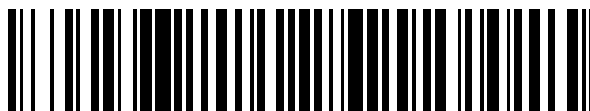


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 932 276**

51 Int. Cl.:

B41M 5/333 (2006.01)

C07C 311/57 (2006.01)

C07C 311/60 (2006.01)

B41M 5/327 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2018 PCT/EP2018/062909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2018 WO18215287**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2018 E 18726113 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022 EP 3630496**

54 Título: **Revelador de color no fenólico y material de grabación sensible al calor**

30 Prioridad:

24.05.2017 DE 102017111439

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

17.01.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 932 276 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

Revelador de color no fenólico y material de grabación sensible al calor

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 no fenólico, y un proceso para la preparación del mismo.

10 Los materiales de grabación termosensibles 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. 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. A menudo se utilizan reveladores de color (bis)fenólicos. También se conocen materiales de grabación sensibles al calor que contienen un
15 revelador de color no fenólico en la capa de formación de color termosensible. Se desarrollaron para mejorar la durabilidad del tipo de letra, especialmente cuando el material de grabación termosensible impreso se almacena durante mucho tiempo o entra en contacto con sustancias hidrofóbicas, como materiales que contienen plastificantes o aceites. El interés por los reveladores de color no fenólicos ha aumentado considerablemente, en especialmente en el contexto de los debates públicos sobre el potencial tóxico de los productos químicos bisfenólicos. El objetivo era evitar las desventajas toxicológicas de los reveladores de color fenólicos, pero las propiedades de rendimiento
20 técnico que pueden lograrse con los reveladores de color fenólicos deben mantenerse al menos, pero preferentemente mejorarse.

El estado de la técnica sobre reveladores de color no fenólicos revela características estructurales comunes a pesar de la gran diversidad química de estas sustancias.

25 Así, una subestructura ureído 1,3-disustituida (Y-NH-CO-NH-Z) 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.

30 Los reveladores de color con estructuras de sulfonil urea (-SO₂-NH-CO-NH-) se utilizan ampliamente porque son relativamente fáciles de producir y los materiales de grabación sensibles al calor producidos con ellos tienen buenas propiedades de aplicación.

El documento EP 0 526 072 A1 divulga reveladores de color de la clase de compuestos aromáticos de sulfonil (tio)urea de la fórmula

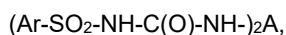
35 Ar'-SO₂-NH-C(X)-NH-Ar,

40 en donde X = O o S y Ar y Ar' son radicales aromáticos.

Con estos reveladores de color, se pueden obtener materiales de grabación termosensibles que se caracterizan por una estabilidad de imagen mejorada. 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
45 fácil producir altas densidades de impresión utilizando las impresoras térmicas disponibles en el mercado.

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 anterior, en 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 capacidad de respuesta dinámica y una aceptable resistencia de expresión a las sustancias hidrofóbicas.

55 Unidades de sulfonilurea unidas a través de un grupo enlazador divalente o polivalente A, por ejemplo, compuestos de bisulfonilurea, de fórmula

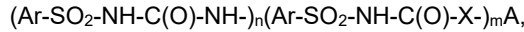


60 en donde Ar es un radical aromático, se han descrito en numerosas ocasiones como reveladores de color (véanse los documentos EP 0 535 887 A1, EP 0 542 556 A1, EP 0 604 832 B1, EP 0 620 122 A1 y EP 1 044 824 A2).

En la práctica, la N,N'-(metilénbis(4,1-fenilenimino-carbono))bis(4-metilbencenosulfonamida) (B-TUM) (A = CH₂, Ar = 4-metil-fenilo) se ha convertido en la más popular.

65

La combinación de una estructura sulfonil-urea con un grupo N-sulfonil-(tio)uretano de la fórmula



5 en el que Ar es un residuo aromático, A es un grupo enlazador orgánico (m+n) y X = O o S, es el objeto del documento JP H 0 664 335.

10 Para los materiales de grabación termosensibles preparados con estos reveladores de color, se describe una mayor resistencia de la imagen de escritura a los agentes hidrofóbicos. Sin embargo, el acceso sintético a estos reveladores de color es problemático, especialmente cuando se desean materiales químicamente uniformes.

El documento JP H 0 958 242 combina subestructuras de sulfonilurea con grupos de sulfonamida primaria para obtener reveladores de color de la fórmula



El documento JP H 11-263067 divulga reveladores de color de subestructuras de (tio)urea y sulfonil-(tio)urea unidas mediante una fracción de enlace aromático, de fórmula



en donde X = O o S y Ar¹ y Ar² son radicales aromáticos.

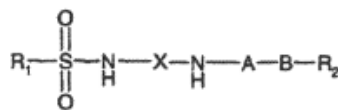
25 Los materiales de grabación termosensibles basados en la química de la sulfonilurea y obtenidos con reveladores de color no fenólicos tienen en común que muestran un buen rendimiento en algunas propiedades relevantes para la aplicación, pero revelan debilidades en otras.

30 Por ejemplo, una alta resistencia de la tinta a las sustancias hidrófobas suele ir acompañada de una modesta sensibilidad de respuesta (sensibilidad dinámica) en la impresora térmica, que efectivamente solo puede mejorarse utilizando grandes cantidades de auxiliares de fusión, a veces muy especiales (disolventes térmicos especiales o agentes sensibilizadores especiales).

35 Por otro lado, es relativamente fácil conseguir valores de sensibilidad dinámica elevados con ciertos reveladores de color no fenólicos, pero la durabilidad del tipo de letra es modesta. Con la ayuda de agentes antienviejimiento (estabilizadores), esta deficiencia puede subsanarse, pero a costa de una formulación más compleja y más cara de la capa de grabación.

40 El documento US 2006/004197 A1 divulga el compuesto N-{4-(4-metoxi-fenoxi)-2-[3-(4-toluensulfonil)-ureido]-fenil}-4-toluensulfonamida para su uso en el ámbito médico.

El documento WO 01/72527 A1 divulga reveladores de color para materiales de grabación termosensibles que tienen la fórmula general



45 Por ello, 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 una alta sensibilidad dinámica (alta sensibilidad de respuesta en la impresora térmica) y que, con respecto a otras características de rendimiento relevantes para la aplicación, alcance al menos el nivel de los materiales de grabación basados en reveladores de color no fenólicos de la técnica anterior, sin tener que depender de componentes de formulación especiales en la capa funcional sensible al calor, como agentes antienviejimiento o auxiliares de fusión especiales con disponibilidad limitada y precio elevado. Una tarea primordial de la invención fue proporcionar un material de grabación que permitiera la formación de una alta densidad de impresión de la imagen sin traer efectos indeseables en la temperatura de inicio (sensibilidad estática) de la misma. Al mismo tiempo, debe garantizarse una buena resistencia de la imagen del material de grabación termosensible, especialmente contra los agentes hidrofóbicos, en comparación con el estado de la técnica.

50

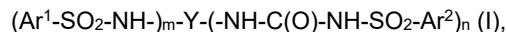
55

Según la invención, esta tarea se resuelve mediante un material de grabación sensible al calor según la reivindicación 1.

60

Sorprendentemente, se ha demostrado que es posible obtener materiales de grabación termosensibles con reveladores de color del patrón de sustitución específico de la fórmula (I), que se caracterizan por una alta sensibilidad dinámica, que no es representable con formulaciones comparables para un material de grabación termosensible con otros patrones de sustitución del revelador de color de la misma clase de compuesto químico. Los materiales de grabación producidos con los reveladores de color de fórmula (I) también presentan una buena resistencia de la imagen escrita a los agentes hidrofóbicos, que al menos corresponde a la de la técnica anterior.

Los reveladores de color utilizados en el material de grabación termosensible según la invención tienen la fórmula (I)



en donde Ar¹ es un radical aromático no sustituido o sustituido, Ar² es un radical fenilo no sustituido o sustituido, Y es un grupo benceno o naftaleno (m+n) sustituido e Y está sustituido de tal manera que al menos un grupo Ar₂-SO₂-NH-C(O)-NH está en la posición orto, es decir, en la posición 1,2, a al menos un grupo Ar¹-SO₂-NH.

