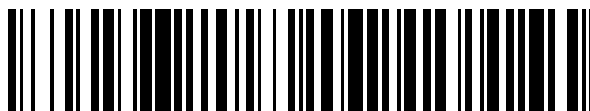


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 123**

51 Int. Cl.:

B41M 5/333

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012 PCT/IB2012/057371**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12858931 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2794558**

54 Título: **Composición de recubrimiento termosensible**

30 Prioridad:

20.12.2011 US 201161577691 P
20.12.2011 EP 11194556

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

O'NEIL, ROBERT MONTGOMERY y
HOOK, LUKASZ

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 635 123 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

Composición de recubrimiento termosensible

La presente invención se refiere a un método de reducción de la sensibilidad estática de una composición de recubrimiento termosensible que comprende un compuesto formador de color y un desarrollador de color en el que N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfoniloxi-fenil)urea que tiene un patrón de rayos X de polvo que tiene ángulos de Bragg ($2\theta/\text{CuK}\alpha$) de 10,3, 11,1, 13,0, 13,3, 15,6, 17,1, 18,4, 19,6, 20,0, 20,8, 21,3, 23,1, 25,0, 25,5, 26,4, 26,8, 27,5, 29,1, 32,8 se usa como desarrollador de color.

Los ejemplos 1 y 3 del documento WO 03/101943 describen la fabricación de una forma polimórfica de N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea. Aunque se describe el uso general en composiciones de recubrimiento termosensibles, no se dan datos específicos. El documento WO 00/035679 describe la fabricación de N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea en general así como su uso en composiciones de recubrimiento termosensibles con estabilidad aumentada y al mismo tiempo una blancura de fondo mejorada del papel antes y después del envejecimiento. Sin embargo, todavía existe la necesidad de un papel térmico que tenga una sensibilidad estática baja y una sensibilidad dinámica alta para poder imprimir a alta velocidad y producir una buena resolución de imagen.

El documento GB 2.441.020 A describe una composición de recubrimiento termosensible que comprende un formador de color, 1,5-diisopropilnaftaleno como sensibilizador y un desarrollador de color, en el que el desarrollador de color se selecciona del grupo que consiste, entre otros, en N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea. El motivo para elegir esta composición fue evitar el uso de bis-fenol A como desarrollador de color y obtener estabilidades de fondo e imagen elevada mejoradas así como al mismo tiempo sensibilidades estáticas bajas y dinámicas altas en comparación con composiciones de recubrimiento termosensibles dadas a conocer en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público 03-087289.

Generalmente, cuanto menor es la sensibilidad estática, mayor será la temperatura que puede elegirse para formar una imagen. Habitualmente, con sensibilidad estática baja pueden lograrse imágenes más nítidas. Por otro lado, cuanto más sensible es el recubrimiento térmico de un papel, más rápido podrá imprimirse, porque se necesita menos energía térmica en el cabezal de impresión de la impresora. Puesto que una de las aplicaciones primarias de la impresión térmica directa es generar códigos de barras, es importante seleccionar un papel con una sensibilidad óptica para generar imágenes oscuras con una alta resolución. De lo contrario, si los códigos de barras están borrosos o impresos irregularmente, no se podrán escanear. Naturalmente, cuando la sensibilidad estática se reduce, se aplica una temperatura mayor para formar imágenes, lo que conduce a una disminución de la sensibilidad dinámica y viceversa. Por tanto, se necesita un método que reduzca la sensibilidad estática al tiempo que no deteriore al menos la sensibilidad dinámica al mismo tiempo.

Por tanto, la presente invención se refiere a un método de reducción de la sensibilidad estática de una composición de recubrimiento termosensible que comprende un compuesto formador de color, un desarrollador de color y un sensibilizador en el que se usa N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea que tiene un patrón de rayos X de polvo que tiene ángulos de Bragg ($2\theta/\text{CuK}\alpha$) de 10,3, 11,1, 13,0, 13,3, 15,6, 17,1, 18,1, 18,4, 19,6, 20,0, 20,8, 21,3, 23,1, 25,0, 25,5, 26,4, 26,8, 27,5, 29,1, 32,8 como desarrollador de color.

Además, la invención se refiere al método anterior, en el que la reducción se expresa como un aumento de temperatura en al menos 2°C a un nivel de densidad óptica de 0,2.

Los materiales de grabación termosensibles producidos según el método de la invención presentan una sensibilidad estática reducida que puede evidenciarse, por ejemplo, mediante un aumento de al menos 2°C en la temperatura requerida para el inicio de la coloración. En general, una densidad óptica de 0,2 se considera el inicio de la coloración y una densidad óptica de aproximadamente 1,1 es normalmente una imagen negra completa para el ojo humano.

Los compuestos pueden obtenerse habitualmente tratando N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea obtenida según el ejemplo 4 del documento WO 00/35679 con un disolvente durante un periodo en el intervalo de 1 a 100 horas a una temperatura en el intervalo de 0 a 150°C, aislando después N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea tal como se describe en detalle en los ejemplos 1 y 3 del documento WO 03/101943.

El disolvente de elección puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados, hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, hidrocarburos clorados, dialquilacilamidas, ésteres alifáticos, cetonas alifáticas, cetonas alicíclicas, éteres alifáticos, éteres cíclicos, alquilnitrilos o mezclas de los mismos. Los más preferidos son tolueno, xilenos, éter de petróleo, ciclohexano, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, dietil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano, acetona, butanona,

ciclohexanona, nitrometano, acetonitrilo, propionitrilo, nitrometano, dimetil éter de etilenglicol, cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono, clorobenceno, diclorobenceno, dioxano o mezclas de los mismos.

En una realización preferida, se elige tolueno como disolvente para la producción de N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea que tiene un patrón de rayos X de polvo que tiene ángulos de Bragg ($2\theta/\text{CuK}\alpha$) de 10,3, 11,1, 13,0, 13,3, 15,6, 17,1, 18,1, 18,4, 19,6, 20,0, 20,8, 21,3, 23,1, 25,0, 25,5, 26,4, 26,8, 27,5, 29,1, 32,8.

Los métodos para la producción de composiciones de recubrimiento termosensibles se conocen bien en la técnica según métodos convencionales. Por ejemplo, al menos un compuesto formador de color y al menos un desarrollador de color, y opcionalmente al menos un sensibilizador, se pulverizan por separado en agua o un medio de dispersión adecuado tal como poli(alcohol vinílico) acuoso por medio de un molino tal como un molino de bolas, un triturador, un molino de arena o un pulverizador similar para formar una dispersión acuosa u otra con un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 0,2 a 2,0 μm .

