



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 451**

51 Int. Cl.:
B41M 3/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04761831 .9**
96 Fecha de presentación : **10.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1610954**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54 Título: **Método para grabar información en composiciones luminiscentes y sus usos en artículos de fabricación.**

30 Prioridad: **12.09.2003 US 502226 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.04.2011

73 Titular/es: **AMERICAN DYE SOURCE, Inc.**
555 Morgan Boulevard
Baie D'Urfé, Québec H9X 3T6, CA

72 Inventor/es: **Nguyen, My, T.;**
Locas, Marc, André;
Brunner, Pierre, Louis;
Fortin, Jean-François y
Ji, Chuanyong

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 356 451 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**CAMPO DE LA INVENCION**

5 Esta invención se refiere a un método para grabar información en composiciones luminiscentes. Esta invención también se refiere a usos posibles de composiciones que contienen información obtenidas según el método de la presente invención. Esto tiene aplicaciones ventajosas en la imprenta de seguridad, marcas de láser, antifalsificación, identificación automática, sensores químicos, biosensores, dispositivos de visualización láser y pantallas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Se han mostrado diversos intentos de la técnica anterior para producir imágenes luminiscentes coloreadas simples y múltiples para aplicaciones en imprenta de seguridad, marcas de láser, antifalsificación, identificación automática y visualización digital. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. N^{os}. 5.755.860 y 5.837.042 han mostrado el uso de un procedimiento de impresión por inyección de tinta para su aplicación en antifalsificación. Este procedimiento de impresión usa composiciones de tinta invisibles que contienen colorantes fluorescentes para producir imágenes luminiscentes.

15 La patente de EE.UU. N^o. 3.801.782B describe un sistema para el almacenamiento y la recuperación de información que comprende el uso de un material no fluorescente capaz de la fotoconversión a un material fluorescente.

20 La solicitud PCT WO/9822291A. describe un material que comprende un compuesto que muestra fluorescencia cuando se expone a una longitud de onda mayor que 650 nm, y en el que dicho compuesto está revestido por una capa de material que refleja o absorbe luz en la región visible o ultravioleta.

25 La solicitud de patente de EE.UU. N^o. 2002/0079249 describe un método y aparato que emplea imágenes multispectros para una identificación remota y clasificación de los objetos. Las composiciones luminiscentes contienen tintes fluorescentes o pigmentos, que fueron aplicadas sobre el sustrato mediante diferentes procedimientos de impresión y termo-sellado. La solicitud de patente canadiense 2. 499.171 A muestra de manera similar artículos marcados con materiales fluorescentes.

La solicitud PCT WO 02/04223 describe el moldeado por inyección de composiciones plásticas que contienen un compuesto luminiscente, que cambia irreversiblemente a sin luminiscencia bajo la exposición a una radiación láser. Dichas composiciones no muestran múltiples cambios de color luminiscente y requieren una energía de radiación alta para codificar la información o el marcado.

30 También se ha investigado la transferencia de energía de resonancia fluorescente (FRET) entre algunos polímeros que emiten azul conjugados y complejos metálicos de tierras raras, para conseguir una emisión roja pura por ejemplo, que es conocida por ser difícil de obtener¹. Un control de dicha transferencia de energía en posiciones precisas en una película polimérica llevaría posiblemente a una emisión de un patrón "Rojo-Azul-Verde" (RBG) en un dispositivo de emisión de una sola capa².

35 Sin embargo, la técnica anterior no muestra métodos que graben información en composiciones luminiscentes por la simple exposición a una fuente de fotones en condiciones ambientales.

Por lo tanto todavía hay una necesidad de dichos métodos para grabar información en composiciones luminiscentes por la exposición simple a una fuente de fotones en condiciones ambientales.

40 La presente invención procura satisfacer ésta y otras necesidades.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para grabar información en composiciones luminiscentes, para aplicaciones en imprenta de seguridad, antifalsificación, identificación automática, sensores químicos, biosensores, marcado láser, dispositivos de visualización láser y pantallas.

