Además, los materiales de grabación termosensibles basados en estos reveladores de color tienen una útil sensibilidad a la presión térmica con una buena blancura superficial, de modo que, con un diseño adecuado de la formulación de la capa formadora de color termosensible, es comparativamente fácil producir altas densidades de impresión utilizando las impresoras térmicas disponibles en el mercado.
- 45 El documento WO 0 035 679 A1 divulga compuestos aromáticos y heteroaromáticos de sulfonil(tio)urea ( $X = S$  u  $O$ ) y/o guanidinas de sulfonilo ( $X = NH$ ) de la fórmula  $Ar'-SO_2-NH-C(X)-NH-Ar$ , donde  $Ar$  está unido a otros grupos aromáticos por un grupo enlazador divalente. Un revelador de color no fenólico de esta clase, la 4-metil-N-[[3-[[4-metilfenil]sulfonil]oxi]fenil]amino]carbonil]bencenosulfonamida (nombre comercial Pergafast 201®, BASF), que se utiliza ampliamente en la práctica, se caracteriza por el equilibrio de las propiedades de aplicación de los materiales de grabación termosensibles producidos con este revelador de color. En particular, tienen una buena sensibilidad de respuesta dinámica y una alta resistencia de la impresión durante el almacenamiento en condiciones ambientales adversas o frente a sustancias hidrofóbicas en comparación con los materiales de registro obtenidos con reveladores de color (bis)fenólicos.
- 50
- 55 Cualquier nuevo desarrollo debe estar a la altura de la gama de prestaciones de este acreditado revelador de color no fenólico.
- 60 Las sulfonilureas tienden a sufrir reacciones de descomposición hidrolítica en presencia de agua/humedad y en el calor (M. Eckhardt, T.J. Simat, Chemosphere, 186, 1016 (2017)). Como resultado, los materiales de grabación termosensibles basados en la química de la sulfonilurea pueden experimentar una descomposición parcial del revelador de color cuando se almacenan en estado no impreso bajo condiciones de humedad y/o temperatura elevadas.
- 65 Dado que el rendimiento de la escritura (capacidad de respuesta dinámica) de los materiales de grabación termosensibles también depende de la cantidad de revelador de color presente en la capa termosensible, un

material de grabación termosensible almacenado durante un largo período de tiempo perderá parte del revelador de color y, por lo tanto, perderá parcialmente su rendimiento de escritura.

La posibilidad de modular las propiedades de la fracción sulfonil urea 1,3-disustituida también puede lograrse mediante la inclusión de agrupaciones en afinidad conjugativa ventajosa con la fracción sulfonilureído.

Este enfoque se siguió, por ejemplo, en el documento JP 1 126 37 69 A. Se divulgan así estructuras reveladoras de color de la fórmula general  $(R^1-SO_2-NH-CO-NH-CO-NH-)_n-Y$ , en donde  $R^1$  puede ser un radical alquilo o arilo,  $n \geq 2$  e Y es un grupo orgánico (principalmente radicales difenilmetano o fenilo) con una valencia  $n \geq 2$ .

El documento JP 051 85 737 divulga reveladores de color de la fórmula general  $R^1-SO_2-NH-C(X)-NH-C(Y)-R^2$ , en donde  $R^1$  puede ser un grupo aromático,  $R^2$  puede ser un grupo alquilo o arilo, y X e Y son oxígeno o azufre. El documento JP H 10217613A divulga un material de grabación termosensible que tiene un derivado fenólico de biuret como revelador del color.

Es tarea de la presente invención superar las desventajas de la técnica anterior descrita con anterioridad. En particular, es tarea de la presente invención proporcionar un material de grabación termosensible que tenga un perfil de propiedades de aplicación equilibrado y logre una densidad de impresión práctica comparable a la posible con los agentes de revelado de color no fenólicos conocidos, pero al mismo tiempo garantiza una alta durabilidad de la imagen impresa, en particular bajo una mayor temperatura y humedad ambiental o bajo la influencia de la luz, sin tener que depender de componentes de formulación especiales en la capa formadora de tinta termosensible, como agentes antienviejimiento o auxiliares especiales de fusión con una disponibilidad limitada y un precio elevado.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material de grabación termosensible que sea capaz de garantizar las propiedades funcionales necesarias para la aplicación (en particular la sensibilidad de la respuesta térmica) incluso cuando el material de grabación termosensible no impreso se almacene durante largos períodos de tiempo y/o en condiciones climáticas extremas.

Según la invención, esta tarea se resuelve con un material de grabación termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un sustrato portador y una capa formadora de color termosensible que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador de color sin fenol, y se caracteriza porque el al menos un revelador de color es el compuesto de fórmula (A),



en donde Ar es un radical fenilo o naftilo no sustituido o sustituido,  $Ar^1$  es un radical fenilo, naftilo, piridilo, tiazolilo o benzotiazolilo no sustituido o sustituido y n es 1 o 2.

Sorprendentemente, se ha demostrado que es posible obtener materiales de grabación termosensibles con reveladores de color de la fórmula (A), que no contienen unidades de sulfonilurea, que se caracterizan por una excelente estabilidad de la imagen impresa, especialmente a temperatura y humedad ambiental elevadas o cuando se exponen a la luz durante un período de tiempo prolongado, y con los que se puede conseguir una buena calidad de la imagen impresa (alta densidad óptica de la imagen impresa). Además, la capacidad de almacenamiento a largo plazo de los materiales de grabación termosensibles según la invención es extraordinaria. Cuando se almacena en estado no impreso durante varias semanas a una humedad y/o temperatura ambiente elevadas, la densidad óptica alcanzada apenas se resiente al imprimir en una impresora térmica.

Además, la temperatura a la que el material de grabación blanco termosensible según la invención con los reveladores de color de la fórmula (A) se vuelve notablemente gris es significativamente más alta que la de los papeles comparativos con reveladores de color conocidos (temperatura de inicio alta deseable).

Preferentemente, n es 1, ya que estos compuestos son especialmente fáciles de preparar.

Preferentemente, Ar es un radical fenilo no sustituido o sustituido.

Particularmente preferido es Ar un radical fenilo sustituido con un radical alquilo  $C_1-C_4$ , alquenilo, alquinilo, bencilo, halógeno,  $NO_2$ , CN, formilo, ROC, RO,  $RO_2C$ , ROCO,  $RSO_2O$ ,  $RO-SO_2$ , RNHCO, RCONH,  $R-NH-SO_2$  o  $R-SO_2-NH$ , siendo R un radical alquilo  $C_1-C_4$ , alquenilo, alquinilo, fenilo, tolilo o bencilo. Estos compuestos son especialmente fáciles de preparar.

Más preferentemente, Ar es fenilo sustituido con alquilo  $C_1-C_4$ , halógeno,  $NO_2$ , ROC, RO,  $RO_2C$  o  $R-SO_2-NH$ , donde R es alquilo  $C_1-C_4$ . Estos compuestos son fáciles y baratos de preparar.

En particular, Ar es un radical fenilo no sustituido, 4-acetil-fenilo, 3-cloro-fenilo o 4-metoxi-fenilo. Estos compuestos son especialmente eficaces.

5 Con preferencia, Ar<sup>1</sup> es un radical fenilo sustituido con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo, alquinilo, bencilo, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, formilo, R<sup>1</sup>OC, R<sup>1</sup>O, R<sup>1</sup>O<sub>2</sub>C, R<sup>1</sup>OCO, R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>O, R<sup>1</sup>O-SO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>NHCO, R<sup>1</sup>CONH, R<sup>1</sup>-NH-SO<sub>2</sub> o R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-NH, en donde es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo, alquinilo, fenilo, toliilo, bencilo, tiazolilo, benzotiazolilo o pirimidilo. Estos compuestos son fáciles de preparar.

10 Con preferencia especial, Ar<sup>1</sup> es un radical fenilo sustituido con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, R<sup>1</sup>OC, R<sup>1</sup>O, R<sup>1</sup>O<sub>2</sub>C, R<sup>1</sup>OCO, R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>O, R<sup>1</sup>O-SO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-NH, en donde es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, toliilo, tiazolilo o pirimidilo. Estos compuestos son fáciles y baratos de preparar.