Las dispersiones de partículas finas así obtenidas se combinan y luego se mezclan con cantidades convencionales de aglutinante, pigmento, lubricante y, si se desea, un estabilizador y/o uno o más auxiliares, y la mezcla resultante se agita para obtener una composición de capa de grabación termosensible. La composición de recubrimiento se aplica a un soporte y se seca el recubrimiento resultante. El sistema de la invención puede emplearse para otras aplicaciones de uso final que usan materiales formadores de color, por ejemplo, un material indicador de temperatura.

El soporte puede ser una variedad de soportes adecuados usados en este campo, y los ejemplos de los mismos incluyen papel, papel sin madera producido a partir de pasta blanqueada sin cloro, papel de base que contiene películas de plástico de papel de desecho, y papel sintético.

Normalmente, la cantidad del formador de color (o mezcla de formadores de color) se elige en el intervalo de desde el 5 hasta el 15% en peso, basándose en el peso seco de la composición de recubrimiento termosensible.

Normalmente, la cantidad del desarrollador de color (o mezcla de desarrolladores de color) se elige en el intervalo de desde el 10 hasta 50% en peso, basándose en el peso seco de la composición de recubrimiento termosensible.

Normalmente, la cantidad del sensibilizador (o mezcla de sensibilizadores) se elige en el intervalo de desde el 10 hasta el 50% en peso, basándose en el peso seco de la composición de recubrimiento termosensible.

Normalmente, la cantidad del estabilizador se elige en el intervalo de desde el 5 hasta el 20% en peso, basándose en el peso seco de la composición de recubrimiento termosensible.

Los compuestos formadores de color son, por ejemplo, trifenilmetanos, lactonas, benzoxazinas, espiropiranos o preferiblemente fluoranos.

Los formadores de color preferidos incluyen pero no se limitan a: 3-dietilamino-6-metilfluorano, 3-dimetilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-trifluorometilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(4-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(4-n-octilanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(4-n-octilanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(n-octilanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(dibencilamino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(dibencilamino) fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-metil fluorano, 3-dietilamino-7-t-butil fluorano, 3-dietilamino-7-carboxietil fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(4-metilanilino) fluorano, 3-dietilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-7-metil fluorano, 3-dietilamino-7-clorofluorano, 3-dietilamino-7-(3-trifluorometilanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dietilamino-7-(2-fluoroanilino) fluorano, 3-dietilamino-benzo[a] fluorano, 3-dietilaminobenzo[c] fluorano, 3-dibutilamino-7-dibencilaminofluorano, 3-dibutilamino-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-cloroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(2-fluoroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(3-trifluorometilanilino) fluorano, 3-dibutilamino-6-etoxietil-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-cloro-anilino fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-(4-metilanilino) fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-fluoroanilino) fluorano, 3-dibutilamino-7-(N-metil-N-formilamino) fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-(2-cloroanilino) fluorano, 3-dipentilamino-7-(3-trifluorometilanilino) fluorano, 3-dipentilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-7-(4-cloroanilino) fluorano, 3-pirrolidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-piperidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-p-toluidino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-butil-N-isoamilamino)-6-metil-7-

anilino fluorano, 3-(N-isopropil-N-3-pentilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-etoxipropilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-ciclohexilamino-6-cloro fluorano, 2-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-metoxi-6-p-(p-dimetilaminofenil)-aminoanilino fluorano, 2-cloro-3-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-dietilamino-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-fenil-6-metil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 2-bencil-6-p-(p-fenilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-metil-6-p-(p-dimetilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-p-(p-dietilaminofenil)aminoanilino fluorano, 3-dietilamino-6-p-(p-dibutilaminofenil)-aminoanilino fluorano, 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino]fluorano, 3-[(4-dimetilaminofenil)amino]-5,7-dimetilfluorano, 3,6,6'-tris(dimetilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,6,6'-tris(dietilamino)espiro[fluoreno-9,3'-ftalida], 3,3-bis(p-dimetilamino-fenil)-6-dimetilaminoftalida, 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida, 3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil]-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[2-(p-dimetilaminofenil)-2-(p-metoxifenil)etenil]-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3,3-bis[1,1-bis(4-pirrolidinofenil)etileno-2-il]-4,5,6,7-tetrabromoftalida, 3,3-bis-[1-(4-metoxifenil)-1-(4-pirridinofenil)etileno-2-il]-4,5,6,7-tetracloroftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3-(ciclohexiletilamino-2-metoxifenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3,3-bis(1-etil-2-metilindol-3-il)ftalida, 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida, mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina, 4,4'-[1-metiletilideno]-bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolinodil)bis[N,N-dietilbencenamina], bis(N-metildifenilamina)-4-il-(N-butilcarbazon)-3-il-metano, 3-dietilamino-6,8-dimetilfluorano, 3-dietilamino-7,8-benzofluorano, éster etílico de ácido 3-dietilaminofluoran-7-carboxílico, 3-[N-(4-metilfenil)-N-etilamino]-7-metilfluorano, y mezclas de los mismos.

20 Todos los compuestos formadores de color anteriores pueden usarse individualmente o como mezcla con otros compuestos formadores de color; o también pueden usarse junto con compuestos formadores de color negro adicionales.

25 Son muy preferidos 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilanilino)fluorano, 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilanilino)fluorano, 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-metil-N-ciclohexilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano, 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino)fluorano, 3-N-etil-p-toluidino-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano, 3-N-etil-N-etoxipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano, 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino]fluorano, 3-(4-dietilamino-2-etoxifenil)-3-(1-octil-2-metilindol-3-il)-4-azaftalida, 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida y mezclas de los mismos.

También es posible usar disoluciones sólidas que comprenden al menos dos compuestos formadores de color.

35 Una disolución sólida monofásica (o de fase única o huésped-anfitrión) posee una red cristalina que es idéntica a la red cristalina de uno de sus componentes. Un componente está incrustado como "huésped" en la red cristalina del otro componente, que actúa como "anfitrión". El patrón de difracción de rayos X de una disolución sólida monofásica es sustancialmente idéntico al de uno de los componentes, denominado "anfitrión". Dentro de determinados límites, diferentes proporciones de los componentes producen resultados casi idénticos.