45 La presente invención se refiere además a usos posibles de dichas composiciones que contienen información en diferentes sustratos, dispositivos o artículos de fabricación, o sobre estos.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para grabar información en una composición luminiscente, que comprende:

50 a) proporcionar una composición luminiscente que comprende, en un vehículo adecuado o diluyente, al menos un primer y segundo compuesto luminiscente, en el que el primer compuesto luminiscente es un compuesto donador que tiene un espectro de emisión luminiscente máximo en una longitud de onda dada, en el que el segundo compuesto luminiscente es un compuesto aceptador que tiene un espectro de absorción máxima en una longitud de onda más larga que la longitud de onda dada,

y en el que el espectro de emisión del compuesto donador se sobrelapa al menos parcialmente con el espectro de absorción del compuesto aceptador;

b) combinar la composición con un sustrato, de modo que al menos una parte de la composición esté disponible para la exposición a una fuente de fotones, y;

5 c) fijar la información en sitios predeterminados en la composición combinada por exposición localizada a una fuente de fotones,

dando lugar la fijación a un patrón de información cuando se expone a un dispositivo de descifrado de luminiscencia.

10 La presente invención se refiere además a usos de un patrón de información que se obtiene según el método de la presente invención para imprenta de seguridad, antifalsificación, identificación automática, sensores químicos, biosensores, marcado láser, dispositivos de visualización láser y pantallas.

La presente invención se refiere además al uso de un patrón de información que se obtiene según el método de la presente invención en artículos de fabricación.

15 La presente invención se refiere además a un artículo de fabricación que comprende un patrón de información que se obtiene según el método de la presente invención.

20 Otros objetos y aplicabilidad de más alcance de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción no limitante detallada dada más adelante. Hay que entender, sin embargo, que se proporciona esta descripción detallada con referencia a los dibujos que acompañan, indicando las reivindicaciones preferidas de la invención, sólo por ilustración, ya que serán evidentes diversos cambios y modificaciones dentro del ámbito de la invención como se reivindican para los expertos en la técnica.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

En los dibujos añadidos:

25 La figura 1 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) y poli(metilmetacrilato) del Ejemplo 1, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm², (b) 95,0 mJ/cm², (c) 142,5 mJ/cm², y (d) 190,0 mJ/cm²;

30 La figura 2 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene UVITEX OB® y el poli(metilmetacrilato) del Ejemplo 2, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm² y (b) 190,0 mJ/cm²;

La figura 3 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III), UVITEX OB® y poli(metilmetacrilato) del Ejemplo 3, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm², (b) 57,0 mJ/cm², (c) 95,0 mJ/cm², (d) 142,5 mJ/cm², y (e) 190,0 mJ/cm²;

35 La figura 4 muestra los cambios de la intensidad de los picos luminiscentes de (a) tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)-europio (III) a 612 nm, y (b) de UVITEX OB® a 432 nm en la composición del Ejemplo 3;

40 La figura 5 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) y el polivinilcarbazol del Ejemplo 4, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm², (b) 19,0 mJ/cm², (c) 47,5 mJ/cm², (d) 95,0 mJ/cm², (e) 142,5 mJ/cm² y (f) 190,0 mJ/cm²;

45 La figura 6 muestra los cambios de la intensidad del pico luminiscente a 612 nm de (a) la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) del Ejemplo 1 y (b) la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) y el polivinilcarbazol del Ejemplo 4;

La figura 7 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) y poli[2-(6-ciano-6-metilheptiloxi)-1,4-fenileno] del Ejemplo 5, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm², (b) 28,5 mJ/cm², (c) 142,5 mJ/cm², y (d) 190,0 mJ/cm²;

50 La figura 8 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) y poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diilo) del Ejemplo 6, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm², (b) 9,5 mJ/cm², (c) 76,0 mJ/cm², y (d) 190,0 mJ/cm²;

La figura 9 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] del Ejemplo 7, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm², (b) 28,5 mJ/cm², (c) 142,5 mJ/cm², y (d) 190,0 mJ/cm²;

5 La figura 10 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] y el UVITEX OB® del Ejemplo 8, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con un láser Nd:YAG triple a (a) 0 mJ/cm², (b) 28,5 mJ/cm², (c) 142,5 mJ/cm², y (d) 190,0 mJ/cm²;

10 La figura 11 muestra los cambios de la intensidad del pico luminiscente a 570 nm de (a) la composición luminiscente que contiene poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] del Ejemplo 7 y (b) la composición luminiscente que contiene poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] y UVITEX OB® del Ejemplo 8, y

15 La figura 12 muestra los espectros luminiscentes de la composición luminiscente que contiene tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III), el UVITEX OB® y poli(metilmacrilato) del Ejemplo 10, que se revistió sobre la película de poliéster y se visualizó con una lámpara de Mercurio de 2000 vatios a (a) 0 mJ/cm², (b) 500 mJ/cm², (c) 700 mJ/cm², (d) 900 mJ/cm².