Preferentemente, m es igual a 1 y n es mayor o igual a 1.

Preferentemente, n es igual a 1 y m es 1 o 2.

Preferentemente, Ar¹ es un fenilo no sustituido o sustituido o un radical 2-naftilo no sustituido o sustituido.

De manera particularmente preferente, Ar¹ es un fenilo no sustituido o un radical fenilo monosustituido.

Preferentemente, el radical fenilo está monosustituido con un radical alquilo C₁-C₅, alqueniilo, alquinilo, bencilo, RO, halógeno, formilo, ROC, RO₂C, CN, NO₂, R-SO₂O, RO-SO₂, R-NH-SO₂, R-SO₂NH, R-NH-CO-NH, R-SO₂-NH-CO-NH, R-NH-CO-NH-SO₂ o R-CO-NH, en donde R es un radical alquilo C₁-C₅, alqueniilo, alquinilo, fenilo, tolilo o bencilo, preferentemente un radical fenilo o p-tolilo.

Los sustituyentes preferidos son los radicales alquilo C₁-C₅, RO, halógeno, RO₂C, R-SO₂O, R-NH-CO-NH y R-SO₂-NHCO-NH.

Preferentemente, Ar² es un radical fenilo no sustituido o monosustituido, en especial un radical fenilo sustituido con un radical alquilo C₁-C₄, con preferencia especial, sustituido con un radical metilo.

En una forma de realización de especial preferencia, Ar¹ es un radical fenilo no sustituido o un radical fenilo monosustituido, Ar² es un radical fenilo no sustituido o un radical fenilo monosustituido e Y es un grupo bencilo sustituido (m+n) veces.

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

Tabla 1: Compuestos preferidos de la fórmula (I) con los significados indicados para el grupo Y, el radical Ar¹, el radical Ar², m y n (R= como se mencionó con anterioridad)

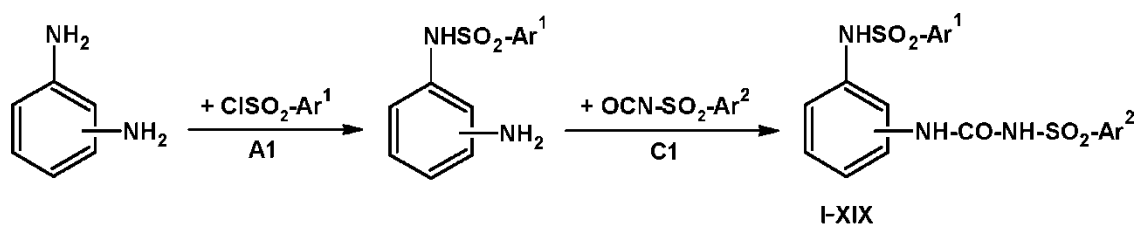
	Y	Ar ¹	Ar ²	m	n
I	Fenileno	alquilo C1-C4	alquilo C1-C4	1	1
II, XIV, XVII	Fenileno	alquilo C1-C4	Fenilo sustituido con alquilo C1-C4	1	1
III, XV, XVIII	Fenileno	Fenilo sustituido con alquilo C1-C5	Fenilo	1	1
IV, V, VI, XVI, XIX	Fenileno	Fenilo sustituido con alquilo C1-C5	Fenilo sustituido con alquilo C1-C4	1	1
VII	Fenileno	Fenilo sustituido con RO	Fenilo sustituido con alquilo C1-C4	1	1
VIII	Fenileno	Fenilo sustituido con halógeno	Fenilo sustituido con alquilo C1-C4	1	1

continuación

IX	Fenileno	Fenilo sustituido con R-CO-NH	Fenilo sustituido con alquilo C ₁₄ Fenilo	1	1
X	Fenileno	Fenilo sustituido con nitro	Fenilo sustituido con alquilo C ₁ -C ₄	1	1
XI	Fenileno	Fenilo sustituido con RO ₂ C	Fenilo sustituido con alquilo C ₁ -C ₄	1	1
XII	Fenileno	Naftilo	Fenilo sustituido con alquilo C ₁ -C ₄	1	1
XIII	Fenileno	Bencilo	Fenilo sustituido con alquilo C ₁₄ Fenilo	1	1
XXI	Benceno trisustituido	Fenilo sustituido con alquilo C ₁ -C ₅	Fenilo	1	2
XX, XII, XXIII, XXIV	Benceno trisustituido	Fenilo sustituido con alquilo C ₁ -C ₅	Fenilo sustituido con alquilo C ₁ -C ₄	1	2

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

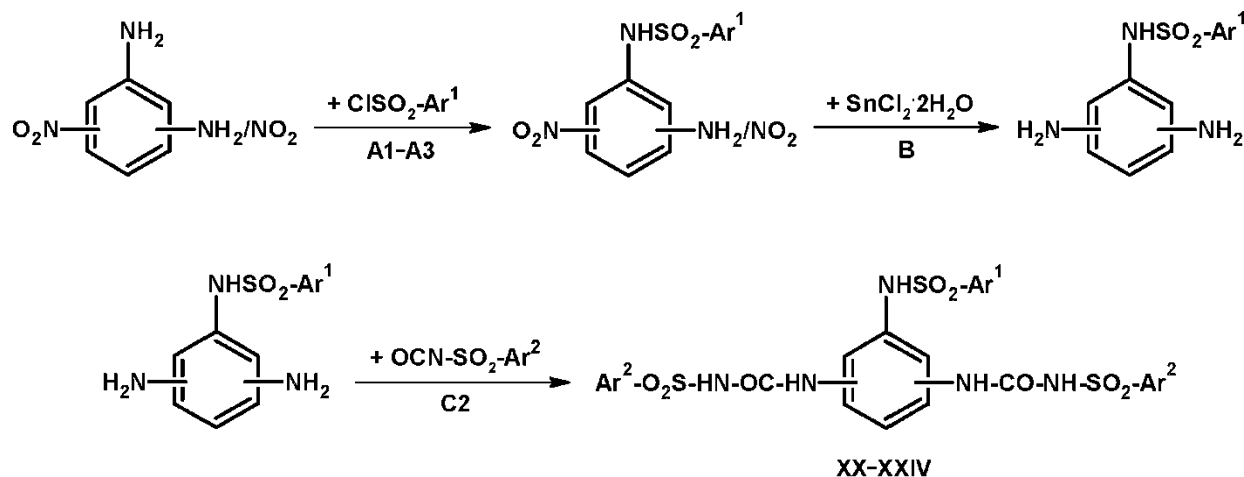
- 5 El esquema de reacción 1 ilustra una posible ruta de síntesis para el compuesto de la fórmula (I) utilizando el ejemplo de los compuestos I-XIX (véase la Tabla 2).



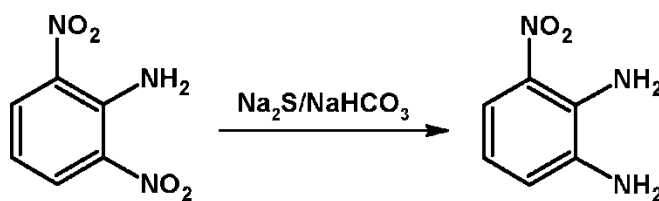
Esquema de reacción 1 (Ar¹, Ar², ver Tabla 2)

10

El esquema de reacción 2 ilustra una posible ruta de síntesis para el compuesto de la fórmula (I) utilizando el ejemplo de los compuestos XX a XXIV (véase la Tabla 2).

Esquema de reacción 2 (Ar¹, Ar², ver Tabla 2)

- 5 El compuesto XX que entra bajo el compuesto de la fórmula (I) (véase la Tabla 2) puede prepararse empezando por la 2,6-dinitroanilina, que se convierte primero en 1,2-diamino-3-nitrobenzoceno según el siguiente esquema de reacción 3 (V. Milata, J. Salon, Org. Prep. Proceed. Int., 31 (3), 347 (1999)) y luego se convierte en el producto final según los métodos descritos.



- 10 Esquema de reacción 3

Las formas de realización preferidas enumeradas en relación con el compuesto de fórmula (I) también se aplican al procedimiento para su preparación.

- 15 Como se ha mencionado con anterioridad, la presente 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 un revelador de color sin fenol, en el que el al menos un revelador de color sin fenol es el compuesto de fórmula (I) descrito con anterioridad.