40 En la bibliografía, las definiciones de los diversos autores, tales como, G.H.Van't Hoff, A.I.Kitaigorodsky y A.Whitacker para disoluciones sólidas y cristales mixtos son a menudo contradictorias, (consultar, por ejemplo "Analytical Chemistry of Synthetic Dyes", capítulo 10/página 269, editor K.Venkataraman, J.Wiley, Nueva York, 1977).

El término "disolución sólida monofásica" o "disolución sólida multifásica" o "cristal mixto", tal como se define en el presente documento, por tanto, debe tomarse a partir de las siguientes definiciones, que se han adaptado al estado mejorado actual de conocimiento de tales sistemas:

45 Una disolución sólida monofásica (o de fase única o huésped-anfitrión) posee una red cristalina que es idéntica a la red cristalina de uno de sus componentes. Un componente está incrustado como "huésped" en la red cristalina del otro componente, que actúa como "anfitrión". El patrón de difracción de rayos X de una disolución sólida monofásica es sustancialmente idéntico al de uno de los componentes, denominado "anfitrión". Dentro de determinados límites, diferentes proporciones de los componentes producen resultados casi idénticos.

50 Una disolución sólida multifásica no posea una red cristalina precisa y uniforme. Difiere de una mezcla física de sus componentes en que la red cristalina de al menos uno de sus componentes está alterada parcial o completamente. En comparación con una mezcla física de los componentes, que da un diagrama de difracción de rayos X que es aditivo a los diagramas observados para los componentes individuales. Las señales en el diagrama de difracción de rayos X de una disolución sólida multifásica están ampliadas, desplazadas o alteradas en intensidad. En general, diferentes proporciones de los componentes producen resultados diferentes.

Una disolución sólida de cristal mixto (o tipo de compuesto sólido) posee una composición precisa y una red cristalina uniforme, que es diferente de las redes cristalinas de todos sus componentes. Si diferentes proporciones de los componentes conducen, dentro de determinados límites, al mismo resultado, entonces está presente una disolución sólida en la que el cristal mixto actúa como anfitrión.

5 Para evitar dudas, también puede señalarse que, entre otros, también puede haber estructuras amorfas y agregados mixtos que consisten en diferentes partículas de tipo físico diferente, tales como, por ejemplo, un agregado de diferentes componentes cada uno en la modificación de cristal puro. Tales estructuras amorfas y agregados mixtos no pueden equipararse ni con disoluciones sólidas ni cristales mixtos, y poseen propiedades fundamentales diferentes.

10 Tal como se detalla anteriormente en el presente documento, las disoluciones sólidas monofásicas comprenden una pluralidad de compuestos de color. Materiales formadores de color adecuados que pueden incluirse en las disoluciones sólidas son los proporcionados anteriormente.

De particular interés son las siguientes disoluciones sólidas monofásicas: 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dibutilamino-7-dibencilamino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dibutilamino-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-7-anilino fluorano; 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-2-pentil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-isopropil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-ciclohexilmetil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-2-butil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-ciclohexil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-(3-metilnilino) fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-(2,4-dimetilnilino) fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dipentilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-metil-N-propilamino)-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-cloro-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dibutilamino-7-(2-cloroanilino) fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-etil-p-toluidino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-tetrahidrofurfurilamino)-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-(N-etil-N-isobutilamino)-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-etil-N-etoxipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 2,4-dimetil-6-[(4-dimetilamino)anilino] fluorano; 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dietilamino-6-metil-7-(3-tolil)aminofluorano y 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina; 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano y 4,4'-[1-metiletilideno]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazoline-diil)]bis[N,N-dietilbencenamina].

En las disoluciones sólidas monofásicas anteriores, el primer compuesto está en una razón molar del 75 al 99,9% en moles, el segundo compuesto está en una razón del 25 al 0,1 % en moles.

40 Los ejemplos de disoluciones sólidas monofásicas que comprenden dos componentes A y B en las razones declaradas son: 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (99,9%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (0,1%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (99%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (1%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-2-pentil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-2-pentil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-isopropil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-isopropil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-ciclohexilmetil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-ciclohexilmetil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-dipropilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%) y 3-N-2-butil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%) y 3-N-2-butil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (85%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (15%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (95%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (5%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-ciclohexil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%), 3-N-

- 5 isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%), 3-N-isoamil-N-etilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%), 3-N-propil-N-metilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (10%), 3-dietilamino-6-metil-7-(3-tolil)amino fluorano (90%); 3-dietilamino-6-metil-7-anilino fluorano (20%), 3-dietilamino-6-metil-7-(3-tolil)amino fluorano (80%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 3,3-bis(1-octil-2-metilindol-3-il)ftalida(20%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), mezcla de 2-fenil-4-(4-dietilamino-fenil)-4-(4-metoxifenil)-6-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina y 2-fenil-4-(4-dietilaminofenil)-4-(4-metoxifenil)-8-metil-7-dimetilamino-3,1-benzoxazina (20%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (90%), 4,4'-[1-metiletilideno]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolidiil)]bis[N,N-dietilbencenamina] (10%); 3-dibutilamino-6-metil-7-anilino fluorano (80%), 4,4'-[1-metiletilideno]bis(4,1-fenilenoxi-4,2-quinazolidiil)]-bis[N,N-dietilbencenamina] (20%).

Las disoluciones sólidas monofásicas pueden usarse individualmente o como mezcla con otros compuestos formadores de color tales como trifenilmetanos, lactonas, fluoranos, benzoxazinas y espiropiranos; o también pueden usarse junto con compuestos formadores de color negro adicionales. Ejemplos de tales otros compuestos formadores de color se proporcionan anteriormente en el presente documento.