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 En términos generales, la presente invención se refiere a un método para grabar información en composiciones luminiscentes para aplicaciones, tales como imprenta de seguridad, antifalsificación, identificación automática, sensores químicos, biosensores, marcado láser, dispositivos de visualización láser y pantallas. Las composiciones luminiscentes usadas en la presente invención pueden visualizarse selectivamente con una fuente de fotones para proporcionar imágenes luminiscentes coloreadas simples o múltiples por emisiones fluorescentes y/o fosforescentes bajo la exposición a una radiación con una longitud de onda más corta que la longitud de onda luminiscente. La presente invención se refiere además a los usos posibles de dichas composiciones dentro o sobre sustratos diferentes, dispositivos o artículos de fabricación.

25 Según se usa en este documento, el término "luminiscente" se refiere a un material o composición que es capaz de emitir luz por la exposición a ondas lumínicas, tal como una radiación UV de intensidad baja (fotoluminiscencia) y bajo una corriente eléctrica aplicada (electroluminiscencia). El término "luminiscente" también abarca en este documento fluorescente y fosforescente.

30 Según se usa en este documento refiriéndose a un material orgánico, el término "conjugado" significa que el material contiene enlaces simples y dobles alternos.

35 Según se usa en este documento, la expresión "Transferencia de Energía de Resonancia Fluorescente" (FRET) se refiere a un procedimiento por el cual la energía de excitación electrónica de un compuesto donador luminiscente (D) no se transfiere por radiación a una molécula aceptadora cercana (A) vía una interacción dipolo-dipolo a través del espacio entre el par donador-aceptador. La FRET ocurre cuando hay un solapamiento apreciable entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptador. Esto causa la reducción parcial o completa de la luminiscencia del donador.

Método para Grabar Información en Composiciones Luminiscentes:

40 En términos generales, el método de la presente invención comprende las etapas básicas:

a) proporcionar una composición luminiscente que comprende al menos dos compuestos luminiscentes en un vehículo adecuado o diluyente;

b) combinar la composición luminiscente con un sustrato, de modo que al menos una parte de la composición esté disponible para su exposición a una fuente de fotones; y

45 c) fijar la información en sitios predeterminados en la composición combinada por una exposición localizada a una fuente de fotones;

causando la fijación en un patrón de información cuando se expone a un dispositivo de descifrado de luminiscencia.