15 Muy preferentemente, Ar<sup>1</sup> es un radical fenilo sustituido con un radical R<sup>1</sup>O-SO<sub>2</sub> o un radical R<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>O. Estos compuestos son especialmente eficaces. El radical fenilo está preferentemente sustituido en la posición 3 o 4. Estos compuestos son especialmente eficaces.

15 Los compuestos de la fórmula (A) particularmente preferidos se muestran en la siguiente Tabla 1.

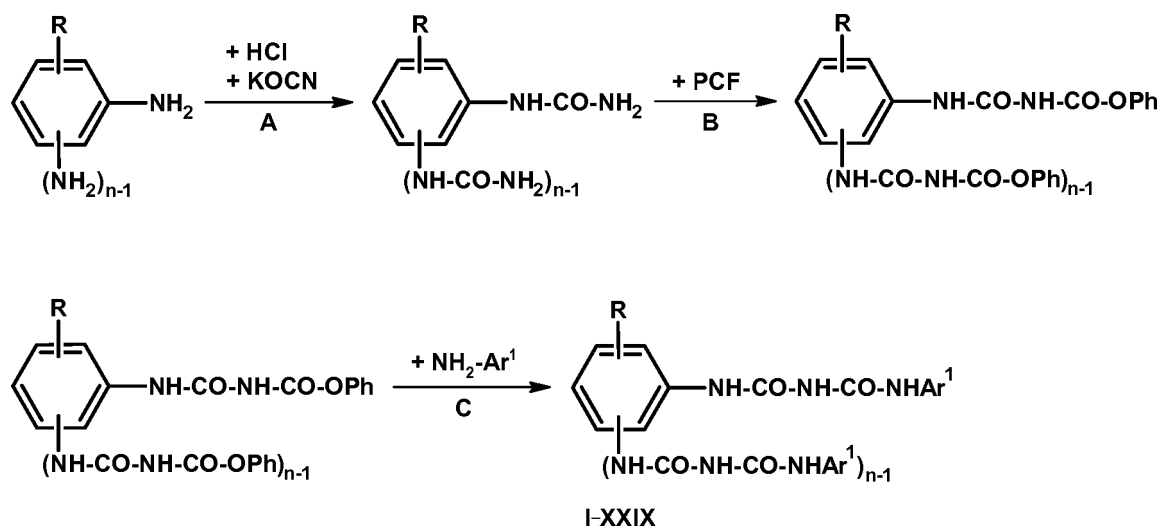
Tabla 1: Compuestos preferidos de la fórmula (A) con los significados indicados para Ar, Ar<sup>1</sup> y n (R y = como se ha mencionado con anterioridad)

Ar	Ar <sup>1</sup>	n
Fenilo	Fenilo	1
Fenilo	Fenilo sustituido con alquilo C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	1
Fenilo	Fenilo sustituido con halógeno	1
Fenilo	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> O	1
Fenilo	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> OC	1
Fenilo	Fenilo sustituido con NO <sub>2</sub>	1
Fenilo	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> O <sub>2</sub> C	1
Fenilo	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> OCO	1
Fenilo	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> -OSO <sub>2</sub>	1
Fenilo	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> -SO <sub>2</sub> O	1
Fenilo	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> -SO <sub>2</sub> NH	1
Fenilo	Naftilo	1
Fenilo	Tiazolilo	1
Fenilo	Benzotiazolilo	1
Fenilo	Piridilo	1
Fenilo sustituido con ROC	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> OC	1
Fenilo sustituido con ROC	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> -SO <sub>2</sub> O	1
Fenilo sustituido con ROC	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> -OSO <sub>2</sub>	1
Fenilo sustituido con RO	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> -OSO <sub>2</sub>	1
Fenilo sustituido con halógeno	Fenilo sustituido con R <sup>1</sup> -OSO <sub>2</sub>	1
Fenilo	Fenilo	2

20 El compuesto de fórmula (A) está presente preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 35 % en peso, más preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

25 El compuesto de fórmula (A) puede prepararse por procedimientos conocidos per se.

El esquema de reacción 1 ilustra una posible ruta de síntesis para el compuesto de la fórmula (A) utilizando el ejemplo de los compuestos I-XXIX (véase la Tabla 2).



Esquema de reacción 1 ( $\text{Ar}^1$ ,  $n$ : véase la Tabla 2;  $R = \text{H}$ , 3-Cl, 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3\text{CO}$ )

- 5 La elección del sustrato portador no es crítica. Sin embargo, se prefiere utilizar papel, papel sintético y/o una película de plástico como sustrato portador.

Si es necesario, hay al menos otra capa intermedia entre el sustrato portador y la capa termosensible; en donde esta capa intermedia tiene la función de mejorar la suavidad de la superficie del portador para la capa termosensible y de establecer una barrera térmica entre el papel portador y la capa termosensible. En esta capa intermedia se utilizan preferentemente pigmentos orgánicos de esfera hueca y/o caolines calcinados.

Además, en el material de grabación termosensible según la invención puede haber al menos una capa protectora dispuesta por encima de la capa termosensible y/o al menos una capa que promueva la imprimibilidad, en la que estas capas pueden aplicarse a la cara anterior o posterior del sustrato.

Con respecto a la elección del formador de color, la presente invención tampoco está sujeta a ninguna limitación sustancial. Sin embargo, es preferible que el formador de color sea un colorante del tipo trifenilmetano, del tipo fluorano, del tipo azafalida y/o del tipo fluoreno. Un formador de color particularmente preferido es un colorante de tipo fluorano, ya que su disponibilidad y sus equilibradas propiedades relacionadas con la aplicación permiten proporcionar un material de grabación termosensible con una atractiva relación precio-rendimiento.

Los colorantes de tipo fluorano particularmente preferidos son:

- 25 3-Dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-(*N*-Etil-*N*-4-toluidinamino)-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-(*N*-Etil-*N*-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-Dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino) fluorano,  
 3-Pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano,  
 30 3-(Ciclohexil-*N*-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-Dietilamino-7-(3-trifluorometilanilino) fluorano,  
 3-*N*-*n*-Dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-Dietilamino-6-metil-7-(3-metilanilino) fluorano,  
 3-*N*-*n*-Dibutilamino-7-(2-cloranilino) fluorano,  
 35 3-(*N*-Etil-*N*-tetrahydrofurfurilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-(*N*-Metil-*N*-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-(*N*-Etil-*N*-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,  
 3-(*N*-Etil-*N*-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano y/o  
 3-Dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano.

40 El formador de color puede utilizarse como una sola sustancia, pero también como una mezcla de dos o más formadores de color, siempre que las propiedades técnicas de aplicación deseables de los materiales de grabación no se vean afectadas por ello.

45 El revelador de color está presente preferentemente en una cantidad de entre el 5 y el 30 % en peso, de particular preferencia en una cantidad de entre el 8 y el 20 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

Para controlar las propiedades técnicas de aplicación especiales, puede ser ventajoso que al menos dos de los compuestos de la fórmula general (A) estén presentes como reveladores de color en la capa formadora de color termosensible.

- 5 Del mismo modo, en la capa formadora de color termosensible pueden estar presentes uno o más reveladores de color (bis)fenólicos o no fenólicos, además del compuesto o compuestos de la fórmula (A).

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

En general, se consideran ventajosamente como agentes sensibilizadores las sustancias cristalinas cuyo punto de fusión está comprendido entre aproximadamente 90 y aproximadamente 150 °C y que disuelven los componentes formadores de color (formadores de color y reveladores de color) en estado fundido sin perturbar la formación del complejo de color.