- 20 Las disoluciones sólidas monofásicas pueden prepararse mediante una variedad de métodos. Un método de este tipo es el método de recristalización en el que una mezcla física de los componentes deseados se disuelve, con o sin calentar, en un disolvente adecuado o mezcla de disolvente. Los disolventes adecuados incluyen pero no se limitan a tolueno, benceno, xileno, diclorobenceno, clorobenceno, 1,2-dicloroetano, metanol, etanol, iso-propanol, n-butanol, acetonitrilo, dimetilformamida o mezclas de estos disolventes con cada uno y con agua. La disolución sólida monofásica se aísla entonces mediante cristalización a partir del disolvente o mezcla de disolvente. Esto puede conseguirse mediante enfriamiento, reposo, adición de un disolvente adicional para promover la cristalización o concentración mediante medios convencionales tales como destilación, destilación con vapor y destilación a vacío. Cuando la disolución sólida monofásica se aísla concentrándola, puede ser ventajoso hacerlo en presencia de una pequeña cantidad de base, para mejorar el aspecto visual del producto aislado.
- 25 Alternativamente, pueden prepararse disoluciones sólidas monofásicas a partir de mezclas de los materiales de partida adecuados. La técnica puede usarse para producir mezclas de dos o más fluoranos o ftalidas. Por ejemplo, se producen mezclas de dos fluoranos reemplazando un único material de partida con dos materiales análogos hasta la misma concentración molar total en la reacción. En el caso de fluoranos, estos materiales de partida son derivados de aminofenoles, anhídridos ftálicos, cetoácidos y difenilaminas.
- 30 Además, la composición de recubrimiento termosensible puede contener un desarrollador previamente conocido, a menos que el rendimiento de formación de color del material termosensible resultante esté perturbado por el mismo. Tales desarrolladores se ejemplifica por pero no se limitan a; 4,4'-isopropilidenbisfenol, 4,4'-sec-butilidenbisfenol, 4,4'-ciclohexilidenbisfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-4-metilpentano, 2,2-dimetil-3,3-di(4-hidroxifenil)butano, 2,2'-dihidroxidifenilo, 1-fenil-1,1-bis(4-hidroxifenil)butano, 4-fenil-2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 1-fenil-2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4'-hidroxi-3'-metilfenil)-4-metilpentano, 2,2-bis(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)-4-metilpentano, 4,4'-sec-butilideno-bis(2-metilfenol), 4,4'-isopropilideno-bis(2-terc-butilfenol), 2,2-bis(4'-hidroxi-3'-isopropilfenil)-4-metilpentano, alil-4,4-bis(4'-hidroxifenil)pentanoato, propargil-4,4-bis(4'-hidroxifenil)pentanoato, n-propil-4,4-bis(4'-hidroxifenil)pentanoato, 2,4-bis(fenilsulfonil)fenol, 2-(4-metilsulfonil)-4-(fenilsulfonil)fenol, 2-(fenilsulfonil)-4-(4-metilsulfonil)fenol, 2,4-bis(4-metilfenilsulfonil)fenol, pentametileno-bis(4-hidroxibenzoato), 2,2-dimetil-3,3-di(4-hidroxifenil)pentano, 2,2-di(4-hidroxifenil)hexano, 4,4'-dihidroxidifenil tioéter, 1,7-di(4-hidroxifeniltio)-3,5-dioxaheptano, 2,2'-bis(4-hidroxifeniltio)diéter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenil tioéter; bencil-4-hidroxibenzoato, etil-4-hidroxibenzoato, propil-4-hidroxibenzoato, isopropil-4-hidroxibenzoato, butil-4-hidroxibenzoato, isobutil-4-hidroxibenzoato, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 2,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4-hidroxi-4'-metildifenilsulfona, 4-hidroxi-4'-isopropoxidifenilsulfona, 4-hidroxi-4'-butoxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dialildifenilsulfona, 3,4-dihidroxi-4'-metildifenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetrabromodifenilsulfona, 4,4'-bis(p-toluenosulfonil)amino-carbonilamino)difenilmetano, N-p-toluenosulfonil-N'-fenilurea, 4-hidroxifalato de dimetilo, 4-hidroxifalato de diciclohexilo, 4-hidroxifalato de difenilo, 4-[2-(4-metoxifeniloxi)etiloxi]salicilato, ácido 3,5-di-terc-butilsalicílico, ácido 3-bencilsalicílico, ácido 3-(α -metilbencil)salicílico, ácido 3-fenil-5-(α,α -dimetilbencil)salicílico, ácido 3,5-di- α -metilbencilsalicílico; sales metálicas de ácido salicílico, ácido 2-bencilsulfonilbenzoico, ácido 3-ciclohexil-4-hidroxibenzoico, benzoato de zinc, 4-nitrobenzoato de zinc, ácido 4-(4'-fenoxibutoxi)ftálico, ácido 4-(2'-fenoxietoxi)ftálico, ácido 4-(3'-fenilpropiloxi)ftálico, ácido mono(2-hidroxietil)-5-nitro-isoftálico, ácido 5-bencilisocarbonilisoftálico, ácido 5-(1'-feniletanesulfonil)isoftálico, bis(1,2-dihidro-1,5-dimetil-2-fenil-3H-pirazol-3-ona-O)bis(tiocianato-N)zinc, dihidrato de zinc bis[4-n-octiloxycarbonilamino]salicilato], derivado de éster 4-hidroxibenzoato (producido por Asahi Denka Kogyo con el nombre comercial ADEKA ARKLS K-5®) y mezclas de los mismos.

Ejemplos representativos de sensibilizador son estearamida, metilol estearamida, metilen bis-estearamida, etilen bis-estearamida, ceras de amida, p-bencilbifenilo, m-terfenilo, 2-benciloxinaftaleno, 4-metoxibifenilo, oxalato de dibencilo, di(4-metilbencil)oxalato, di(4-clorobencil)oxalato, dimetilftalato, dibenciltereftalato, dibencilisofthalato, 1,2-difenoxietano, 1,2-bis(4-metilfenoxi)etano, 1,2-bis(3-metilfenoxi)etano, 4,4'-dimetilbifenilo, fenil-1-hidroxi-2-naftoato, 4-metilfenilbifenil éter, 1,2-bis(3,4-dimetilfenil)etano, 2,3,5,6-4'-metildifenilmetano, 1,4-dietoxinaftaleno, 1,4-diacetoxibenceno, 1,4-dipropionoxibenceno, o-xilileno-bis(fenil éter), 4-(m-metilfenoximetil)bifenilo, p-hidroxiacetanilida, p-hidroxiutiranilida, p-hidroxiinonanilida, p-hidroxi lauranilida, p-hidroxi octadecananilida, N-fenil-fenilsulfonamida, compuesto de acetil bifenilo (por ejemplo tal como se describe en el documento JP2003 063149A2) y 2-fenoxietil-N-fenilcarbamato.