- 20 El compuesto de fórmula (I) 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 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.

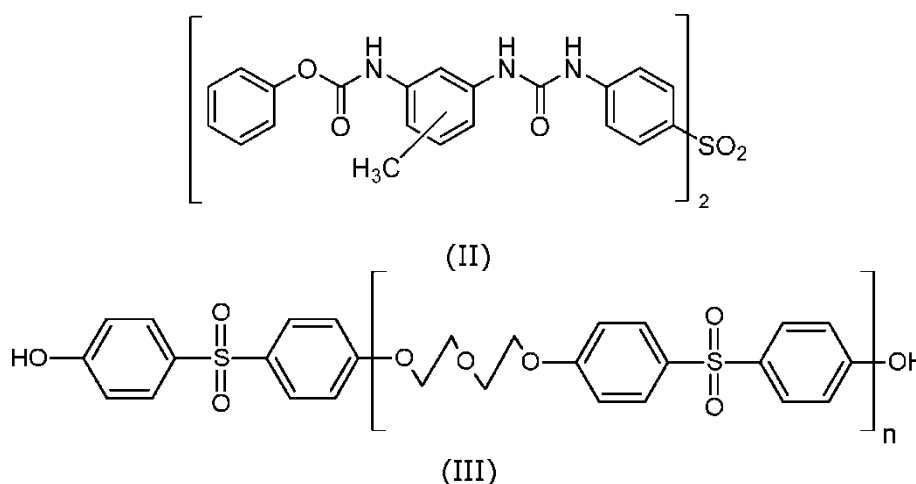
- 30 Si es necesario, hay al menos otra capa intermedia entre el sustrato portador y la capa termosensible; en donde esta capa intermedia tiene la función de mejorar la suavidad de la superficie del portador para la capa termosensible y de establecer una barrera térmica entre el sustrato portador y la 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 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.

- 35 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, fluorano, azafalida y/o 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 con una atractiva relación precio-rendimiento.

- 40 Los colorantes de tipo fluorano particularmente preferidos son:

3-Dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano,

- 3-(N-Etil-N-p-toludinamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-Etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-Dietilamino-6-metil-7-(o,p-dimetilanilino) fluorano,
 3-Pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano,
 5 3-(Ciclohexil-N-metilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-Dietilamin-7-(m-trifluorometilanilino) fluorano,
 3-N-n-Dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-Dietilamino-6-metil-7-(m-metil-anilino) fluorano,
 3-N-n-dibutilamin-7-(o-cloroanilino) fluorano,
 10 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamin)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-Etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-Etil-N-etoxipropilamin)-6-metil-7-anilino fluorano,
 3-(N-etil-N-isobutilamin)-6-metil-7-anilino fluorano y/o
 3-Dipentilamin-6-metil-7-anilino fluorano.
- 15 Los formadores de color pueden utilizarse como una sola sustancia, pero también como mezclas 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.
- 20 El formador 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.
- 25 Para controlar las propiedades técnicas de aplicación especiales, puede ser ventajoso que al menos dos de los compuestos de la fórmula general (I) estén presentes como reveladores de color en la capa termosensible.
- 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 de los compuesto de la fórmula (I).
- 30 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, lo que tiene la ventaja de facilitar el control de la sensibilidad a la presión térmica.
- 35 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.
- 40 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-bencilobenzoato, di-(4-metilbencil)oxalato, di-(4-clorobencil)oxalato o di-(4-bencil)oxalato, un éter aromático como el 1,2-difenoxi-etano, el 1,2-di-(3-metilfenoxi)etano, el 2-benciloxinaftaleno, o el 1,4-dietoxinaftaleno, una sulfona aromática, como la difenilsulfona, y/o una sulfonamida aromática, como la bencenosulfonamida o la N-bencil-4-toluenosulfonamida, o hidrocarburos aromáticos, como el 4-bencilbifenilo.
- 45 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.
- 50 En otra forma de realización preferida, además del formador de color, el revelador de color sin fenol y el agente sensibilizador, hay opcionalmente al menos un estabilizador (agente antienviejecimiento) en la capa formadora de color termosensible.
- 55 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.
- 60 Los compuestos de urea-uretano de la fórmula general (II) (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 de la fórmula general (III) (nombre comercial D90®, Nippon Soda Co. Ltd.) también pueden utilizarse como estabilizadores en el material de grabación según la invención.
- 65



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

El estabilizador está presente preferentemente en una cantidad de 0,2 a 0,5 partes en peso, en base a 1 parte en peso de al menos un revelador de color sin fenol del compuesto de la fórmula (I).

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-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilamida-(me)acrilato, terpolímeros de acrilamida-acrilato-metacrilato, poliacrilatos, ésteres de ácido poli(me)acrílico, copolímeros de acrilato-butadieno, acetatos de polivinilo y/o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 mencionados del material de grabación termosensible según la invención.

- 5 El peso de aplicación de la superficie de la capa termosensible (seca) es, con preferencia, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 g/m², con preferencia, de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 g/m².

10 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 adicionalmente un agente sensibilizador seleccionado del grupo compuesto por amidas de ácidos grasos, sulfonas aromáticas y/o éteres aromáticos. En esta realización preferida, también es ventajoso que estén presentes entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 4 partes en peso del revelador de color sin fenol de acuerdo con la, basándose en 1 parte en peso del formador de color.

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

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

25 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.

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

- 30 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.

35 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).

45 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.

50 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.

55 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.

60 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.

Resulta ventajoso 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 5627:1995-03, a aprox. 100 a aprox. 1000 seg, preferentemente a aprox. 250 a aprox. 600 seg.

5 La rugosidad de la superficie (PPS) según la norma ISO 8791-4:2008-05 está preferentemente en el rango de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 2,50 μm , de particular preferencia, en el rango de 1,00 y 2,00 μm .

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

10 La presente invención también se refiere a un material de grabación termosensible que se puede obtener mediante el procedimiento antes presentado.

15 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.

20 El material de grabación termosensible según la invención preferentemente 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, boletos de apuestas, etc., que pueden ser impresos por impresión térmica directa y requieren una alta resistencia de las imágenes grabadas en ellos cuando la imagen de escritura se pone en contacto con sustancias hidrofóbicas, tales como plastificantes, adhesivos, sustancias grasas o aceitosas, etc.

25 Sorprendentemente, se ha demostrado que es posible proporcionar materiales de grabación termosensibles con los reveladores de color de la fórmula (I), que se caracterizan por una excelente resistencia de la imagen impresa a los agentes hidrofóbicos y con los que se consigue una buena calidad de la imagen impresa (alta densidad óptica (D.O.) de la imagen impresa).

30 Como reveladores comparativos se utilizaron reveladores de tinta no fenólicos del estado de la técnica, concretamente una sulfonilurea (Pergafast 201® (PF201), BASF) y un derivado de urea Z (N-(2-(3-fenilureido)fenil) bencenosulfonamida).

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

Ejemplos:

Preparación de los compuestos de la fórmula (I).

40 Los compuestos I- XXIV (Tabla 2) se prepararon como sigue:

Etapas A1 - Preparación de las sulfonamidas

45 A una solución de 20 mmol de diamina aromática y 20 mmol de piridina en 125 mL de diclorometano se añade gota a gota una solución de 10 mmol del correspondiente cloruro de sulfonilo en 75 mL de diclorometano a 0 °C con agitación. La solución de reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se añaden 100 mL de agua. La fase orgánica se separa y se mezcla con 250 mL de una solución acuosa al 5% de hidróxido de sodio. La fase acuosa se lava con 100 mL de diclorometano y se neutraliza por adición de ácido clorhídrico al 25%. Después de varias extracciones con 100 mL de diclorometano, las fases orgánicas combinadas se lavan con 200 mL de agua y se secan sobre sulfato de magnesio. Después de eliminar el disolvente al vacío, queda la sulfonamida como sólido. Las sulfonamidas se usaron sin ulterior purificación en las etapas B o C.

50 Para la obtención de compuestos precursores de los productos IX y XII, alcanza una simple filtración después de mezclar la solución de reacción con agua.