Preferentemente, el agente sensibilizador es una amida de ácido graso, como la estearamida, la beheneamida o la palmitamida, una amida de ácido graso etileno-bis, como la amida de ácido N,N'-etileno-bis-esteárico o la amida de ácido N,N'-etileno-bis-oleico, una alcanolamida de ácido graso, como la N-(hidroximetil)estearamida, la N-hidroximetilpalmitamida o la hidroxietilestearamida, una cera como la cera de polietileno o la cera de montana, un éster de ácido carboxílico como el tereftalato de dimetilo, el tereftalato de dibencilo, el 4-bencilbenzoato, di-(4-metilbencil)oxalato, di-(4-clorobencil)oxalato o di-(4-bencil)oxalato, una cetona como el 4-acetilbifenilo, un éter aromático como el 1,2-difenoxi-etano, el 1,2-di-(3-metilfenoxi)etano, el 2-benciloxinaftaleno, el 1,2-bis-(fenoximetil)benceno o el 1,4-dietoxinaftaleno, una sulfona aromática, como la difenilsulfona, y/o una sulfonamida aromática, como la 4-toluenosulfonamida, la bencenosulfonanilida o la N-bencil-4-toluenosulfonamida, o hidrocarburos aromáticos, como el 4-bencilbifenilo.

El agente sensibilizador está presente preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 40 % en peso, de particular preferencia, en una cantidad de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 25 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

En otra forma de realización preferida, además del formador de color, el revelador de color sin fenol y, opcionalmente, el agente sensibilizador, hay al menos un estabilizador (agente antienviejimiento) en la capa formadora de color termosensible.

El estabilizador es preferentemente fenoles con impedimentos estéricos, de particular preferencia, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexil-fenil)-butano, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-tert-butilfenil)-butano, 1,1-bis-(2-metil-4-hidroxi-5-tert-butilfenil)-butano.

Los compuestos de urea-uretano (por ejemplo, el producto comercial UU) o los éteres derivados de la 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, como la 4-benciloxi-4'-(2-metilgliciniloxi)-difenilsulfona (nombre comercial NTZ-95®, Nippon Soda Co. Ltd.), o los éteres oligoméricos (nombre comercial D90®, Nippon Soda Co. Ltd.) también pueden utilizarse como estabilizadores en el material de grabación según la invención.

El estabilizador está presente preferentemente en una cantidad de aproximadamente 0,2 a 0,5 partes en peso, en base a al menos un revelador de color sin fenol del compuesto de la fórmula (A).

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

El aglutinante está presente preferentemente en una cantidad de entre el 5 y el 40 % en peso, más preferentemente, en una cantidad de entre el 8 y el 25 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

En otra forma de realización preferida, en la capa formadora de color termosensible hay al menos un agente desmoldeante (antiadherente) o lubricante. En el caso de estos medios, se trata preferentemente de sales metálicas de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, estearato de zinc o estearato de calcio, o sales de behenato, ceras sintéticas, por ejemplo, en forma de amidas de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, amida de ácido esteárico y amida de ácido behénico, alcanolamidas de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, metilolamida del ácido esteárico, ceras de parafina de diferentes puntos de fusión, ceras de éster de diferentes pesos moleculares, ceras

de etileno y ceras de propileno de diferentes durezas y/o ceras naturales, tales como, por ejemplo, cera carnauba o cera montana.

5 El agente de liberación está presente preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % en peso, más preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 6 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

10 En otra forma de realización preferida, la capa formadora de tinta termosensible contiene pigmentos. Una de las ventajas de utilizar pigmentos es que pueden fijar en su superficie la fusión química producida en el proceso de impresión térmica. Los pigmentos también pueden utilizarse para controlar la blancura y la opacidad de la superficie de la capa formadora de tinta termosensible y su imprimibilidad con tintas convencionales. Por último, los pigmentos tienen una "función dilatadora", por ejemplo para los productos químicos funcionales colorantes relativamente caros.

15 Son especialmente adecuados los pigmentos inorgánicos, tanto de origen sintético como natural, preferentemente arcillas, carbonatos de calcio precipitados o naturales, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, sílices, sílices precipitadas y pirogénicas (por ejemplo, del tipo Aerodisp®), tierras de diatomeas, carbonatos de magnesio, talco, pero también pigmentos orgánicos, como los pigmentos huecos con una pared de copolímero de estireno/acrilato o polímeros de condensación de urea/formaldehído. Pueden utilizarse solos o en cualquier mezcla.

20 Los pigmentos están preferentemente presentes en una cantidad de entre el 20 % y el 50 % en peso, más preferentemente en una cantidad de entre el 30 % y el 40 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

25 Para controlar la blancura de la superficie del material de grabación termosensible según la invención, se pueden incorporar blanqueadores ópticos a la capa formadora de color termosensible. Se trata preferentemente de estilbenos.

30 Para mejorar ciertas propiedades de recubrimiento, se prefiere en casos individuales añadir otros constituyentes, en particular auxiliares reológicos, como espesantes y/o tensioactivos, a los constituyentes obligatorios del material de grabación termosensible según la invención.

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

35 En una forma de realización particularmente preferida, el material de grabación termosensible es uno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se utiliza un colorante de tipo fluorano como formador de color y un agente sensibilizador, un lubricante, un pigmento y/o un aglutinante están presentes adicionalmente. Muy preferentemente, un agente sensibilizador, un agente deslizante, un pigmento y un aglutinante están presentes juntos.

40 El material de grabación termosensible según la invención puede obtenerse mediante procedimientos de producción conocidos.

45 Sin embargo, se prefiere obtener el material de grabación según la invención mediante un proceso en el que una suspensión acuosa que contiene los materiales de partida de la capa formadora de color termosensible se aplica a un sustrato portador y se seca, teniendo la suspensión de aplicación acuosa un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 75 % en peso, con preferencia, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50 % en peso, y aplicándose y secándose mediante el proceso de recubrimiento por cortina a una velocidad de funcionamiento del recubridor de al menos aproximadamente 400 m/min.

50 Este procedimiento es especialmente ventajoso desde el punto de vista económico.

55 Si el contenido de sólidos cae por debajo del valor de aproximadamente el 20 % en peso, la eficiencia económica se deteriora, ya que hay que eliminar una gran cantidad de agua del recubrimiento mediante un secado suave en poco tiempo, lo que tiene un efecto perjudicial en la velocidad de recubrimiento. Si, por el contrario, se supera el valor del 75 % en peso, esto sólo conlleva un mayor esfuerzo técnico para garantizar la estabilidad de la cortina de color del recubrimiento durante el proceso de recubrimiento.

60 En el proceso de recubrimiento por cortina, se forma una cortina de dispersión de recubrimiento en caída libre. Por caída libre, la dispersión de recubrimiento, que está en forma de una película fina (cortina), se "vierte" sobre un sustrato para aplicar la dispersión de recubrimiento al sustrato. El documento DE 10196052 T1 divulga el uso del proceso de recubrimiento por cortina en la producción de materiales de grabación de información, incluidos los materiales de grabación termosensibles, en el que las capas de grabación multicapa se realizan aplicando la cortina formada por varias películas de dispersión de recubrimiento a los sustratos (velocidad máxima de 200 m/min).

5 Ajustar la velocidad de funcionamiento de la barnizadora a un mínimo de 400 m/min tiene ventajas tanto operativas como técnicas. Preferentemente, la velocidad de funcionamiento es de al menos aprox. 750 m/min, más preferentemente de al menos aprox. 1000 m/min y más preferentemente de al menos aprox. 1500 m/min. Fue especialmente sorprendente comprobar que, incluso a esta última velocidad, el material de grabación termosensible obtenido no se ve perjudicado en absoluto y el rendimiento operativo es óptimo incluso a esta alta velocidad.

10 En una forma de realización preferida del proceso según la invención, la suspensión acuosa de revestimiento desgasificada tiene una viscosidad de aproximadamente 150 a aproximadamente 800 mPas (Brookfield, 100 rpm, 20 °C). Si la viscosidad cae por debajo del valor de aproximadamente 150 mPas o supera el valor de aproximadamente 800 mPas, se produce una mala fluidez de la composición de recubrimiento en la unidad de recubrimiento. De manera particularmente preferente, la viscosidad de la suspensión acuosa de recubrimiento desaireada es de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 mPas.

15 En una forma de realización preferida, la tensión superficial de la suspensión acuosa de aplicación puede ajustarse a entre 25 y 60 mN/m, preferentemente a entre 35 y 50 mN/m (medida según el procedimiento del anillo estático según Du Noüy, DIN 53914), para optimizar el proceso.