- 10 Estabilizadores representativos para su uso en el método de la invención se seleccionan del grupo que consiste en 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-terc-butilfenol), 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tio-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)sulfona, bis(3,5-dibromo-4-hidroxi-fenil)sulfona, 4,4'-sulfonil-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenil)fosfato y sales de metales alcalinos, amonio y sales metálicas polivalentes de los mismos, 4-benciloxi-4'-(2-metilglicidiloxi)difenilsulfona, 4,4'-diglicidiloxidifenilsulfona, 1,4-diglicidiloxibenceno, 4-[α -(hidroximetil)benciloxi]-4-hidroxidifenilsulfona, sales metálicas de ácido p-nitrobenzoico, sales metálicas de éster monobencílico de ácido ftálico, sales metálicas de ácido cinnámico y mezclas de los mismos.

- 20 Estabilizadores preferidos son 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tio-bis(2-terc-butil-5-metilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-ciclohexilfenil)butano, 4-benciloxi-4'-(2-metilglicidiloxi)difenilsulfona y mezclas de los mismos.

- 25 Aglutinantes representativos para su uso en la capa de grabación termosensible incluyen poli(alcohol vinílico) (total o parcialmente hidrolizado), poli(alcohol vinílico) modificado con carboxilo, poli(alcohol vinílico) modificado con acetoacetilo, poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, poli(alcohol vinílico) modificado con silicio, poli(alcohol vinílico) modificado con ácido sulfónico, almidón oxidado, gelatina, caseína, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa y acetilcelulosa, copolímeros de injerto de almidón-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de éter metilvinílico-anhídrido maleico, copolímeros de isopropileno-anhídrido maleico y resinas similares solubles en agua, látex de estireno-butadieno, látex acrílico, látex de uretano y resinas similares dispersables en agua y mezclas de los mismos. La cantidad del aglutinante que va a usarse es de aproximadamente el 5 al 40% en peso, preferiblemente aproximadamente del 7 al 30% en peso, basándose en la capa de grabación termosensible.

- 35 Pigmentos representativos para su uso en la capa de grabación termosensible incluyen carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado, caolín, caolín calcinado, hidróxido de aluminio, talco, dióxido de titanio, óxido de zinc, sílice amorfa, sulfato de bario, resina de poliestireno, resina de urea-formaldehído, pigmento de plástico hueco y mezclas de los mismos. La cantidad de pigmento que va a usarse es de aproximadamente el 5 al 75% en peso, preferiblemente aproximadamente del 10 al 60% en peso basándose en la capa de grabación termosensible.

- 40 Lubricantes representativos para su uso en la capa de grabación termosensible incluyen estearamida, metilen bis-estearamida, cera de polietileno, cera de carnauba, cera de parafina, estearato de zinc, estearato de calcio y mezclas de los mismos. La cantidad de lubricantes que va a usarse está habitualmente en el intervalo de desde el 2 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 3 hasta el 7% en peso, basándose en la composición de recubrimiento termosensible.

- 45 Los ejemplos de diversos auxiliares que pueden añadirse a la composición de recubrimiento de capa termosensible, si así se desea, incluyen tensioactivos tales como dioctilsulfosuccinato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, lauril sulfato de sodio y sales metálicas de ácido graso; insolubilizantes tales como glioxal, resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas de poliamida, resinas de poliamidaamina-epiclorhidrina, dihidrazida de ácido adípico, ácido bórico, bórax, carbonato de amonio-zirconio y carbonato de potasio-circonio; agentes antiespumantes, agentes blanqueantes fluorescentes, tintes y/o pigmentos fluorescentes, tintes de tinción y absorbentes de UV. La cantidad de auxiliares que va a usarse se elige habitualmente dentro del intervalo de desde el 0,1 hasta el 5% en peso, basándose en la composición de recubrimiento termosensible.

- 50 Los absorbentes de ultravioleta pueden emplear en o bien la capa de coloración termosensible o bien en una capa protectora, y si se desea, pueden usarse en forma microencapsulada en la capa protectora.

Los ejemplos representativos de absorbentes de ultravioleta que pueden usarse en la invención incluyen salicilato de fenilo, salicilato de p-terc-butilfenilo, salicilato de p-octilfenilo y absorbentes de ultravioleta de tipo ácido salicílico similares:

- 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octiloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona y absorbentes de ultravioleta de tipo benzofenona similares; 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, etil-2-ciano-3,3-difenilacrilato y absorbentes de ultravioleta de tipo cianoacrilato similares; bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butilmalonato y absorbentes de ultravioleta de tipo amina impedida similares;
- 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-terc-butilfenil)-5-terc-butilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-terc-amilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-tertamilfenil)-5-terc-amilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-terc-amilfenil)-5-metoxibenzotriazol, 2-[2'-hidroxi-3'-(3'',4'',5'',6''-tetrahidrophthalimido-metil)-5'-metilfenil]benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-terc-octilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-sec-butil-5'-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-terc-amil-5'-fenoxifenil)-5-metilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-n-dodecilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-sec-octiloxifenil)-5-fenilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-terc-amil-5'-fenilfenil)-5-metoxibenzotriazol, 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol y absorbentes de ultravioleta de benzotriazol similares;
- 2-(2'-hidroxi-3'-dodecil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-undecil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-tridecil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-tetradecil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-pentadecil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-hexadecil-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(2''-etilhexil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(2''-etilheptil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(2''-etiloctil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(2''-propiloctil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(2''-propilheptil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(2''-propilhexil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(1''-etilheptil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(1''-etiloctil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(1''-propiloctil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(1''-propilheptil)oxifenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-4'-(1''-propilhexil) oxifenil]benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-sec-butil-5'-terc-butilfenil)-5-n-butilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-sec-butil-5'-terc-butilfenil)-5-terc-pentilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-sec-butil-5'-terc-butilfenil)-5-n-pentilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-sec-butil-5'-terc-pentilfenil)-5-terc-butilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-sec-butil-5'-terc-pentilfenil)-5-n-butilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-pentilfenil)-5-sec-butilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-terc-pentilfenil)-5-sec-butilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-sec-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-disec-butilfenil)-5-metoxibenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-sec-butilfenil)-5-terc-butilbenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3,5'-di-sec-butilfenil)-5-n-butilbenzotriazol, propionato de octil-5-terc-butil-3-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxibenceno, condensado de propionato de metil-3-[terc-butil-5-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenil] y polietilenglicol (peso molecular: aproximadamente 300) y absorbentes de ultravioleta de benzotriazol similares.
- La composición de recubrimiento de capa de grabación termosensible se aplica al soporte en una cantidad de aproximadamente 1 a 10 g/m², preferiblemente aproximadamente de 3 a 7 g/m² en base de peso seco. La composición de recubrimiento de capa de grabación termosensible puede aplicarse al soporte mediante un dispositivo de recubrimiento conocido tal como una barra de recubrimiento, un recubridor de rodillos, un recubridor por cuchillas de aire, un recubridor de cuchillas, un recubridor por grabado, un recubridor de troquel o un recubridor de cortinas.
- Si se desea, también puede proporcionarse una capa de pintura intermedia entre el soporte y la capa de grabación termosensible para mejorar la sensibilidad y eficacia térmicas durante la grabación. La capa de pintura intermedia está formada recubriendo el soporte con una composición de recubrimiento de capa de pintura intermedia que comprende como componentes principales partículas orgánicas huecas y/o un pigmento absorbente de aceite y un aglutinante y después secar el recubrimiento.
- Los ejemplos representativos de pigmentos absorbentes de aceite incluyen arcilla, arcilla calcinada, sílice amorfa, carbonato de calcio precipitado y talco. El diámetro de pigmento promedio puede estar en el intervalo de 0,01 a 5 μ m, preferiblemente desde 0,02 hasta 3 μ m.
- Los ejemplos representativos de partículas orgánicas huecas incluyen partículas que tienen una envoltura hecha de una resina acrílica, resina a base de estireno y resina a base de cloruro de vinilideno y que tienen que tienen una razón de huecos de aproximadamente el 50 al 99 %. El diámetro externo de la partícula orgánica hueca puede estar en el intervalo de 0,5 a 10 μ m, preferiblemente desde 1 hasta 5 μ m.
- Las partículas orgánicas huecas pueden ser partículas huecas expansibles. Un ejemplo típico de tales partículas huecas expansibles son microcápsulas que tienen un diámetro promedio de 0,1 a 5 μ m que comprenden una envoltura de resina de cloruro de vinilideno y gas butano como material de relleno. Cuando un soporte recubierto con una capa de pintura intermedia que comprende tales partículas huecas expansibles se somete a tratamiento térmico, las microcápsulas se expanden hasta un diámetro de partícula promedio de 1 a 30 μ m.