Etapas A2 - Preparación de las sulfonamidas

60 A una solución de 80 mmol de amina aromática y 240 mmol de carbonato potásico en 500 mL de dicloroetano se añade gota a gota una solución de 80 mmol del correspondiente cloruro de sulfonilo en 150 mL de dicloroetano a temperatura ambiente con agitación. La mezcla de reacción se somete a reflujo durante seis horas y luego se añaden 300 mL de acetato de etilo y 300 mL de agua. La fase acuosa se acidifica añadiendo ácido clorhídrico al 25%. Las fases se separan. Tras repetir varias veces la extracción de la fase acuosa con 200 mL de acetato de etilo, las fases orgánicas combinadas se lavan con 200 mL de agua y se secan sobre sulfato de magnesio. Después de

eliminar el disolvente al vacío, queda la sulfonamida como sólido. Las sulfonamidas se usaron sin ulterior purificación en la etapa B.

Etapa A3 - Preparación de las sulfonamidas

5 A una solución de 27,5 mmol de hidruro de sodio (60% en aceite) en 25 mL de THF absoluto se añade una solución de 25,0 mmol de amina aromática en 35 mL de THF absoluto a 0 °C bajo agitación y atmósfera de gas protector gota a gota. Después de agitar durante dos horas a temperatura ambiente, se añade una solución de 25,0 mmol del correspondiente cloruro de sulfonilo en 10 mL de THF absoluto a 0 °C bajo agitación gota a gota. La solución de
10 reacción se agita a temperatura ambiente durante 40 horas y luego se añaden 100 mL de agua y 100 mL de diclorometano. La fase acuosa se alcaliniza añadiendo solución de hidróxido de sodio acuoso al 5%. Las fases se separan. La fase acuosa se lava con 100 mL de diclorometano y se neutraliza por adición de ácido clorhídrico al 25%. Después de varias extracciones con 100 mL de diclorometano, las fases orgánicas combinadas se lavan con
15 200 mL de agua y se secan sobre sulfato de magnesio. Después de eliminar el disolvente al vacío, queda la sulfonamida como sólido. Las sulfonamidas se usaron sin ulterior purificación en la etapa B.

Etapa B - reducción del grupo nitro en la amina primaria

20 A una solución de 8,0 mmol del producto de la etapa A1/A2/A3 en 140 mL de acetato de etilo, se añaden 28,0 mmol (productos de la etapa A1) o 56,0 mmol (productos de la etapa A2/A3) de SnCl₂·2H₂O a temperatura ambiente con agitación. La solución de reacción se somete a reflujo. El curso de la reacción se sigue mediante cromatografía en capa fina (eluyentes: ciclohexano/acetato de etilo 1:1). Una vez completada la reacción (aprox. 2-3 h), se diluye con
25 70 mL de acetato de etilo, se añade una solución acuosa de carbonato potásico al 10% y se agita durante 30 min a temperatura ambiente. Los compuestos de Sn se filtran y la fase acuosa se separa de la fase orgánica en el filtrado. La fase orgánica se lava con 100 ml (2x) de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se seca sobre sulfato de magnesio. Tras eliminar el disolvente al vacío, la purificación se realiza por recristalización a partir de
30 diclorometano y unas gotas de n-hexano.

Etapa C1 - Preparación de los compuestos de sulfonilurea

30 A una solución de 7,0 mmol del producto de la etapa A1 en diclorometano (20 a 40 mL) (en caso de mala solubilidad, adicionalmente en 10 mL de acetonitrilo) se añade gota a gota una solución de 7,0 mmol del isocianato de sulfonilo correspondiente en 10 mL de diclorometano a temperatura ambiente con agitación. La reacción se sigue por cromatografía en capa fina (eluyentes: ciclohexano/acetato de etilo 1:1). Una vez completada la reacción, el
35 producto precipitado se filtra, se lava con diclorometano y se seca al vacío. En algunos casos, la solución de reacción se concentra al vacío y se induce la cristalización añadiendo unas gotas de n-hexano.

Etapa C2 - Preparación de los compuestos de sulfonilurea

40 A una solución de 4,2 mmol del producto de la etapa B en DMF (16 mL) se añade gota a gota una solución de 8,4 mmol del correspondiente isocianato de sulfonilo en DMF (5 a 10 mL) bajo agitación. La reacción se sigue por cromatografía en capa fina (eluyentes: ciclohexano/acetato de etilo 1:1). Una vez completada la reacción, la solución de reacción se diluye con 100 mL de acetato de etilo, se lava con 100 mL (2x) de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y finalmente con 100 mL de agua. Tras eliminar el disolvente al vacío, la purificación se realiza por
45 recristalización a partir de diclorometano y unas gotas de n-hexano.

Los compuestos I a XIX (Tabla 2) se prepararon a partir de las correspondientes fenilendiaminas según las reglas generales de las etapas A1 y C1.

50 El compuesto XX (Tabla 2) se preparó a partir de 2,6-dinitroanilina, que se disolvió primero en 1,2-diamino-3-nitrobenzoceno (esquema de reacción 3, V. Milata, J. Salon, Org. Prep. Proceed. Int., 31 (3), 347 (1999)) y finalmente se transforma en el producto final de acuerdo con las normas generales de las etapas A1, B y C2.

55 Los compuestos XXI a XXIV (Tabla 2) se prepararon a partir de 2,4-dinitroanilina (XXI y XXII), 4-nitro-1,2-fenilendiamina (XXIII) y 2,6-dinitroanilina (XXIV) de acuerdo con las disposiciones generales de las etapas A1 (XXIII), A2 (XXI y XXII), A3 (XXIV), B (XXI-XXIV) y C2 (XXI-XXIV).

Los compuestos de partida están disponibles en el mercado.

60 Tabla 2: Recopilación de compuestos seleccionados de la fórmula (I)*: Ejemplos comparativos

	Y	Ar ¹	Ar ²	m	n
I	1,2-Fenileno	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1	1
II	1,2-Fenileno	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1

continuación

III	1,2-Fenileno	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1	1
IV	1,2-Fenileno	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
V	1,2-Fenileno	4-(ter-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
VI	1,2-Fenileno	2,4,6-TriCH ₃ - C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
VII	1,2-Fenileno	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
VIII	1,2-Fenileno	4-Cl-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
IX	1,2-Fenileno	4-(NH-CO-CH ₃)- C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
X	1,2-Fenileno	4-NO ₂ - C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XI	1,2-Fenileno	2-(CO ₂ CH ₃)- C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XII	1,2-Fenileno	2-Naf	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XIII	1,2-Fenileno	C ₆ H ₅ -CH ₂	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XIV	1,3-Fenileno*	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XV	1,3-Fenileno*	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XVI	1,3-Fenileno*	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XVII	1,4-Fenileno*	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XVIII	1,4-Fenileno*	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XIX	1,4-Fenileno*	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	1
XX	Bencen-1,2,3-triilo	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	2
XXI	Bencen-1,2,4-triilo	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	2
XXII	Bencen-1,2,4-triilo	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	2
XXIII	Bencen-1,2,5-triilo	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	2
XXIV	Bencen-1,2,6-triilo	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	2

Datos analíticos:

5 I, C₁₉H₁₇N₃O₅S₂, M = 431.5, N-((2-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil)bencen-sulfonamidaMS (ESI): m/z (%) = 430.0 (14) [M-H]⁻, 273.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 247.0 (15) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.10 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.66 (1H, s), 9.60 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.01-7.99 (2H, m), 7.86 (1H, dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz), 7.73-7.69 (1H, m), 7.68-7.62 (5H, m), 7.56-7.53 (2H, m), 7.16-7.12 (1H, m), 6.80 (1H, ddd, *J* = 8.9, 7.9, 1.4 Hz), 6.39 (1H, dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz).15 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.12 (NHCONH), 139.78, 138.87, 135.56, 133.39, 133.01, 129.10, 129.03, 127.82, 127.27, 127.23, 127.08, 125.28, 123.15, 120.75.II, C₂₀H₁₉N₃O₅S₂, M = 445.5, N-((2-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil) tosilamidaMS (ESI): m/z (%) = 444.0 (23) [M-H]⁻, 273.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 247.1 (21) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.20 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.58 (1H, s), 9.60 (1H, s), 8.56 (1H, s), 7.89-7.86 (3H, m), 7.68-7.66 (2H, m), 7.65-7.62 (1H, m), 7.56-7.53 (2H, m), 7.44-7.43 (2H, m), 7.16-7.12 (1H, m), 6.79 (1H, ddd, *J* = 8.9, 7.7, 1.4 Hz), 6.38 (1H, dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz), 2.39 (3H, s).25 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.16 (NHCONH), 143.93, 138.90, 136.95, 135.67, 133.02, 129.52, 129.05, 127.84, 127.37, 127.25, 127.10, 125.22, 123.08, 120.68, 21.00 (CH₃).