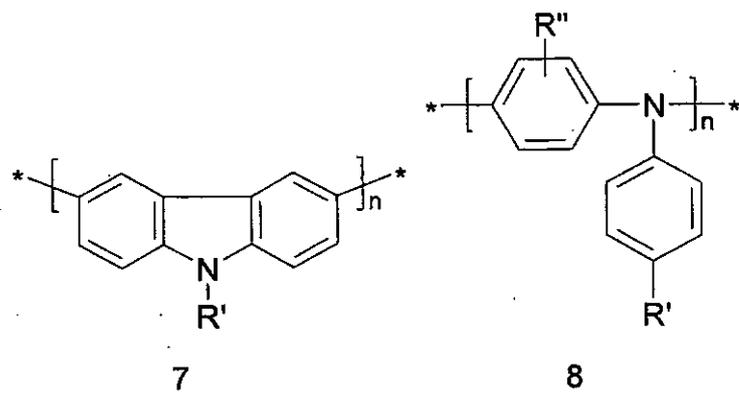
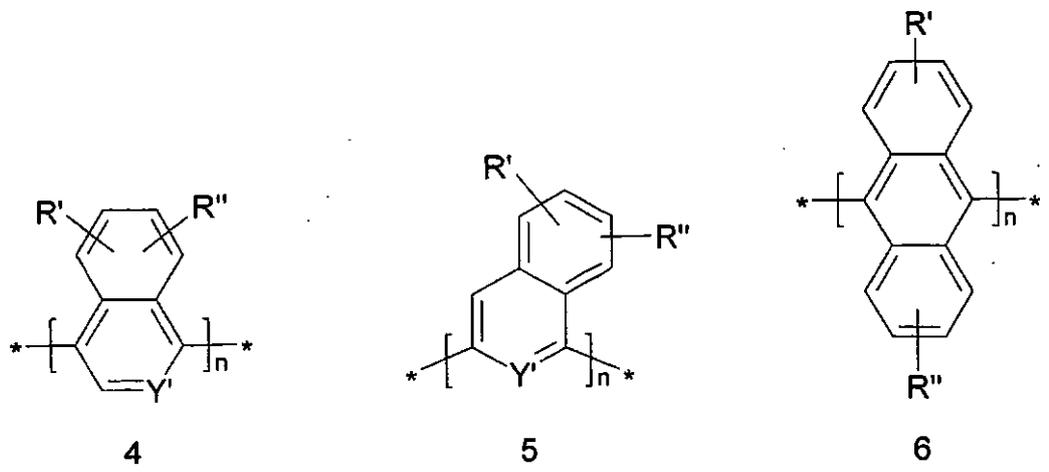
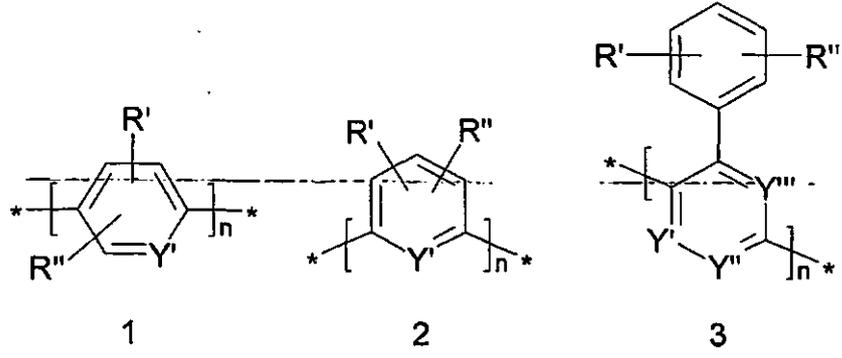
Composiciones luminiscentes:

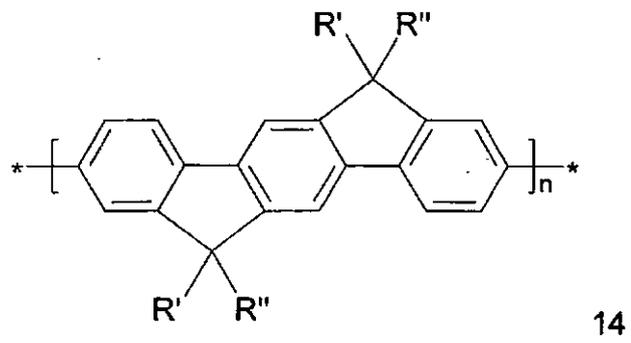
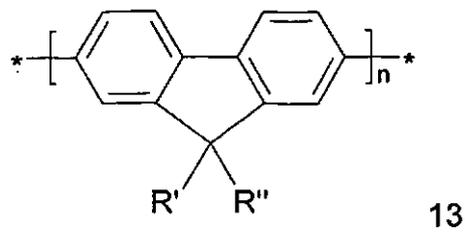
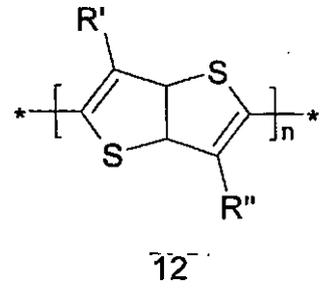
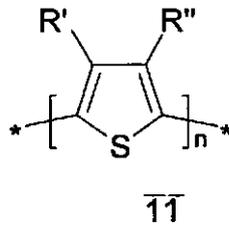
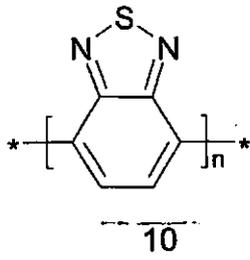
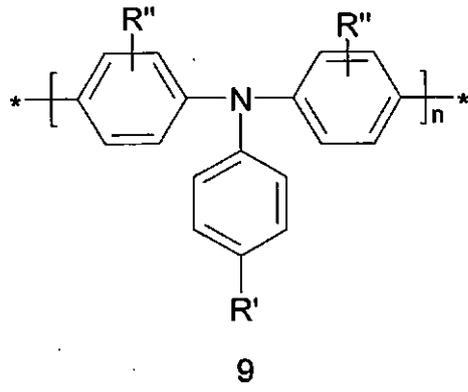
50 Las composiciones luminiscentes usadas en el método de la presente invención comprenden al menos un primer y segundo compuesto luminiscente, en el que el primer compuesto luminiscente es un compuesto donador que tiene un espectro de emisión luminiscente máximo en una longitud de onda dada, en el que el segundo compuesto luminiscente es un compuesto aceptador que tiene un espectro de