20 La formación de la capa formadora de color termosensible puede tener lugar en línea o en un proceso de recubrimiento separado fuera de línea. Esto también se aplica a cualquier capa aplicada posteriormente o a las capas intermedias.

25 El proceso descrito con anterioridad es ventajoso desde el punto de vista económico y permite un alto control del proceso de la revestidora incluso a una velocidad de más de 1500 m/min sin perjudicar el producto del proceso, es decir, el material de grabación termosensible según la invención. El control del procedimiento puede realizarse en línea y fuera de línea, lo que supone una flexibilidad deseable.

Las formas de realización preferidas enumeradas en relación con el compuesto de la fórmula (A) también se aplican al material de grabación termosensible según la invención.

30 La presente invención también se refiere a un material de grabación termosensible que se puede obtener mediante el proceso anterior.

35 Resulta ventajoso, sobre todo en el caso de los soportes de papel, que la capa de formación de tinta termosensible que se ha secado se someta a una operación de alisado. Aquí es ventajoso ajustar el alisado Bekk, medida según la norma ISO 5627, a aprox. 100 a aprox. 1000 seg, preferentemente a aprox. 250 a aprox. 600 seg.

La rugosidad de la superficie (PPS) según la norma ISO 8791-4 está en el intervalo de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 2,50 mm, con preferencia, en el intervalo de 1,00-2,00 mm.

40 El material de grabación termosensible según la invención no contiene fenol y es muy adecuado para aplicaciones en puntos de venta, etiquetas y/o tickets. También es adecuado para la producción de boletos de estacionamiento, boletos, boletos de admisión, boletos de lotería y de apuestas, etc., que pueden imprimirse mediante el procedimiento térmico directo y requieren una alta durabilidad de las imágenes grabadas en ellos bajo almacenamiento a largo plazo, incluso bajo condiciones climáticas severas con respecto a la temperatura y la humedad ambiental.

45 Sorprendentemente, se ha demostrado que los materiales de grabación termosensibles obtenidos con los reveladores de color de la fórmula (A) prácticamente no pierden su capacidad de producir altas densidades de imagen, incluso después de semanas de almacenamiento de los materiales no impresos a alta humedad y/o temperatura ambiente (alta vida útil).

50 La invención también se refiere al uso del compuesto de la fórmula (A) como revelador de color no fenólico en un material de grabación termosensible.

55 La invención se explica en detalle a continuación con referencia a ejemplos no limitantes.

Ejemplos:

60 Los compuestos I- XXIX (Tabla 2) se prepararon como se describe a continuación:

Tabla 2: Recopilación de compuestos seleccionados de la fórmula (A)

ES 2 920 353 T3

	Ar	Ar1	n
I	C6H5	C6H5	1
II	C6H5	4-CH3-C6H4	1
III	C6H5	2-Cl-C6H4	1
IV	C6H5	3-Cl-C6H4	1
V	C6H5	4-Cl-C6H4	1
VI	C6H5	4-CH3O-C6H4	1
VII	C6H5	4-CH3CO-C6H4	1
VIII	C6H5	4-NO2-C6H4	1
IX	C6H5	4-(CO2CH3)-C6H4	1
X	C6H5	2-(CO2C2H5)-C6H4	1
XI	C6H5	4-(CO2C6H5)-C6H4	1
XII	C6H5	3-(OCOC6H5)-C6H4	1
XIII	C6H5	3-[OSO2-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XIV	C6H5	4-[OSO2-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XV	C6H5	3-[SO2O-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XVI	C6H5	4-[SO2O-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XVII	C6H5	4-[SO2NH-(2-tiazolil)]-C6H4	1
XVIII	C6H5	4-[SO2NH-2-(4-CH3-pirimidil)]-C6H4	1
XIX	C6H5	1-Naftilo	1
XX	C6H5	2-Tiazolilo	1
XXI	C6H5	2-Benzotiazolilo	1
XXII	C6H5	2-Piridilo	1
XXIII	C6H5	4-Piridilo	1
XXIV	4-CH3CO-C6H4	4-CH3CO-C6H4	1
XXV	4-CH3CO-C6H4	3-[OSO2-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XXVI	4-CH3CO-C6H4	4-[SO2O-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XXVII	4-CH3O-C6H4	4-[SO2O-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XXVIII	3-Cl-C6H4	4-[SO2O-(4-CH3-C6H4)]-C6H4	1
XXIX	1,4-C6H4	C6H5	2

Paso A – Producción de ureas (adaptado de R. C. Moschel, W. R. Hudgins, A. Dipple, J. Org. Chem., 51 (22), 4180 (1986)):

- 5 A una solución de 10 mmol de amina y 10 mmol de ácido clorhídrico (25%) en 30 mL de agua se añade una solución de 15 mmol de cianato de potasio en 10 mL de agua. La solución se agita durante 18 h a temperatura ambiente. Las ureas precipitadas se filtran, se lavan con 30 mL de agua y se recristalizan en diclorometano o acetato de etilo.

- 10 Paso B – Preparación de los alofanatos (siguiendo a M. M. Al Sabbagh, M. Calmon, J. P. Calmon, Bull. Soc.Chim. Fr., 3-4 (Pt. 2), 73 (1983)):

A una solución de 66 mmol de la urea correspondiente y 73 mmol de piridina en 80 mL de diclorometano, se añade gota a gota una solución de 66 mmol de cloroformato de fenilo en 20 mL de diclorometano a temperatura ambiente con agitación. La solución de reacción se agita a temperatura ambiente durante 18 horas y luego se añaden 100 mL de agua. Las fases están separadas. La fase orgánica se lava con 100 mL de agua. Este procedimiento se repite antes de que, tras extraer las fases acuosas combinadas dos veces con 100 mL de diclorometano, las fases orgánicas combinadas se sequen sobre sulfato de magnesio. Tras eliminar el disolvente al vacío, la purificación se realiza por recristalización a partir de diclorometano y unas gotas de n-hexano.

Paso C – Preparación de la biureta (siguiendo a F. H. S. Curd, D. G. Davey, D. N. Richardson, J. Chem. Soc., 1732 (1949)):

A una solución de 10 mmol del alofanato correspondiente y 10 mmol de carbonato potásico en 240 mL de diclorometano se añade gota a gota una solución de 10 mmol de la amina correspondiente en 60 mL de diclorometano a temperatura ambiente con agitación. La mezcla de reacción se somete a reflujo durante 18 horas y luego se añaden 300 mL de agua. Se separa la fase acuosa. De nuevo la fase orgánica se mezcla con 300 mL de agua y la fase acuosa se neutraliza añadiendo ácido clorhídrico al 25%. Las fases están separadas. Tras la extracción de la fase acuosa con 300 mL de diclorometano, las fases orgánicas combinadas se lavan con 300 mL de agua y se secan sobre sulfato de magnesio. Tras eliminar el disolvente al vacío, la purificación se realiza por recristalización a partir de diclorometano y unas gotas de n-hexano.

Los compuestos de partida están disponibles en el mercado o se han preparado según las instrucciones de la literatura conocida.

Datos analíticos:

**I**,  $C_{14}H_{13}N_3O_2$ , M = 255.3, 1-fenil-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 256.1 (90) [M+H]<sup>+</sup>, 137.1 (100) [M+H-Ar<sup>1</sup>NCO]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.71 (2H, s), 9.07 (1H, s), 7.51–7.49 (4H, m), 7.35–7.32 (4H, m), 7.09–7.06 (2H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.95 (NHCONH), 137.82, 128.87, 123.29, 119.27.

**II**,  $C_{15}H_{15}N_3O_2$ , M = 269.3, 1-(4-metilfenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 270.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.76 (1H, s), 9.64 (1H, s), 9.06 (1H, s), 7.50–7.48 (2H, m), 7.38–7.36 (2H, m), 7.34–7.31 (2H, m), 7.14–7.12 (2H, m), 7.08–7.05 (1H, m), 2.26 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.99 (NHCONH), 151.97 (NHCONH), 137.90, 135.28, 132.32, 129.30, 128.91, 123.28, 119.32, 119.24, 20.33 (CH<sub>3</sub>).