ES 2 932 276 T3

III, C₂₀H₁₉N₃O₅S₂, M = 445.5, N-(2-(3-(fenilsulfonil)ureido)fenil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 444.0 (17) [M-H]⁻, 287.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 261.1 (7) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

5 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.66 (1H, s), 9.51 (1H, s), 8.56 (1H, s), 8.01-7.99 (2H, m), 7.85 (1H, dd, *J* = 8.3, 1.4 Hz), 7.73-7.69 (1H, m), 7.66-7.63 (2H, m), 7.56-7.54 (2H, m), 7.35-7.33 (2H, m), 7.15-7.11 (1H, m), 6.81 (1H, ddd, 9.1, 7.7, 1.4 Hz), 6.43-6.42 (1H, m), 2.36 (3H, s).

10 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.13 (NHCONH), 143.34, 139.80, 136.07, 135.48, 133.38, 129.47, 129.09, 127.70, 127.26, 127.18, 127.13, 125.43, 123.16, 120.73, 20.96 (CH₃).

IV, C₂₁H₂₁N₃O₅S₂, M = 459.5, N-((2-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil) tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 458.1 (26) [M-H]⁻, 287.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 261.0 (10) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

15 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.58 (1H, s), 9.50 (1H, s), 8.55 (1H, s), 7.89-7.85 (3H, m), 7.56-7.54 (2H, m), 7.44-7.42 (2H, m), 7.35-7.33 (2H, m), 7.15-7.11 (1H, m), 6.80 (1H, ddd, *J* = 9.0, 7.7, 1.4 Hz), 6.43-6.41 (1H, m), 2.39 (3H, s), 2.36 (3H, s).

20 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.15 (NHCONH), 143.88, 143.33, 136.98, 136.11, 135.59, 129.49, 129.45, 127.70, 127.36, 127.19, 127.15, 125.37, 123.07, 120.65, 20.98 (CH₃), 20.94 (CH₃).

V, C₂₄H₂₇N₃O₅S₂, M = 501.6, N-(2-(3-Tosilureido)fenil)-4-ter-butilbencen-sulfonamida

25 MS (ESI): m/z (%) = 500.1 (56) [M-H]⁻, 329.1 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.57 (1H, s), 9.53 (1H, s), 8.55 (1H, s), 7.89-7.87 (2H, m), 7.86-7.85 (1H, m), 7.62-7.60 (2H, m), 7.58-7.56 (2H, m), 7.44-7.42 (2H, m), 7.14-7.11 (1H, m), 6.80-6.77 (1H, m), 6.42-6.40 (1H, m), 2.39 (3H, s), 1.28 (9H, s).

30 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 156.10, 149.16 (NHCONH), 143.89, 136.96, 136.15, 135.48, 129.51, 127.66, 127.35, 127.03, 127.03, 125.84, 125.44, 123.05, 120.68, 34.83 (C(CH₃)₃), 30.71 (C(CH₃)₃), 21.00 (CH₃).

VI, C₂₃H₂₅N₃O₅S₂, M = 487.6, N-(2-(3-Tosilureido)fenil)-2,4,6-trimetilbencen-sulfonamida

35 MS (ESI): m/z (%) = 486.1 (37) [M-H]⁻, 315.1 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 289.1 (18) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

40 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.66 (1H, s), 9.26 (1H, s), 8.62 (1H, s), 7.89-7.87 (3H, m), 7.44-7.42 (2H, m), 7.18-7.14 (1H, m), 6.98 (2H, s), 6.77 (1H, ddd, *J* = 9.0, 7.7, 1.4 Hz), 6.26 (1H, dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz), 2.39 (3H, s), 2.29 (6H, s), 2.24 (3H, s).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.26 (NHCONH), 143.87, 142.02, 138.89, 136.96, 136.06, 133.30, 131.54, 129.48, 127.99, 127.83, 127.35, 124.76, 123.09, 120.55, 22.42 (2xCH₃), 20.98 (CH₃), 20.36 (CH₃).

45 VII, C₂₁H₂₁N₃O₆S₂, M = 475.5, N-(2-(3-Tosilureido)fenil)-4-metoxibencen-sulfonamida

MS (ESI): m/z (%) = 474.1 (28) [M-H]⁻, 303.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

50 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.59 (1H, s), 9.42 (1H, s), 8.56 (1H, s), 7.89-7.85 (3H, m), 7.60-7.58 (2H, m), 7.44-7.42 (2H, m), 7.15-7.12 (1H, m), 7.07-7.05 (2H, m), 6.82 (1H, ddd, *J* = 8.7, 7.7, 1.0 Hz), 6.43 (1H, dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz), 3.82 (3H, s), 2.39 (3H, s).

55 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 162.53, 149.16 (NHCONH), 143.90, 136.96, 135.64, 130.47, 129.50, 129.34, 127.70, 127.34, 127.30, 125.46, 123.07, 120.58, 114.17, 55.60 (OCH₃), 20.99 (CH₃).

VIII, C₂₀H₁₈ClN₃O₅S₂, M = 480.0, N-(2-(3-Tosilureido)fenil)-4-clorbencen-sulfonamida

MS (ESI): m/z (%) = 478.0 (29) [M-H]⁻, 307.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 281.0 (49) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

60 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.56 (1H, s), 9.70 (1H, s), 8.55 (1H, s), 7.88-7.86 (3H, m), 7.67-7.65 (2H, m), 7.63-7.61 (2H, m), 7.44-7.43 (2H, m), 7.18-7.14 (1H, m), 6.84 (1H, ddd, *J* = 9.2, 7.9, 1.4 Hz), 6.44 (1H, dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz), 2.39 (3H, s).

65 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.13 (NHCONH), 143.93, 137.95, 137.77, 136.91, 135.65, 129.52, 129.24, 129.04, 128.00, 127.35, 127.28, 124.97, 123.26, 120.79, 21.00 (CH₃).

ES 2 932 276 T3

IX, C₂₂H₂₂N₄O₆S₂, M = 502.6, N-(4-(N-(2-(3-Tosilureido)fenil)sulfamoil)fenil)acetamida

MS (ESI): m/z (%) = 501.0 (32) [M-H]⁻, 330.1 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.60 (1H, s), 10.30 (1H, s), 9.45 (1H, s), 8.56 (1H, s), 7.89-7.86 (3H, m), 7.75-7.73 (2H, m), 7.60-7.57 (2H, m), 7.44-7.42 (2H, m), 7.15-7.12 (1H, m), 6.81 (1H, ddd, J = 9.0, 7.6, 1.4 Hz), 6.40 (1H, dd, J = 7.9, 1.4 Hz), 2.39 (3H, s), 2.09 (3H, s).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 169.01 (NHCOCH₃), 149.19 (NHCONH), 143.91, 143.26, 136.96, 135.69, 132.36, 129.51, 128.38, 127.73, 127.35, 127.28, 125.41, 123.08, 120.59, 118.34, 24.11 (CH₃), 21.00 (CH₃).

X, C₂₀H₁₈N₄O₇S₂, M = 490.5, N-((2-(4-Nitrofenilsulfonamido)fenil)carbamoil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 489.0 (31) [M-H]⁻, 318.0 (55) [M-H-Ar₂SO₂NH₂]⁻, 292.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.51 (1H, s), 9.97 (1H, s), 8.52 (1H, s), 8.40-8.37 (2H, m), 7.92-7.89 (2H, m), 7.87-7.84 (3H, m), 7.44-7.42 (2H, m), 7.20-7.16 (1H, m), 6.85 (1H, ddd, J = 8.9, 7.7, 1.4 Hz), 6.48 (1H, dd, J = 7.9, 1.3 Hz), 2.39 (3H, s).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.88, 149.13 (NHCONH), 144.49, 143.96, 136.89, 135.60, 129.52, 128.67, 128.24, 127.50, 127.33, 124.71, 124.47, 123.50, 121.08, 21.00 (CH₃).