Cuando el pigmento absorbente de aceite se usa en combinación con las partículas orgánicas huecas, la cantidad combinada de los dos componentes es preferiblemente de aproximadamente el 40 al 90% en peso, particularmente de aproximadamente el 50 al 80% en peso basándose en la capa de pintura intermedia.

5 El aglutinante usado en la capa de pintura intermedia se selecciona habitualmente de los aglutinantes que van a usarse en la capa de grabación termosensible y ejemplos particularmente preferidos son látex de estireno-butadieno, un copolímero de poli(alcohol vinílico) o copolímero de almidón-acetato de vinilo. La cantidad de aglutinante que va a usarse está habitualmente en el intervalo de aproximadamente el 5 al 30% en peso, particularmente del 10 al 20% en peso, basándose en la capa de pintura intermedia.

10 Como norma, la composición de recubrimiento de capa de grabación de pintura intermedia se aplica al soporte en una cantidad de aproximadamente 2 a 20 g/m², preferiblemente de aproximadamente 4 a 12 g/m² en base de peso seco.

15 Si se desea, puede proporcionarse una capa protectora sobre la capa de grabación termosensible para potenciar la resistencia de la imagen grabada con agua y productos químicos, por ejemplo, aceites, grasas, alcoholes, plastificantes y similares para mejorar la aptitud para funcionar durante la grabación. Generalmente, la capa protectora se forma recubriendo la capa de grabación termosensible con una composición de recubrimiento de capa protectora que comprende como componentes principales un aglutinante que tiene capacidad de formar películas y opcionalmente, a pigmento y/o un insolubilizador y/o un lubricante y después secar la película de recubrimiento resultante.

20 Los ejemplos representativos del aglutinante que va a usarse en la composición de recubrimiento de capa protectora incluyen poli(alcohol vinílico) (total o parcialmente hidrolizado), poli(alcohol vinílico) modificado con carboxilo, poli(alcohol vinílico) modificado con acetoacetilo, poli(alcohol vinílico) modificado con diacetona, poli(alcohol vinílico) modificado con silicio, almidones, gelatina, caseína, goma arábica, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, carboximetilcelulosa y acetilcelulosa, copolímeros de injerto de almidón-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de éter metilvinílico-anhídrido maleico, copolímeros de isopropileno-anhídrido maleico y resinas similares solubles en agua, látex de estireno-butadieno, látex acrílico, látex de uretano y resinas similares dispersables en agua y mezclas de los mismos.

El pigmento, el insolubilizador, el lubricante y, si se requiere, otros auxiliares, pueden seleccionarse de los usados en la composición de recubrimiento de capa de grabación termosensible tal como se describe anteriormente.

30 Habitualmente, la composición de recubrimiento de capa protectora se aplica en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 10 g/m², preferiblemente de aproximadamente 1 a 5 g/m² en base de peso seco y puede aplicarse con un dispositivo de recubrimiento similar al usado para recubrir la capa termosensible.

También es posible proporcionar una capa protectora, una capa adhesiva y una capa magnética en el lado trasero del soporte.

35 Las composiciones de recubrimiento termosensibles sin recubrimiento superior preparadas con el método de la invención presentan excelentes características de impresión cuando se preparan mediante tecnologías convencionales, por ejemplo impresión "offset" de UV y flexográfica. También pueden usarse los procesos de impresión "offset" en seco y tipografías. Las composiciones de recubrimiento termosensibles con recubrimiento superior preparadas con el método de la invención presentan excelentes características de impresión. Otros usos del método de la invención se refieren a la impresión térmica directa convencional (fax, recibos de puntos de venta, billetes, etiquetas, papeles para plóter); composiciones de recubrimiento termosensibles de dos colores y de múltiples colores; y composiciones de recubrimiento termosensibles reversibles.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran los materiales novedosos de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de la dispersión A-1 (comparativo)

45 Se muele una composición que comprende 10 g de N-p-toluenosulfonil-N'-3-(p-toluenosulfonilo)fenilurea sintetizada tal como se describe en el ejemplo 4 del documento WO 00/35679, 0,2 g de un agente dispersante (sal de sodio del producto de condensación del ácido naftalensulfónico con formaldehído, TAMOL® NN 9401 de BASF SE), 6,7 g de una disolución al 10% en peso de poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0) y 8,1 g de agua
50 en un molino de bolas hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión A-1.