**III**,  $C_{14}H_{12}ClN_3O_2$ , M = 289.7, 1-(2-clorofenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 290.1 (98) [M+H]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.44 (1H, s), 9.42 (1H, s), 9.40 (1H, s), 8.22 (1H, dd, J = 8.3, 1.5 Hz), 7.50 (1H, dd, J = 8.0, 1.5 Hz), 7.48–7.46 (2H, m), 7.36–7.32 (3H, m), 7.12–7.07 (2H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 152.50 (NHCONH), 151.37 (NHCONH), 137.71, 134.81, 129.22, 128.93, 127.68, 124.35, 123.43, 122.46, 121.45, 119.33.

**IV**,  $C_{14}H_{12}ClN_3O_2$ , M = 289.7, 1-(3-clorofenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 290.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.88 (1H, s), 9.63 (1H, s), 9.16 (1H, s), 7.75–7.75 (1H, m), 7.50–7.48 (2H, m), 7.36–7.31 (4H, m), 7.13–7.11 (1H, m), 7.09–7.06 (1H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.91 (NHCONH), 151.84 (NHCONH), 139.38, 137.76, 133.28, 130.47, 128.90, 123.39, 122.99, 119.32, 118.77, 117.78.

**V**,  $C_{14}H_{12}ClN_3O_2$ , M = 289.7, 1-(4-clorofenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 290.0 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.81 (1H, s), 9.65 (1H, s), 9.11 (1H, s), 7.53–7.52 (2H, m), 7.49–7.47 (2H, m), 7.38–7.36 (2H, m), 7.34–7.31 (2H, m), 7.09–7.06 (1H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.88 (NHCONH), 151.85 (NHCONH), 137.75, 136.81, 128.86, 128.70, 126.97, 123.33, 120.87, 119.28.

**VI**,  $C_{15}H_{15}N_3O_3$ , M = 285.3, 1-(4-metoxifenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

## ES 2 920 353 T3

MS (ESI): m/z (%) = 284.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.73 (1H, s), 9.51 (1H, s), 9.00 (1H, s), 7.49–7.48 (2H, m), 7.40–7.38 (2H, m), 7.34–7.31 (2H, m), 7.08–7.05 (1H, m), 6.91–6.90 (2H, m), 3.73 (3H, s).

5 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 155.47, 152.05 (NHCONH), 152.00 (NHCONH), 137.90, 130.73, 128.89, 123.24, 121.17, 119.22, 114.07, 55.17 (OCH<sub>3</sub>).

**VII**, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, M = 297.3, 1-(4-acetilfenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 298.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

10 <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.05 (1H, s), 9.63 (1H, s), 9.18 (1H, s), 7.94–7.92 (2H, m), 7.63–7.61 (2H, m), 7.50–7.48 (2H, m), 7.35–7.32 (2H, m), 7.09–7.06 (1H, m), 2.52 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 196.29 (COCH<sub>3</sub>), 151.81 (NHCONH), 151.76 (NHCONH), 142.29, 137.70, 131.75, 129.51, 128.87, 123.41, 119.34, 118.34, 26.29 (CH<sub>3</sub>).

15 **VIII**, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, M = 300.3, 1-(4-nitrofenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 301.0 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.37 (1H, s), 9.65 (1H, s), 9.33 (1H, s), 8.20–8.18 (2H, m), 7.74–7.72 (2H, m), 7.49–7.47 (2H, m), 7.34–7.31 (2H, m), 7.09–7.06 (1H, m).

20 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.76 (NHCONH), 151.70 (NHCONH), 144.31, 142.19, 137.65, 128.89, 124.95, 123.48, 119.36, 118.76.

**IX**, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M = 313.3, 4-[(fenilcarbamoil)ureido]benzoato de metilo

25 MS (ESI): m/z (%) = 314.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.24 (1H, s), 9.82 (1H, s), 9.33 (1H, s), 7.93–7.91 (2H, m), 7.64–7.62 (2H, m), 7.50–7.49 (2H, m), 7.34–7.31 (2H, m), 7.09–7.06 (1H, m), 3.81 (3H, s).

30 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 165.72 (COO), 151.88 (NHCONH), 151.82 (NHCONH), 142.48, 137.79, 130.39, 128.90, 123.94, 123.38, 119.29, 118.43, 51.83 (CH<sub>3</sub>).

**X**, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M = 327.3, 2-[(fenilcarbamoil)ureido]benzoato de etilo

MS (ESI): m/z (%) = 328.1 (23) [M+H]<sup>+</sup>, 350.0 (100) [M+Na]<sup>+</sup>.

35 <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 11.21 (1H, s), 9.49 (1H, s), 9.38 (1H, s), 8.30–8.28 (1H, m), 7.94–7.93 (1H, m), 7.60–7.57 (1H, m), 7.49–7.47 (2H, m), 7.35–7.32 (2H, m), 7.19–7.16 (1H, m), 7.09–7.06 (1H, m), 4.36 (2H, d, J = 7.1 Hz), 1.35 (3H, d, J = 7.1 Hz).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 166.05 (COO), 151.82 (NHCONH), 151.69 (NHCONH), 139.01, 137.94, 133.35, 130.50, 128.84, 123.17, 122.75, 121.89, 119.10, 118.24, 61.01 (CH<sub>2</sub>), 13.93 (CH<sub>3</sub>).

40 **XI**, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M = 375.4, 4-[(fenilcarbamoil)ureido]benzoato de fenilo

MS (ESI): m/z (%) = 374.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

45 <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.14 (1H, s), 9.64 (1H, s), 9.23 (1H, s), 8.11–8.10 (2H, m), 7.73–7.71 (2H, m), 7.52–7.50 (2H, m), 7.48–7.45 (2H, m), 7.36–7.33 (2H, m), 7.32–7.29 (1H, m), 7.28–7.26 (2H, m), 7.10–7.07 (1H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 164.00 (COO), 151.78 (NHCONH), 150.65, 143.05, 137.68, 131.09, 129.42, 128.88, 125.77, 123.43, 123.15, 121.84, 119.35, 118.58.

**XII**, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M = 375.4, 3-[(fenilcarbamoil)ureido]fenilbenzoato

50 MS (ESI): m/z (%) = 374.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.91 (1H, s), 9.70 (1H, s), 9.19 (1H, s), 8.15–8.14 (2H, m), 7.76–7.73 (1H, m), 7.62–7.59 (3H, m), 7.51–7.49 (2H, m), 7.43–7.40 (1H, m), 7.35–7.31 (3H, m), 7.08–7.06 (1H, m), 7.02–7.00 (1H, m). <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 164.41 (COO), 151.96 (NHCONH), 151.88 (NHCONH),

55 150.92, 139.03, 137.79, 133.94, 129.71, 128.87, 128.85, 123.32, 119.29, 116.67, 116.59, 112.70

**XIII**, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, M = 425.5, 3-[(fenilcarbamoil)ureido]fenil-4-tolilsulfonato

MS (ESI): m/z (%) = 424.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

60 <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.87 (1H, s), 9.62 (1H, s), 9.11 (1H, s), 7.77–7.75 (2H, m), 7.49–7.46 (4H, m), 7.43–7.43 (1H, m), 7.35–7.29 (4H, m), 7.09–7.06 (1H, m), 6.69–6.67 (1H, m), 2.41 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.78 (NHCONH), 151.77 (NHCONH), 149.27, 145.69, 139.26, 137.70, 131.48, 130.13, 130.08, 128.87, 128.11, 123.39, 119.32, 117.81, 116.31, 112.64, 21.09 (CH<sub>3</sub>).

65 **XIV**, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, M = 425.5, 4-[(fenilcarbamoil)ureido]fenil-4-tolilsulfonato

MS (ESI): m/z (%) = 424.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.80 (1H, s), 9.63 (1H, s), 9.10 (1H, s), 7.73–7.72 (2H, m), 7.48–7.45 (6H, m), 7.34–7.31 (2H, m), 7.08–7.05 (1H, m), 6.99–6.97 (2H, m), 2.41 (3H, s).