XI, C₂₂H₂₁N₃O₇S₂, M = 503.5, 2-(N-(2-(3-tosilureido)fenil)sulfamoil)benzoato de metilo

MS (ESI): m/z (%) = 502.1 (32) [M-H]⁻, 331.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 305.0 (31) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.53 (1H, s), 9.21 (1H, s), 8.53 (1H, s), 7.88-7.86 (2H, m), 7.82-7.81 (1H, m), 7.73-7.72 (2H, m), 7.67-7.65 (2H, m), 7.44-7.42 (2H, m), 7.18-7.15 (1H, m), 6.85-6.82 (1H, m), 6.55-6.54 (1H, m), 3.72 (3H, s), 2.39 (3H, s).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 167.35 (COOCH₃), 149.29 (NHCONH), 143.90, 136.93, 136.57, 135.40, 133.17, 132.03, 130.94, 129.49, 129.13, 129.11, 127.91, 127.42, 127.34, 125.39, 123.43, 121.21, 52.87 (COOCH₃), 20.98 (CH₃).

XII, C₂₄H₂₁N₃O₅S₂, M = 495.6, N-(2-(3-Tosilureido)fenil)naftalen-2-sulfonamida

MS (ESI): m/z (%) = 494.1 (24) [M-H]⁻, 323.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 297.0 (26) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.64 (1H, s), 9.73 (1H, s), 8.64 (1H, s), 8.27 (1H, d, J = 1.4 Hz), 8.13-8.12 (1H, m), 8.08-8.06 (1H, m), 8.04-8.02 (1H, m), 7.90-7.89 (2H, m), 7.89 (1H, dd, J = 8.3, 1.3 Hz), 7.80 (1H, dd, J = 8.7, 1.9 Hz), 7.71-7.68 (1H, m), 7.65-7.61 (1H, m), 7.45-7.43 (2H, m), 7.12-7.09 (1H, m), 6.71-6.68 (1H, m), 6.37-6.36 (1H, m), 2.39 (3H, s).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.19 (NHCONH), 143.92, 136.96, 135.95, 135.74, 134.29, 131.43, 129.52, 129.26, 129.19, 128.94, 128.34, 127.84, 127.81, 127.61, 127.37, 127.22, 125.21, 123.09, 122.45, 120.67, 20.99 (CH₃).

XIII, C₂₁H₂₁N₃O₅S₂, M = 459.5, N-((2-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 458.0 (16) [M-H]⁻, 287.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 261.1 (13) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.47 (1H, s), 9.25 (1H, s), 8.40 (1H, s), 7.86-7.84 (2H, m), 7.81 (1H, dd, J = 8.4, 1.4 Hz), 7.39-7.34 (8H, m), 7.25-7.21 (1H, m), 7.10 (1H, ddd, J = 9.0, 7.6, 1.5 Hz), 4.40 (2H, s), 2.36 (3H, s).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.33 (NHCONH), 143.87, 136.93, 134.39, 130.83, 129.46, 129.06, 128.33, 128.16, 127.52, 127.33, 127.33, 126.50, 123.97, 121.66, 57.25 (CH₂), 20.98 (CH₃).

XIV, C₂₀H₁₉N₃O₅S₂, M = 445.5, N-((3-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 444.0 (100) [M-H]⁻, 272.9 (7) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 10.55 (1H, s), 10.24 (1H, s), 8.83 (1H, s), 7.86-7.84 (2H, m), 7.76-7.74 (2H, m), 7.59-7.56 (1H, m), 7.52-7.49 (2H, m), 7.43-7.41 (2H, m), 7.24-7.23 (1H, m), 7.10-7.07 (1H, m), 6.97 (1H, ddd, J = 8.2, 2.0, 0.8 Hz), 6.76 (1H, ddd, J = 8.1, 2.1, 0.9 Hz), 2.39 (3H, s).

ES 2 932 276 T3

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.05 (NHCONH), 143.80, 139.46, 138.70, 138.19, 137.01, 132.79, 129.39, 129.39, 129.11, 127.45, 126.58, 114.42, 114.34, 110.23, 20.98 (CH₃).

5 XV, C₂₀H₁₉N₃O₅S₂, M = 445.5, N-(2-(3-(fenilsulfonil)ureido)fenil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 444.0 (100) [M-H]⁻, 287.0 (6) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

10 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 10.44 (1H, s), 10.17 (1H, s), 8.87 (1H, s), 7.99-7.97 (2H, m), 7.71-7.68 (1H, m), 7.64-7.61 (4H, m), 7.30-7.28 (2H, m), 7.24-7.23 (1H, m), 7.10-7.07 (1H, m), 6.97 (1H, ddd, *J* = 8.2, 2.1, 0.9 Hz), 6.76 (1H, ddd, *J* = 8.1, 2.1, 0.9 Hz), 2.30 (3H, s).

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.03 (NHCONH), 143.16, 139.90, 138.64, 138.34, 136.61, 133.28, 129.54, 129.36, 128.97, 127.37, 126.66, 114.27, 114.22, 110.04, 20.87 (CH₃).

15 XVI, C₂₁H₂₁N₃O₅S₂, M = 459.5, N-((3-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 458.1 (100) [M-H]⁻, 287.0 (4) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

20 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 10.53 (1H, s), 10.17 (1H, s), 8.82 (1H, s), 7.86-7.85 (2H, m), 7.65-7.63 (2H, m), 7.42-7.41 (2H, m), 7.30-7.28 (2H, m), 7.24-7.24 (1H, m), 7.10-7.06 (1H, m), 6.97-6.95 (1H, m), 6.77-6.75 (1H, m), 2.38 (3H, s), 2.30 (3H, s).

25 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.05 (NHCONH), 143.80, 143.15, 138.68, 138.35, 137.03, 136.62, 129.54, 129.39, 129.36, 127.46, 126.67, 114.22, 114.17, 109.98, 20.99 (CH₃), 20.87 (CH₃).

XVII, C₂₀H₁₉N₃O₅S₂, M = 445.5, N-((3-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 444.0 (100) [M-H]⁻, 273.0 (5) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

30 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 10.47 (1H, s), 10.05 (1H, s), 8.70 (1H, s), 7.84-7.82 (2H, m), 7.70-7.68 (2H, m), 7.58-7.55 (1H, m), 7.52-7.49 (2H, m), 7.40-7.39 (2H, m), 7.20-7.18 (2H, m), 6.99-6.97 (2H, m), 2.37 (3H, s).

35 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.19 (NHCONH), 143.77, 139.39, 137.06, 134.61, 132.72, 132.72, 129.41, 129.09, 127.41, 126.59, 121.63, 119.83, 20.99 (CH₃).

XVIII, C₂₀H₁₉N₃O₅S₂, M = 445.5, N-(2-(3-(fenilsulfonil)ureido)fenil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 444.0 (100) [M-H]⁻, 287.0 (5) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

40 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 10.70 (1H, s), 9.98 (1H, s), 8.73 (1H, s), 7.96-7.95 (2H, m), 7.69-7.66 (1H, m), 7.62-7.57 (4H, m), 7.30-7.29 (2H, m), 7.20-7.18 (2H, m), 7.00-6.97 (2H, m), 2.30 (3H, s).

45 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.16 (NHCONH), 143.04, 139.94, 136.56, 134.40, 133.25, 132.96, 129.51, 128.98, 127.31, 126.64, 121.41, 119.91, 20.87 (CH₃).

XIX, C₂₁H₂₁N₃O₅S₂, M = 459.5, N-((3-(fenilsulfonamido)fenil)carbamoil)tosilamida

MS (ESI): m/z (%) = 458.1 (100) [M-H]⁻, 287.1 (4) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

50 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 10.55 (1H, s), 9.97 (1H, s), 8.68 (1H, s), 7.84-7.82 (2H, m), 7.59-7.57 (2H, m), 7.40-7.39 (2H, m), 7.30-7.28 (2H, m), 7.20-7.17 (2H, m), 7.00-6.97 (2H, m), 2.37 (3H, s), 2.30 (3H, s).

55 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.17 (NHCONH), 143.75, 143.03, 137.07, 136.56, 134.44, 132.91, 129.51, 129.39, 127.39, 126.63, 121.42, 119.84, 20.97 (CH₃), 20.86 (CH₃).