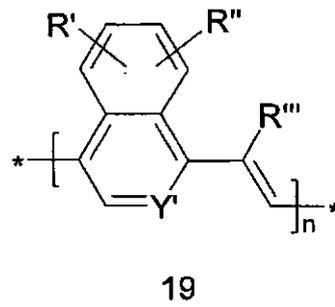
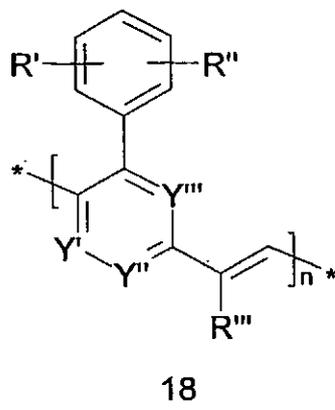
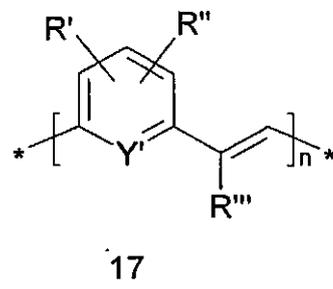
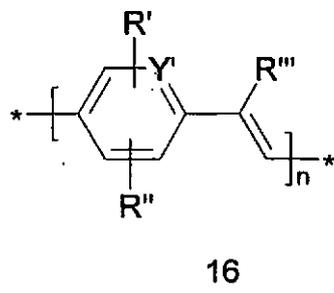
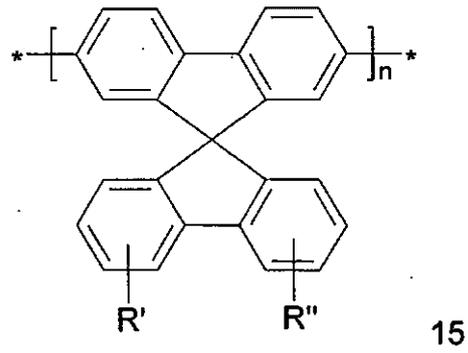
5 absorción máxima en una longitud de onda más larga que la longitud de onda dada, y en el que el espectro de emisión del compuesto donador se sobrelapa al menos parcialmente con el espectro de absorción del compuesto aceptador. En efecto, sorprendentemente se ha descubierto que tal sobrelapamiento total o parcial de espectros proporciona velocidades más rápidas durante la grabación de la información con una fuente de fotones. También se ha descubierto que dicho sobrelapamiento total o parcial de espectros proporciona múltiples imágenes luminiscentes de color cuando se descifra el patrón de información grabado.

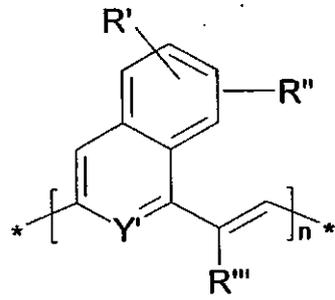
10 Más específicamente, los compuestos luminiscentes contenidos en las composiciones usadas en la presente invención incluyen materiales orgánicos y complejos metálicos orgánicos. Los materiales orgánicos de esta invención pueden contener estructuras conjugadas o no conjugadas y pueden mostrar propiedades luminiscentes máximas cuando se exponen a una radiación de entre 370 y 1100 nm.