5 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.88 (NHCONH), 151.83 (NHCONH), 145.62, 144.30, 137.73, 136.86, 131.37, 130.10, 128.86, 128.15, 123.34, 122.52, 120.35, 119.26, 21.08 (C<sub>H</sub><sub>3</sub>).

**XV**, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, M = 425.5, 3-[(fenilcarbamoil)ureido]fenilsulfonato de 4-tolilo

10 MS (ESI): m/z (%) = 424.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.09 (1H, s), 9.59 (1H, s), 9.23 (1H, s), 8.26–8.25 (1H, m), 7.74–7.72 (1H, m), 7.60–7.57 (1H, m), 7.51–7.49 (3H, m), 7.35–7.31 (2H, m), 7.18–7.16 (2H, m), 7.10–7.06 (1H, m), 6.94–6.91 (2H, m), 2.26 (3H, s).

15 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.97 (NHCONH), 151.73 (NHCONH), 146.85, 139.09, 137.69, 136.90, 135.12, 130.27, 130.24, 128.85, 125.10, 123.42, 122.61, 121.62, 119.37, 117.87, 20.25 (C<sub>H</sub><sub>3</sub>).

**XVI**, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, M = 425.5, 4-[(fenilcarbamoil)ureido]fenilsulfonato de 4-tolilo

20 MS (ESI): m/z (%) = 424.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.23 (1H, s), 9.60 (1H, s), 9.28 (1H, s), 7.79–7.74 (4H, m), 7.50–7.49 (2H, m), 7.35–7.32 (2H, m), 7.16–7.15 (2H, m), 7.10–7.07 (1H, m), 6.90–6.89 (2H, m), 2.25 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.79 (NHCONH), 151.70 (NHCONH), 146.91, 143.68, 137.62, 136.74, 130.21, 129.66, 128.88, 127.74, 123.48, 121.70, 119.37, 118.97, 20.25 (C<sub>H</sub><sub>3</sub>).

25 **XVII**, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, M = 417.5, 1-(4-sulfatiazolilfenil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 416.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.06 (1H, s), 9.76 (1H, s), 9.48 (1H, s), 7.77–7.75 (2H, m), 7.62–7.60 (2H, m), 7.51–7.49 (2H, m), 7.34–7.31 (2H, m), 7.16 (1H, d, J = 4.3 Hz), 7.08–7.06 (1H, m), 6.70 (1H, d, J = 4.3 Hz).

30 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 169.08, 151.97 (NHCONH), 151.91 (NHCONH), 140.61, 137.81, 137.77, 128.90, 128.90, 127.08, 123.40, 119.42, 118.65, 107.86.

**XVIII**, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S, M = 426.4, (2-(4-[(fenilcarbamoil)ureido]fenilsulfonato))-tolilo

35 MS (ESI): m/z (%) = 425.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.41 (1H, s), 10.00 (1H, bs), 9.94 (1H, s), 9.44 (1H, s), 8.32 (1H, d, J = 5.1 Hz), 7.97–7.95 (2H, m), 7.68–7.67 (2H, m), 7.49–7.48 (2H, m), 7.33–7.30 (2H, m), 7.08–7.05 (1H, m), 6.89 (1H, d, J = 5.1 Hz), 2.31 (3H, s).

40 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 168.20, 157.42, 156.51, 151.94 (NHCONH), 151.83 (NHCONH), 141.95, 137.80, 134.32, 129.18, 128.89, 123.37, 119.28, 118.24, 114.77, 23.21 (C<sub>H</sub><sub>3</sub>).

**XIX**, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, M = 305.3, 1-(1-naftil)-3-(fenilcarbamoil)urea

45 MS (ESI): m/z (%) = 304.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.84 (3H, bs), 8.09–8.05 (2H, m), 7.97–7.95 (1H, m), 7.73–7.71 (1H, m), 7.65–7.62 (1H, m), 7.58–7.50 (4H, m), 7.37–7.34 (2H, m), 7.11–7.08 (1H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 152.77 (NHCONH), 152.42 (NHCONH), 137.87, 133.60, 132.76, 128.87, 128.46, 126.29, 126.01, 125.84, 125.69, 124.04, 123.29, 120.65, 119.35, 118.06.

50 **XX**, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S, M = 262.3, 1-(2-tiazolil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 263.0 (44) [M+H]<sup>+</sup>, 170.0 (100) [M-ArNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 11.32 (1H, s), 9.62 (1H, s), 9.43 (1H, s), 7.51–7.49 (2H, m), 7.45–7.44 (1H, m), 7.35–7.32 (2H, m), 7.22–7.21 (1H, m), 7.11–7.08 (1H, m).

55 <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 158.42, 151.80 (NHCONH), 151.49 (NHCONH), 137.51, 136.99, 128.86, 123.55, 119.49, 113.57.

**XXI**, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S, M = 312.3, 1-(2-Benzotiazolil)-3-(fenilcarbamoil)urea

60 MS (ESI): m/z (%) = 313.0 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 11.54 (1H, bs), 9.81 (1H, s), 9.74 (1H, s), 7.97–7.95 (1H, m), 7.71–7.70 (1H, m), 7.53–7.51 (2H, m), 7.45–7.42 (1H, m), 7.37–7.34 (2H, m), 7.32–7.29 (1H, m), 7.13–7.09 (1H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.47 (NHCONH), 151.47 (NHCONH), 149.66, 144.41, 142.92, 137.50, 128.88, 126.17, 126.05, 123.60, 123.44, 121.68, 119.50.

65

## ES 2 920 353 T3

**XXII**, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, M = 256.3, 1-(2-piridil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 254.9 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.07 (3H, bs), 8.31–8.30 (1H, m), 7.82–7.78 (1H, m), 7.76–7.75 (1H, m), 7.51–7.49 (2H, m), 7.35–7.32 (2H, m), 7.11–7.06 (2H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 152.17, 151.50 (NHCONH), 151.35 (NHCONH), 147.54, 138.59, 137.73, 128.88, 123.40, 119.36, 118.98, 112.67.

**XXIII**, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, M = 256.3, 1-(4-piridil)-3-(fenilcarbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 255.1 (77) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.05 (1H, s), 9.59 (1H, s), 9.25 (1H, s), 8.44–8.43 (2H, m), 7.50–7.48 (4H, m), 7.35–7.32 (2H, m), 7.10–7.07 (1H, m). <sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.81 (NHCONH), 151.69 (NHCONH), 150.30, 144.78, 137.61, 128.85, 123.46, 119.39, 113.21.

**XXIV**, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, M = 339.3, 1-(4-acetilfenil)-3-(4-acetilfenil-carbamoil)urea

MS (ESI): m/z (%) = 338.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.35–8.94 (3H, m), 7.94–7.92 (4H, m), 7.63–7.61 (4H, m), 2.52 (6H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 196.30 (C=OCH<sub>3</sub>), 151.68 (NHCONH), 142.19, 131.81, 129.49, 118.39, 26.29 (CH<sub>3</sub>).

**XXV**, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S, M = 467.5, 3-[(4-acetilfenilcarbamoil)ureido]fenil 4-tolilsulfonato

MS (ESI): m/z (%) = 466.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.04 (1H, s), 9.87 (1H, s), 9.30 (1H, s), 7.95–7.93 (2H, m), 7.77–7.75 (2H, m), 7.64–7.62 (2H, m), 7.48–7.47 (2H, m), 7.43–7.43 (2H, m), 7.31–7.30 (1H, m), 6.69–6.67 (1H, m), 2.53 (3H, s), 2.41 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 196.31 (C=OCH<sub>3</sub>), 151.68 (NHCONH), 151.63 (NHCONH), 149.26, 145.69, 142.22, 139.17, 131.80, 131.47, 130.13, 130.07, 129.50, 128.10, 118.38, 117.87, 116.39, 112.70, 26.31 (CH<sub>3</sub>), 21.09 (CH<sub>3</sub>).