XX, C₂₉H₂₉N₅O₈S₃, M = 671.8, N,N-(((3-Tosilamido-1,2-fenilen) bis(azandiil))bis(carbonil))bis(tosilamida)

MS (ESI): m/z (%) = 670.0 (21) [M-H]⁻, 499.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 302.0 (70) [M-H-Ar²SO₂NCOAr²SO₂NH₂]⁻.

60 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.38 (1H, s), 11.18 (1H, s), 9.47 (1H, s), 8.16 (1H, s), 7.91 (1H, s), 7.91-7.89 (2H, m), 7.80-7.78 (2H, m), 7.54-7.53 (1H, m), 7.49-7.47 (2H, m), 7.42-7.40 (4H, m), 7.29-7.28 (2H, m), 7.00-6.97 (1H, m), 6.42-6.40 (1H, m), 2.39 (3H, s), 2.38 (3H, s), 2.34 (3H, s).

ES 2 932 276 T3

¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 150.34 (NHCONH), 149.01 (NHCONH), 143.91, 143.64, 143.34, 137.20, 136.81, 136.01, 135.71, 133.30, 129.52, 129.50, 129.45, 127.22, 127.20, 126.89, 125.57, 122.98, 119.81, 119.08, 21.01 (CH₃), 21.01 (CH₃), 20.95 (CH₃).

5 XXI, C₂₇H₂₅N₅O₈S₃, M = 643.7, N,N-(((4-Tosilamido-1,3-fenilen) bis(azandiil))bis(carbonil))bis(bencensulfonamida)

MS (ESI): m/z (%) = 644.0 (79) [M+H]⁺.

10 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.69 (1H, s), 10.62 (1H, s), 9.36 (1H, s), 8.94 (1H, s), 8.53 (1H, s), 8.00-7.98 (2H, m), 7.95-7.93 (2H, m), 7.91 (1H, d, *J* = 2.5 Hz), 7.74-7.59 (6H, m), 7.52-7.50 (2H, m), 7.33-7.32 (2H, m), 6.86 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.5 Hz), 6.23 (1H, d, *J* = 8.7 Hz), 2.35 (3H, s).

15 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.05 (NHCONH), 148.98 (NHCONH), 143.35, 139.85, 139.72, 137.58, 136.32, 135.91, 133.45, 133.30, 129.47, 129.13, 129.01, 127.95, 127.35, 127.21, 125.84, 119.89, 113.18, 110.52, 20.98 (CH₃).

XXII, C₂₉H₂₉N₅O₈S₃, M = 671.8, N,N-(((3-Tosilamido-1,3-fenilen) bis(azandiil))bis(carbonil))bis(tosilamida)

20 MS (ESI): m/z (%) = 670.0 (15) [M-H]⁻, 499.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 473.0 (2) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻, 328.0(5) [M-H-2xAr²SO₂NH₂]⁻.

25 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.60 (1H, s), 10.69 (1H, s), 9.34 (1H, s), 9.18 (1H, s), 8.55 (1H, s), 7.91 (1H, d, *J* = 2.4 Hz), 7.87-7.85 (2H, m), 7.82-7.80 (2H, m), 7.51-7.50 (2H, m), 7.45-7.43 (2H, m), 7.40-7.39 (2H, m), 7.32-7.31 (2H, m), 6.82 (1H, dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz), 6.24 (1H, d, *J* = 8.7 Hz), 2.40 (3H, s), 2.38 (3H, s), 2.35 (3H, s).

30 ¹³C-RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.09 (NHCONH), 148.93 (NHCONH), 143.95, 143.76, 143.31, 137.61, 136.99, 136.87, 136.29, 135.91, 129.54, 129.42, 129.42, 127.92, 127.40, 127.38, 127.21, 119.77, 112.96, 110.27, 21.01 (CH₃), 21.00 (CH₃), 20.99 (CH₃).

30 XXIII, C₂₉H₂₉N₅O₈S₃, M = 671.8, N,N-(((3-Tosilamido-1,4-fenilen) bis(azandiil))bis(carbonil))bis(tosilamida)

MS (ESI): m/z (%) = 670.0 (60) [M-H]⁻, 499.0 (100) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻.

35 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.38 (1H, s), 10.47 (1H, s), 9.47 (1H, s), 8.68 (1H, s), 8.33 (1H, s), 7.86-7.84 (2H, m), 7.82-7.81 (2H, m), 7.62 (1H, d, *J* = 9.0 Hz), 7.54-7.52 (2H, m), 7.43-7.41 (4H, m), 7.28-7.26 (2H, m), 7.05 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.5 Hz), 6.76 (1H, d, *J* = 2.5 Hz), 2.39 (3H, s), 2.38 (3H, s), 2.32 (3H, s).

40 ¹³C RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 149.20 (NHCONH), 148.86 (NHCONH), 143.87, 143.78, 143.32, 137.05, 137.02, 135.99, 133.65, 129.88, 129.51, 129.45, 129.37, 127.43, 127.35, 127.02, 126.39, 121.75, 117.81, 117.28, 21.01 (CH₃), 21.01 (CH₃), 20.97 (CH₃).

XXIV, C₂₉H₂₉N₅O₈S₃, M = 671.8, N,N-(((3-Tosilamido-1,3-fenilen) bis(azandiil))bis(carbonil))bis(tosilamida)

45 MS (ESI): m/z (%) = 670.1 (100) [M-H]⁻, 499.0 (33) [M-H-Ar²SO₂NH₂]⁻, 473.0 (29) [M-H-Ar²SO₂NCO]⁻, 328.1 (23) [M-H-2xAr²SO₂NH₂]⁻, 302.0 (21) [M-H-Ar²SO₂NCO-Ar²SO₂NH₂]⁻.

50 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 11.22 (2H, s), 8.91 (1H, s), 8.13 (2H, s), 7.84-7.82 (4H, m), 7.43-7.42 (4H, m), 7.40-7.38 (2H, m), 7.37-7.35 (2H, m), 7.19-7.17 (2H, m), 7.13-7.09 (1H, m), 2.39 (6H, s), 2.27 (3H, s).

50 ¹³C RMN (126 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 148.89 (NHCONH), 143.85, 143.78, 136.95, 136.62, 135.51, 129.44, 129.22, 128.40, 127.28, 126.87, 116.40, 115.44, 20.97 (CH₃), 20.95 (CH₃), 20.95 (CH₃).

55 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/m². 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/m².

60 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-dibutilamino6-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.

- 5 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,

- 10 Todas las dispersiones producidas por molienda tienen un tamaño medio de grano D(4,3) de 0,80 a 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.

- 15 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).

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

La suspensión de aplicación sensible al calor se prepara mezclando, con agitación, 1 parte A, 1 parte B, 1 parte C, 56 partes 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, D, C, P, A, aglutinante, y se lleva a un contenido de sólidos de aproximadamente el 25% con agua.

- 25 Las suspensiones de revestimiento termosensibles así obtenidas se utilizaron para preparar estructuras compuestas de soporte de papel y capa de termorreacción.

- 30 Los materiales de registro térmico se evaluaron como se describe a continuación (véanse las tablas 3, 4 y 5).

(1) Densidad de tinta dinámica:

- 35 Los papeles (tiras de 6 cm de ancho) se imprimieron térmicamente utilizando la 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 0,25 y 0,45 mJ/punto. La incertidumbre de medición de los valores de D.O. se estima en < 2%.

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

- 45 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/cm² 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.

- 50 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 $\leq +0,5$ °C.

(3) Prueba de resistencia de la imagen de impresión:

- 55 (a) Resistencia a los plastificantes:

- Se colocó una película plastificada (película de PVC con un 20 a 25% de adipato de dioctilo) en contacto con la muestra de papel de registro térmico registrado dinámicamente según el procedimiento de (1), se enrolló en un rollo y se almacenó durante 16 horas. Una muestra se almacenó a temperatura ambiente (de 20 a 22 °C) y la otra a 40 °C. Después de retirar la película, se midió la densidad de la imagen (D.O.) y se relacionó con la densidad de la imagen correspondiente según la fórmula (Ec. 1) en relación con los correspondientes valores de densidad de imagen antes de la exposición al plastificante.