Ejemplo 2: Preparación de la dispersión A-2

- 5 Se muele una composición que comprende 10 g de N-p-toluenosulfonil-N'-3-(p-toluenosulfonilo)fenilurea sintetizada tal como se describe en el ejemplo 1 del documento WO 03/101943, 0,2 g de un agente dispersante (sal de sodio del producto de condensación del ácido naftalensulfónico con formaldehído, TAMOL® NN 9401 de BASF SE), 6,7 g de partes) de una disolución al 10% en peso de poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0) y 8,1 g de agua en un molino de bolas hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión A-2.

Ejemplo 3: Preparación de la dispersión B-1

- 10 Se muele una composición que comprende 10 g de 3-dibutilamino-6-metil-7-anilnofluorano, 10 g de una disolución al 20% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0), 0,2 g del tensioactivo 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (Surfynol® 104 de Air Products) y 4,8 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión B-1.

Ejemplo 4: Preparación de la dispersión B-2

- 15 Se muele una composición que comprende 10 g de 3-(N-etil-N-isoamilamino)-6-metil-7-anilnofluorano, 10 g de una disolución al 20% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0), 0,2 g del tensioactivo 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (Surfynol® 104 de Air Products) y 4,8 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión B-2.

20 Ejemplo 5: Preparación de la dispersión B-3

- 25 Se muele una composición que comprende 10 g de 3-(N-etil-N-p-tolilamino)-6-metil-7-anilnofluorano, 10 g de una disolución al 20% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0), 0,2 g del tensioactivo 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol (Surfynol® 104 de Air Products) y 4,8 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión B-3.

Ejemplo 6: Preparación de la dispersión C-1

- 30 Se muele una composición que comprende 10 g de bencil-2-naftil éter, 0,2 g de un agente dispersante (sal de sodio del producto de condensación del ácido naftalensulfónico con formaldehído, TAMOL® NN 9401 de BASF SE), 3,4 g de una disolución al 10% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0) y 11,4 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión C-1.

Ejemplo 7: Preparación de la dispersión C-2

- 35 Se muele una composición que comprende 10 g de 1,2-di(3-metilfenoxi)etano, 0,2 g de un agente dispersante (sal de sodio del producto de condensación del ácido naftalensulfónico con formaldehído, TAMOL® NN 9401 de BASF SE), 3,4 g de una disolución al 10% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0) y 11,4 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión C-2.

Ejemplo 8: Preparación de la dispersión C-3

- 40 Se muele una composición que comprende 10 g de di(4-metilbencil)oxalato, 0,2 g de un agente dispersante (sal de sodio del producto de condensación del ácido naftalensulfónico con formaldehído, TAMOL® NN 9401 de BASF SE), 3,4 g de una disolución al 10% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0) y 11,4 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión C-3.

Ejemplo 9: Preparación de la dispersión D-1

- 45 Se muele una composición que comprende 30 g de carbonato de calcio precipitado (Socal® P3 de Solvay Chemicals, polvo de 0,2 a 0,3 µm de tamaño de partícula), 0,1 g de una disolución acuosa de un agente dispersante (poliacrilato de sodio (DISPEX®N40 de BASF SE), pH 7,5, contenido en sólidos del 45% en peso, contenido activo del 40% en peso, viscosidad a 25°C (Brookfield 20 rpm) 400 mPas, densidad a 20°C: 1,30 g/cm³), y 69,9 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión D-1.

Ejemplo 10: Preparación de la dispersión D-2

Se muele una composición que comprende 30 g de caolín (Ultra White® 90 de BASF SE, brillo según la ISO del 88%, tamaño de partícula Sedigraph del 98% <2 µm), 0,1 g de una disolución acuosa de un agente dispersante (poliacrilato de sodio (DISPEX®N40 de BASF SE), pH 7,5, contenido en sólidos del 45% en peso, contenido activo del 40% en peso, viscosidad a 25°C (Brookfield 20 rpm) 400 mPas, densidad a 20°C: 1,30 g/cm³), y 69,9 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión D-2.

Ejemplo 11: Preparación de la dispersión D-3

Se muele una composición que comprende 30 g hidróxido de aluminio (Martifin® OL-107, Martinswerk, brillo según la ISO del 95% y tamaño de partícula d_{90} de 1,5 a 3,5 µm), 0,1 g de una disolución acuosa de un agente dispersante (poliacrilato de sodio (DISPEX®N40 de BASF SE), pH 7,5, contenido en sólidos del 45% en peso, contenido activo del 40% en peso, viscosidad a 25°C (Brookfield 20 rpm) 400 mPas, densidad a 20°C: 1,30 g/cm³), y 69,9 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión D-3.

Ejemplo 12: Preparación de la dispersión D-4

Se muele una composición que comprende 30 g de una sílice amorfa modificada (Thermosil® 298 de Süd-Chemie), 0,1 g de una disolución acuosa de un agente dispersante (poliacrilato de sodio (DISPEX®N40 de BASF SE), pH 7,5, contenido en sólidos del 45% en peso, contenido activo del 40% en peso, viscosidad a 25°C (Brookfield 20 rpm) 400 mPas, densidad a 20°C: 1,30 g/cm³), y 69,9 g de agua hasta un diámetro de partícula promedio de 1,0 µm para obtener la dispersión D-4.

Ejemplo 13: Preparación de una composición de recubrimiento de capa de grabación termosensible

Se mezclan y se agitan 50 g de la dispersión A-1, 25 g de la dispersión B-1, 50 g de la dispersión C-1, 100 g de la dispersión D-1, 27,5 g de una disolución acuosa al 20% en peso de un poli(alcohol vinílico) (Poval PVA-203 de Kuraray, viscosidad [mPas] de 3,2 a 3,6, hidrólisis [% en moles] de 87 a 89,0, máx. de cenizas [%] 0,4, máx. de volátiles [%] 5,0), 21,7 g de una disolución acuosa al 300% de estearato de zinc (Hidorin® Z-7 de Chukyo Europe) y 2,3 g de un agente blanqueador fluorescente (disolución acuosa, cantidad basándose en el peso húmedo del derivado de ácido estilbeno disulfónico aniónico, TINOPAL® ABP-Z Liq de BASF), para obtener una composición de recubrimiento de capa de registro termosensible.