**XXVI**, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S, M = 467.5, 4-[(4-acetilfenil-carbamoil)ureido]fenilsulfonato de 4-tolilo

MS (ESI): m/z (%) = 466.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.14 (1H, s), 9.93 (1H, s), 9.39 (1H, s), 7.95–7.93 (2H, m), 7.79–7.74 (4H, m), 7.64–7.62 (2H, m), 7.17–7.15 (2H, m), 6.91–6.88 (2H, m), 2.52 (3H, s), 2.25 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 196.31 (C=OCH<sub>3</sub>), 151.66 (NHCONH), 151.52 (NHCONH), 146.90, 143.57, 142.10, 136.76, 131.90, 130.21, 129.65, 129.50, 127.86, 121.70, 119.05, 118.46, 26.31 (CH<sub>3</sub>), 20.25 (CH<sub>3</sub>).

**XXVII**, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S, M = 455.5, 4-[(4-metoxifenil-carbamoil)ureido]fenilsulfonato de 4-tolilo

MS (ESI): m/z (%) = 454.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.25 (1H, s), 9.40 (1H, s), 9.22 (1H, s), 7.79–7.73 (4H, m), 7.40–7.38 (2H, m), 7.17–7.15 (2H, m), 6.92–6.89 (4H, m), 3.73 (3H, s), 2.26 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 155.59, 151.80 (NHCONH), 151.78 (NHCONH), 146.89, 143.71, 136.72, 130.47, 130.19, 129.63, 127.66, 121.66, 121.27, 118.90, 114.05, 55.15 (OCH<sub>3</sub>), 20.23 (CH<sub>3</sub>).

**XXVIII**, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, M = 459.9, 4-[(3-clorofenil-carbamoil)ureido]fenilsulfonato de 4-tolilo

MS (ESI): m/z (%) = 458.0 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 10.27 (1H, s), 9.87 (1H, s), 9.43 (1H, s), 7.79–7.74 (5H, m), 7.35–7.34 (2H, m), 7.17–7.15 (2H, m), 7.13–7.11 (1H, m), 6.90–6.88 (2H, m), 2.25 (3H, s).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.67 (NHCONH), 151.65 (NHCONH), 146.88, 143.62, 139.18, 136.71, 133.23, 130.41, 130.18, 129.61, 127.79, 123.10, 121.66, 118.96, 118.83, 117.82, 20.23 (CH<sub>3</sub>).

**XXIX**, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, M = 432.4, *N,N'*-1,4-fenilen-bis[*N'*-fenilcarbamoilurea]

MS (ESI): m/z (%) = 431.1 (100) [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.70 (2H, s), 9.65 (2H, s), 9.03 (2H, s), 7.50–7.46 (8H, m), 7.34–7.31 (4H, m), 7.09–7.06 (2H, m).

<sup>13</sup>C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 151.92 (NHCONH), 137.82, 133.37, 128.84, 123.25, 119.98, 119.23.

Los materiales de grabación termosensibles según la invención se prepararon de la siguiente manera, utilizando como reveladores de color comparativos reveladores de color no fenólicos de la técnica anterior, concretamente N-(2-(3-fenilureido)fenil)bencenosulfonamida (ejemplo comparativo Vb), así como una sulfonilurea, Pergafast ©201, BASF (PF201) (Ejemplo comparativo **PF201**):

La aplicación de una suspensión de aplicación acuosa para formar la capa formadora de tinta termosensible de un papel de grabación termosensible se llevó a cabo a escala de laboratorio mediante una rasqueta de varilla sobre una cara de un papel base sintético (Yupo® FP680) de 63 g/m<sup>2</sup>. Tras el secado, se obtuvo una hoja de registro térmico. La cantidad de aplicación de la capa formadora de tinta termosensible estaba entre 3,8 y 4,2 g/m<sup>2</sup>.

Sobre la base de la información anterior, se produjo un material de grabación termosensible o papel térmico, en el que se utilizaron las siguientes formulaciones de suspensiones de aplicación acuosa para formar una estructura compuesta sobre un sustrato portador y, posteriormente, se formaron las capas adicionales, en particular una capa protectora, de la manera habitual, que no se tratará por separado aquí.

Preparación de las dispersiones (cada una por 1 parte en peso) para las suspensiones de aplicación:  
La dispersión acuosa A (dispersión formadora de color) se prepara moliendo 20 partes en peso de 3-N-n-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (ODB-2) con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 (alcohol polivinílico sulfonado, Nippon Ghosei) en un molino de bolas.

La dispersión acuosa B (dispersión del revelador de color) se prepara moliendo 40 partes en peso del revelador de color junto con 66 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de bolas.

La dispersión acuosa C (dispersión del sensibilizador) se prepara moliendo 40 partes en peso de sensibilizador con 33 partes en peso de una solución acuosa al 15% de Ghosenex™ L-3266 en un molino de bolas.

Todas las dispersiones producidas por molienda tienen un tamaño medio de grano D(4,3) de 0,80–1,20 mm. La distribución del tamaño del grano de las dispersiones se midió por difracción láser con un instrumento Coulter LS230 de Beckman Coulter.

La dispersión D (dispersión de deslizamiento) es una dispersión de estearato de zinc al 20% que consiste en 9 partes en peso de estearato de Zn, 1 parte en peso de Ghosenex™ L-3266 y 40 partes de agua.

El pigmento P es una suspensión de caolín de recubrimiento al 72% (Lustra® S, BASF).

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

La suspensión de aplicación termosensible se prepara mezclando, con agitación, 1 parte de dispersión A, 1 parte de dispersión B, 1 parte de dispersión C, 56 partes de dispersión D, 146 partes de pigmento P y 138 partes de solución aglutinante (todas las partes en peso), teniendo en cuenta el orden de adición B, C, D, P, A, aglutinante, y se lleva a un contenido de sólidos de aproximadamente el 25% con agua.

Las suspensiones de revestimiento termosensibles así obtenidas se utilizaron para preparar estructuras compuestas de soporte de papel y capa formadora de tinta termosensible.

Los materiales de grabación termosensibles según la invención fueron evaluados como se muestra a continuación (Tablas 3 y 4).

(1) Densidad de tinta dinámica:

Los papeles (tiras de 6 cm de ancho) se imprimieron térmicamente utilizando una impresora de prueba Atlantek 200 (Atlantek, EE. UU.) con una barra de impresión Kyocera de 200 dpi y 560 ohmios a una tensión aplicada de 20,6 V y una anchura de pulso máxima de 0,8 ms con un patrón de damero de 10 niveles de energía. La densidad de la imagen (densidad óptica, D.O.) se midió con un densitómetro SpectroEye de X-Rite a un nivel de energía de 0,45 mJ/punto. La incertidumbre de medición de los valores de D.O. se estima en ≤2%.

(2) Densidad de color estática (temperatura inicial):

La hoja de registro se presionó contra una serie de sellos metálicos calentados a diferentes temperaturas y termofijados con una presión de contacto de 0,2 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de contacto de 5 segundos (TP 3000QM thermal tester, Maschinenfabrik Hans Rychiger AG, Steffisburg, Suiza). La densidad de imagen (densidad óptica) de las imágenes así generadas se midió con un densitómetro SpectroEye de X-Rite.

El punto de partida estático es, por definición, la temperatura más baja a la que se alcanza una densidad óptica de 0,2. La precisión del procedimiento de medición es ≤ +/- 0,5 °C.

(3) Prueba de durabilidad de la imagen impresa en condiciones de envejecimiento artificial:

Una muestra de cada uno de los papeles de registro térmico registrados dinámicamente según el procedimiento de (1) se almacenó durante 7 días en las siguientes condiciones:

- 5 i) 50 °C (envejecimiento en seco),
- ii) 40 °C, 85% de humedad relativa (envejecimiento en húmedo); y
- iii) bajo luz artificial de tubos fluorescentes, iluminancia 16000 lux (envejecimiento por luz).