- 60

b) Resistencia al adhesivo sensible a la presión:

5 Se pegó una tira de cinta autoadhesiva Tesa transparente (tesafilm® cristalina, nº 57315) y, por separado, una tira de cinta de embalaje Tesa (nº 04204) a cada una de las muestras de papel de registro térmico grabadas dinámicamente según el procedimiento de (1), evitando arrugas y bolsas de aire. Tras el almacenamiento a temperatura ambiente (20 a 22° C), se midió la densidad de imagen (D.O.) a las 24 horas y a los 7 días a través de la respectiva cinta adhesiva- se midió y relacionó con las densidades de imagen determinadas análogamente según la fórmula (Ec. 1) en relación con los valores de densidad de imagen determinados análogamente de las muestras recién grabadas.

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

10 La dispersión de los valores calculados según la (Ec. 1) es ≤ +2 puntos porcentuales.

Las Tablas 3 y 5 resumen la evaluación de los materiales de grabación termosensibles producidos.

15 Tabla 3: Densidad de imagen (densidad óptica a una energía de 0,25 y 0,45 mJ/punto) así como temperatura de inicio (punto inicial) del revelador de color

Revelador de color	D.O. (0,25 mJ/punto)	D.O. (0,45 mJ/punto)	Punto inicial (°C)
I	1,16	1,22	81
II	1,20	1,24	76
III	1,13	1,24	76
IV	1,19	1,20	71
V	1,17	1,20	76
VII	1,15	1,23	86
VIII	1,20	1,23	73
X	1,24	1,30	82
XIII	1,14	1,20	79
XXIII	1,16	1,26	82
XXIV	1,09	1,26	82
Z	1,19	1,24	86
PF201	1,19	1,23	76

Tabla 4: Densidad de imagen (densidad óptica a una energía de 0,25 y 0,45 mJ/punto) en función del patrón de sustitución del revelador de color

Revelador de color	Posición relativa de los grupos de sulfonamida y urea	D.O. (0,25 mJ/punto)	D.O. (0,45 mJ/punto)
II	1,2	1,20	1,24
XIV	1,3*	1,05	1,16
XVII	1,4*	0,55	1,20
III	1,2	1,13	1,24
XV	1,3*	1,00	1,17
XVIII	1,4*	0,84	1,19
IV	1,2	1,19	1,20
XVI	1,3*	0,93	1,16
XIX	1,4*	0,57	1,19
*: Ejemplos comparativos			

Tabla 5: Resistencia de la imagen de impresión del revelador de color

Revelador de color	Cinta adhesiva Tesa*				Lámina de plastificante*	
	24 h		7 días		16 h	
	#57315	#04204	#57315	#04204	T.A.	40 °C
I	83	47	16	14	98	88
II	74	43	34	16	99	77
III	71	49	37	19	97	83
IV	71	42	32	14	98	89
V	67	38	18	11	97	68
VII	70	40	33	15	98	84
VIII	71	46	23	15	88	67
X	75	44	25	20	99	90
XIII	74	37	33	16	100	93
XXIII	92	90	74	65	94	92
XXIV	91	89	68	61	100	95
Z	60	35	12	13	83	17
PF201	73	46	32	16	97	78

* Porcentaje de densidad de imagen restante según la Ec. 1

5 A partir de los ejemplos anteriores, puede verse que el material de grabación termosensible de la presente invención presenta particularmente las siguientes características ventajosas:

10 (1) La imagen grabada de los materiales de grabación termosensibles basados en los reveladores de color de la presente invención tiene densidades de impresión (densidades ópticas) comparables a las de las muestras de referencia de la técnica anterior (Tabla 3).

15 (2) Los materiales de grabación sensibles al calor basados en reveladores de color con el patrón de sustitución descrito (posición 1,2 (posición orto) de los grupos funcionales relevantes) tienen densidades de impresión significativamente mayores que los materiales de grabación basados en reveladores de color con patrones de sustitución alternativos (posición 1,3 y 1,4 de los grupos funcionales relevantes). Comp. II con XIV y XVII, III con XV y XVIII y IV con XVI y XIX (Tabla 4).

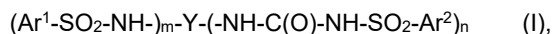
20 (3) La temperatura a la que se produce un engrosamiento visualmente perceptible de los materiales de grabación según la invención (punto de partida estático) cumple los requisitos de los materiales de grabación termosensibles comercializables (Tabla 3).

(4) Después de la exposición a agentes hidrofóbicos (adhesivos, plastificantes), la permanencia de la imagen es mejor o comparable al rendimiento correspondiente de los agentes de revelado de color no fenólicos conocidos de la técnica anterior (Tabla 5).

25 (5) Con los reveladores de color según la invención, se puede obtener un material de grabación termosensible de alta calidad en aspectos importantes relacionados con la aplicación. Ningún otro material de grabación basado en reveladores de color conocidos tiene un perfil de rendimiento comparativamente equilibrado en todas las propiedades probadas.

REIVINDICACIONES

1. 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, en donde el al menos un revelador de color es el compuesto de la fórmula (I),



, en donde Ar^1 es un radical aromático no sustituido o sustituido, Ar^2 es un radical fenilo no sustituido o sustituido, Y es al menos un grupo benceno o naftaleno (m+n) sustituido e Y está sustituido de tal manera que al menos un grupo $Ar^2-SO_2-NH-C(O)-NH$ está en la posición orto a al menos un grupo Ar^1-SO_2-NH .

2. Material de grabación termosensible de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $m = 1$ y $n \geq 1$.

3. Material de grabación termosensible de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde n es 1 o 2.

4. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde Ar^1 es un radical fenilo no sustituido o sustituido, un radical 2-naftilo no sustituido o sustituido.

5. Material de grabación termosensible de acuerdo con la reivindicación 4, en donde Ar^1 es un radical fenilo no sustituido o un radical fenilo monosustituido.

6. Material de grabación termosensible de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el radical fenilo monosustituido está sustituido con un radical alquilo C_1-C_5 , alquenilo, alquinilo, bencilo, RO, halógeno, formilo, ROC, RO_2C , CN, NO_2 , $R-SO_2O$, $RO-SO_2$, $R-NH-SO_2$, $R-SO_2NH$, $R-NH-CO-NH$, $R-SO_2-NH-CO-NH$, $R-NH-CO-NH-SO_2$ o $R-CO-NH$, en donde R es un radical alquilo C_1-C_5 , alquenilo, alquinilo, fenilo, tolilo o bencilo, preferentemente un radical fenilo o p-tolilo.

7. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde Ar^2 es un radical fenilo no sustituido o monosustituido, en especial un radical fenilo sustituido con un radical alquilo C_1-C_4 , con preferencia especial, sustituido con un radical metilo.

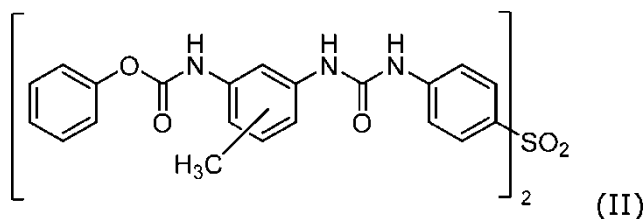
8. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde Ar^1 es un radical fenilo no sustituido o un radical fenilo monosustituido, Ar^2 es un radical fenilo no sustituido o un radical fenilo monosustituido e Y es un grupo bencilo sustituido (m+n) veces.

9. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el al menos un formador de color es un colorante del tipo trifenilmetano, del tipo fluorano, del tipo azafalida y/o del tipo fluoreno, preferentemente del tipo fluorano.

10. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde, además del compuesto de la fórmula (I), están presentes uno o más reveladores de color no fenólicos adicionales.

11. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el compuesto de la fórmula (I) está presente en una cantidad del 3 al 35 % en peso, preferentemente del 10 al 25 % en peso, en base al contenido total de sólidos de la capa termosensible.

12. Material de grabación termosensible de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la capa formadora de color termosensible contiene un compuesto de urea-uretano de la fórmula general (II)



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 del 20 al 75 % en peso, con preferencia, del 30 al 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 400 m/min, con preferencia, de al menos 1000 m/min, con muy particular preferencia, de al menos 1500 m/min.

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