Ejemplo 14:

Se recubre un papel de base recubierto previamente con arcilla calcinada (arcilla calcinada = Ansilex 93 de BASF SE) con la composición de recubrimiento de capa térmica anterior del ejemplo 13 de manera que la cantidad de recubrimiento es de 6 g/m² en base de peso seco. La composición de recubrimiento termosensible resultante se calandra a una suavidad de 400 segundos Bekk. El ejemplo 14 se repite con diferentes componentes de los ejemplos 2 a 12 para producir composiciones de recubrimiento termosensibles adicionales. La tabla 1 resume las diferentes composiciones usadas.

Tabla 1

Componente	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25
A-1 (comp.)	50		50		50		75		75		75	
A-2		50		50		50		75		75		75
B-1	25	25		25					25			25
B-2					25	25						
B-3							25	25				
C-1	50	50	50	50	50	50						
C-2							50	50				
C-3									50	50		
D-1	100	100			100	100					133	133
D-2			100	100								
D-3							67	67				
D-4									67	67		
Disolución de PVA al 10%	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5
Hidorin Z-7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7
Tinopal® ABP-Z Liq	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3

(las cantidades mostradas en la tabla 1 están en gramos)

Ejemplo 26: Sensibilidad estática

Las composiciones de recubrimiento termosensibles producidas en los ejemplos anteriores de la tabla 1 se ponen en contacto durante 5 segundos con 12 bloques metálicos calentados por separado a 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120 y 130°C. La densidad óptica de cada imagen producida se mide usando un densitómetro Gretag Macbet SpectroEye y se muestra en la tabla 2 a continuación.

Como puede observarse, los ejemplos con componente A-2 del ejemplo 2 siempre muestran menos, es decir mejores valores, lo que permitiría que las composiciones de recubrimiento termosensibles que comprenden el componente A-2 se usen en un medio a mayor temperatura.

Tabla 2

Temp. [°C]	60	65	70	75	80	85	90	95	100	110	120	130
Ej. 14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,31	0,74	1,04	1,14	1,23	1,25
Ej. 15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,16	0,46	0,83	1,07	1,20	1,22
Ej. 16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	0,26	0,66	0,97	1,08	1,14	1,16
Ej. 17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,13	0,42	0,79	1,03	1,13	1,19
Ej. 18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,23	0,83	1,07	1,15	1,22	1,22	1,23
Ej. 19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,10	0,46	0,86	1,07	1,19	1,24	1,24
Ej. 20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,21	0,44	0,59	0,87	1,11	1,15
Ej. 21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,19	0,28	0,60	0,85	1,13
Ej. 22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13	0,48	1,08	1,32	1,34	1,34
Ej. 23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,14	0,75	1,18	1,33	1,37
Ej. 24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,08	0,25	0,71	0,99	1,08	1,17	1,21
Ej. 25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,17	0,48	0,77	1,02	1,14	1,18

Ejemplo 27: Sensibilidad dinámica

Se imprimen diez área de bloque individuales con cantidades aumentadas de energía usando un apartado de prueba de la respuesta térmica de Atlantek, modelo 200. La densidad óptica de cada imagen se mide usando un densitómetro Gretag Macbet SpectroEye y se muestra en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Energía (mJ/punto)	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50
Ej. 14	0,00	0,00	0,00	0,10	0,38	0,75	0,97	1,05	1,06	1,05	1,04
Ej. 15	0,00	0,00	0,00	0,12	0,39	0,80	1,01	1,07	1,07	1,06	1,03
Ej. 16	0,00	0,00	0,00	0,09	0,32	0,68	0,96	1,05	1,06	1,06	1,04
Ej. 17	0,00	0,00	0,00	0,09	0,35	0,71	0,97	1,07	1,09	1,08	1,07
Ej. 18	0,00	0,00	0,00	0,10	0,38	0,75	0,99	1,05	1,06	1,07	1,05
Ej. 19	0,00	0,00	0,00	0,10	0,36	0,73	0,95	1,06	1,08	1,07	1,06
Ej. 20	0,00	0,00	0,00	0,07	0,34	0,71	0,99	1,15	1,19	1,16	1,16
Ej. 21	0,00	0,00	0,00	0,07	0,30	0,65	1,00	1,14	1,18	1,18	1,16
Ej. 22	0,00	0,00	0,00	0,08	0,41	0,86	1,10	1,20	1,21	1,20	1,19
Ej. 23	0,00	0,00	0,00	0,07	0,34	0,78	1,03	1,19	1,23	1,24	1,22
Ej. 24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,13	0,34	0,61	0,86	0,96	1,06
Ej. 25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,21	0,40	0,72	0,97	1,02	1,15

Como puede observarse en la tabla 3, la sensibilidad dinámica está dentro de un intervalo dado, lo mismo que el compuesto comparativo.

Ejemplo 28: Temperatura de coloración

Se produce un gráfico de la sensibilidad estática usando los datos en la tabla 2. La temperatura que corresponde a una densidad óptica ("DO") de 0,2 se lee entonces a partir del gráfico y se muestra en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	Temperatura (°C) para la OD = 0,2	
Ej. 14/ej. 15	88	91
Ej. 16/ej. 17	89	92
Ej. 18/ej. 19	84	87
Ej. 20/ej. 21	90	96
Ej. 22/ej. 23	92	96

Como puede observarse en la tabla 4, los ejemplos con el componente A-2 del ejemplo 2, siempre muestran una temperatura mayor para el inicio de la coloración, es decir mejores valores, lo que permitiría que las composiciones de recubrimiento termosensibles que comprenden el componente A-2 se usen en un medio a mayor temperatura.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de reducción de la sensibilidad estática de una composición de recubrimiento termosensible que comprende un compuesto formador de color y un desarrollador de color caracterizado por el uso de N-(p-toluenosulfonil)-N'-(3-p-toluenosulfonil-oxi-fenil)urea que tiene un patrón de rayos X de polvo que tiene ángulos de Bragg ($2\theta/\text{CuK}\alpha$) de 10,3, 11,1, 13,0, 13,3, 15,6, 17,1, 18,1, 18,4, 19,6, 20,0, 20,8, 21,3, 23,1, 25,0, 25,5, 26,4, 26,8, 27,5, 29,1, 32,8 como desarrollador de color.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la reducción se expresa como un aumento de temperatura en al menos 2°C a un nivel de densidad óptica de 0,2.