10 Al final del período de prueba, se midió la densidad de la imagen con una energía de energización de 0,45 mJ/punto y se relacionó según la fórmula (E. con los valores correspondientes de densidad de la imagen antes del envejecimiento artificial.

$$\% \text{ de densidad de imagen residual} = \left( \frac{\text{densidad de imagen después de la prueba}}{\text{densidad de imagen antes de la prueba}} \right) * 100 \quad (\text{E. 1})$$

15 La dispersión de los valores % calculados según (E. 1) es  $\leq \pm 2$  puntos porcentuales.

(4) Vida útil del papel térmico no impreso:

20 Se cortó una hoja de papel de registro en tres tiras idénticas. Se grabó dinámicamente una tira según el procedimiento de (1) y se determinó la densidad de la imagen. Las otras dos tiras se almacenaron en estado no impreso (blanco) durante 4 semanas en un clima de a) 40 °C y 85% de humedad relativa (HR) y b) 60 °C y 50% de humedad relativa (HR).

25 Después de acondicionar los papeles a temperatura ambiente, se imprimieron dinámicamente según el procedimiento de (1) y se determinó la densidad de la imagen a una energía de 0,45 mJ/punto utilizando el densitómetro. El poder de escritura restante (%) de las muestras almacenadas a las frescas (no envejecidas) se calculó según la ecuación (E. 1).

Las Tablas 3 y 4 resumen la evaluación de los materiales de grabación termosensibles producidos.

30 Tabla 3: Densidad de la imagen, temperatura inicial y envejecimiento artificial;

Revelador de color	D.O. (0,45 mJ/dot)	Punto inicial (°C)	Envejecimiento artificial*		
			seco	húmedo	Luz
<b>VIII</b>	1,28	86	100	98	84
<b>XXV</b>	1,22	89	100	97	71
<b>XXVI</b>	1,23	84	100	98	77
<b>XXVIII</b>	1,24	90	100	99	74
Ejemplo comparativo <b>Vb</b>	1,24	82	98	98	76
Ejemplo comparativo <b>PF201</b>	1,22	78	98	97	73

\*% de densidad residual de la imagen (D.O.) (según la E. 1)

Tabla 4: Rendimiento de escritura tras el almacenamiento;

Revelador de color	D.O. antes del almacenamiento	4 semanas 40 °C / 85% HR		4 semanas 60°C / 50% HR	
		D.O. después del almacenamiento	D.O. residual (%)*	D.O. después del almacenamiento	D.O. residual (%)*
<b>VIII</b>	1,28	1,26	98,4	1,14	89,1
<b>XXV</b>	1,22	1,20	98,4	1,11	91,0
<b>XXVI</b>	1,23	1,20	97,6	1,10	89,4
<b>XXVIII</b>	1,24	1,27	102,4	1,10	88,7

(continuación)

Revelador de color	D.O. antes del almacenamiento	4 semanas 40 °C / 85% HR		4 semanas 60°C / 50% HR	
		D.O. después del almacenamiento	D.O. residual (%)*	D.O. después del almacenamiento	D.O. residual (%)*
Ejemplo comparativo <b>Vb</b>	1,24	1,26	101,6	1,04	83,9
Ejemplo comparativo <b>PF201</b>	1,22	1,20	98,4	0,81	66,4
* según la E. 1					

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

- 5
- (1) La imagen grabada de los materiales de grabación termosensibles según la invención con los reveladores de color (A) tiene una densidad de impresión (densidad óptica) comparable a la del revelador de color de las muestras de referencia (Tabla 3).
- 10
- (2) La temperatura a la que se produce un engrosamiento visualmente perceptible de los materiales de grabación termosensibles según la invención (punto de partida estático) es superior a la de los papeles comparativos y cumple los requisitos de los materiales de grabación termosensibles comercializables en un alto grado (Tabla 3).
- 15
- (3) Los materiales de grabación termosensibles sometidos a la prueba de envejecimiento revelan una elevada permanencia de la imagen, mejor o comparable a la de los papeles de comparación (Tabla 3).  
Permanencia de la imagen, mejor o comparable a los trabajos de referencia (Tabla 3).
- 20
- (4) La impresión en los materiales de grabación termosensibles según la invención almacenados durante varias semanas en condiciones extremas da lugar a densidades de imagen que son prácticamente idénticas a las de los materiales de grabación termosensibles no almacenados (frescos) (Tabla 4).
- 25
- (5) Con los reveladores de color de la fórmula (A), se puede obtener un material de grabación termosensible de alta calidad en todos los aspectos importantes relacionados con la aplicación, por lo que ningún papel térmico obtenido con los reveladores de color de la técnica anterior tiene un perfil de rendimiento comparablemente bueno en todas las propiedades.

## REIVINDICACIONES

1. Material de grabación termosensible que comprende un sustrato portador y una capa formadora de color termosensible que contiene al menos un formador de color y al menos un revelador de color sin fenol, caracterizado porque el al menos un revelador de color es el compuesto de la fórmula (A),



en donde Ar es un radical fenilo o naftilo no sustituido o sustituido, Ar<sup>1</sup> es un radical fenilo, naftilo, piridilo, tiazolilo o benzotiazolilo no sustituido o sustituido y n es 1 o 2.

2. Material de grabación termosensible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, caracterizado porque Ar es un radical fenilo sustituido con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo, alquinilo, bencilo, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, formilo, ROC, RO, RO<sub>2</sub>C, ROCO, R-SO<sub>2</sub>O, RO-SO<sub>2</sub>, RNHCO, RCONH, R-NH-SO<sub>2</sub> o R-SO<sub>2</sub>-NH, en donde R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo, alquinilo, fenilo, tolilo o bencilo.

3. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque Ar es un radical fenilo no sustituido, 4-acetil-fenilo, 3-cloro-fenilo o 4-metoxi-fenilo.

4. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque Ar<sup>1</sup> es un radical fenilo sustituido con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo, alquinilo, bencilo, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, formilo, R<sup>1</sup>OC, R<sup>1</sup>O, R<sup>1</sup>O<sub>2</sub>C, R<sup>1</sup>OCO, R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>O, R<sup>1</sup>O-SO<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>NHCO, R<sup>1</sup>CONH, R<sup>1</sup>-NH-SO<sub>2</sub> o R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-NH, en donde es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquenilo, alquinilo, fenilo, tolilo, bencilo, tiazolilo, benzotiazolilo o pirimidilo.

5. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque Ar<sup>1</sup> es un radical fenilo preferentemente sustituido en la posición 3 o 4 con un radical R<sup>1</sup>O-SO<sub>2</sub> o un radical R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>O.

6. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el al menos un formador de color es un colorante del tipo trifenilmetano, del tipo fluorano, del tipo azaftalida y/o del tipo fluoreno, preferentemente del tipo fluorano.

7. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de la fórmula (I) está presente en una cantidad de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 35 % en peso, preferentemente en una cantidad de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

8. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa formadora de color termosensible comprende al menos un agente sensibilizador.

9. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa formadora de color termosensible contiene aditivos tales como estabilizadores, aglutinantes, agentes de liberación, pigmentos y/o abrillantadores.

10. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso de aplicación superficial de la capa termosensible es de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 g/m<sup>2</sup>, con preferencia, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 g/m<sup>2</sup>.

11. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa formadora de color termosensible seca se somete a una operación de alisado tal que presenta un alisado Bekk, medido según la norma ISO 5627:1995, de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 seg.

12. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre el sustrato portador y la capa formadora de color termosensible hay al menos otra capa intermedia que contiene preferentemente pigmentos orgánicos de esfera hueca y/o caolines calcinados.

13. Procedimiento para la producción de un material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde una suspensión acuosa que contiene los materiales de partida de la capa formadora de color termosensible se aplica a un sustrato portador y se seca, en donde la suspensión de aplicación acuosa presenta un contenido de sólidos de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 75 % en peso, con preferencia, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50% en peso, y se aplica y seca mediante el procedimiento de recubrimiento por cortina a una velocidad de funcionamiento del aparato de recubrimiento de al

menos aproximadamente 400 m/min, con preferencia, de al menos aproximadamente 1000 m/min, con muy particular preferencia, de al menos aproximadamente 1500 m/min.

5

14. Material de grabación termosensible obtenible según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.

15. Uso del compuesto de la fórmula (A) de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, como revelador no fenólico de color en un material de grabación termosensible.