15 Los materiales orgánicos conjugados preferidos de esta invención son dímeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y dendrímeros, que contienen unidades monoméricas derivadas de fenileno, bifenileno, naftalina, antraceno, fluoreno, bifluoreno, espirofluoreno, fenileno-vinileno, carbazol, pireno, arilamina, tiofeno, bitiofeno, benzo(2,1',3)tiadiazol, fenantrolina y sus derivados. Las estructuras básicas de los materiales conjugados preferibles de esta invención son como sigue:

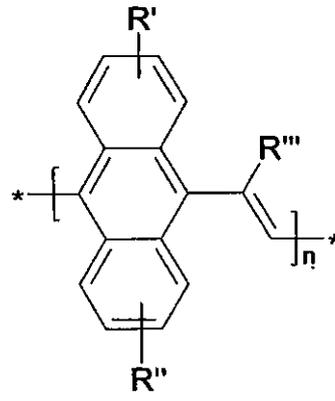




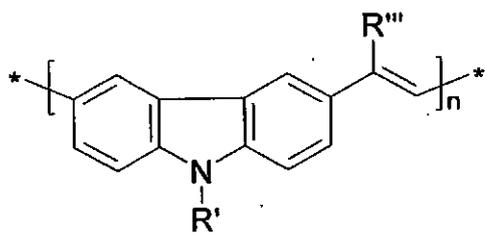




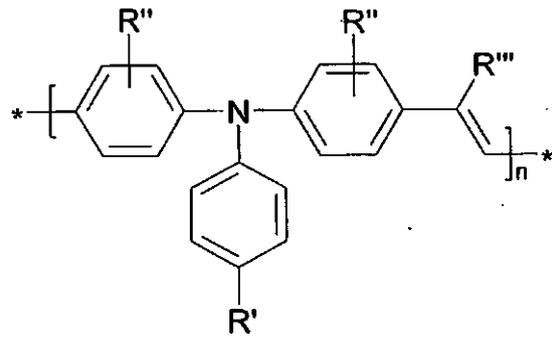
20



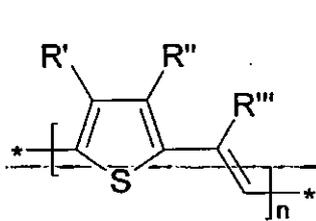
21



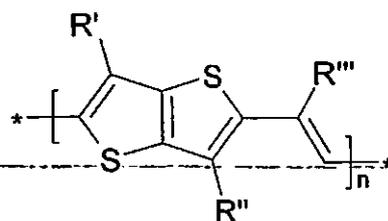
22



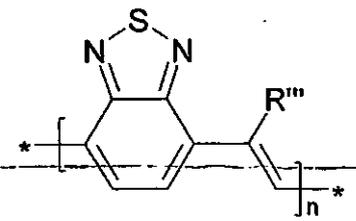
23



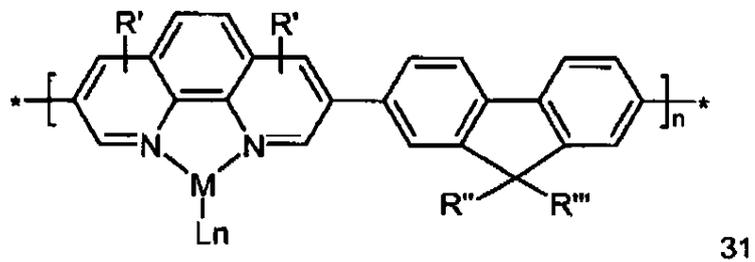
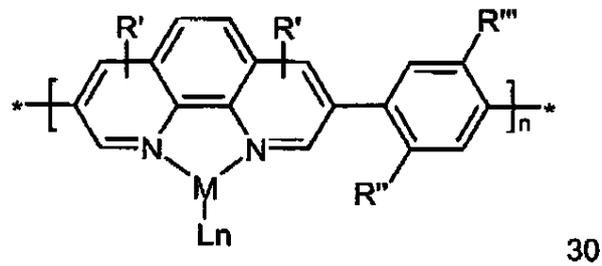
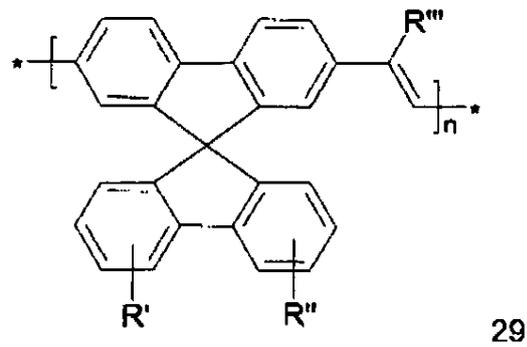
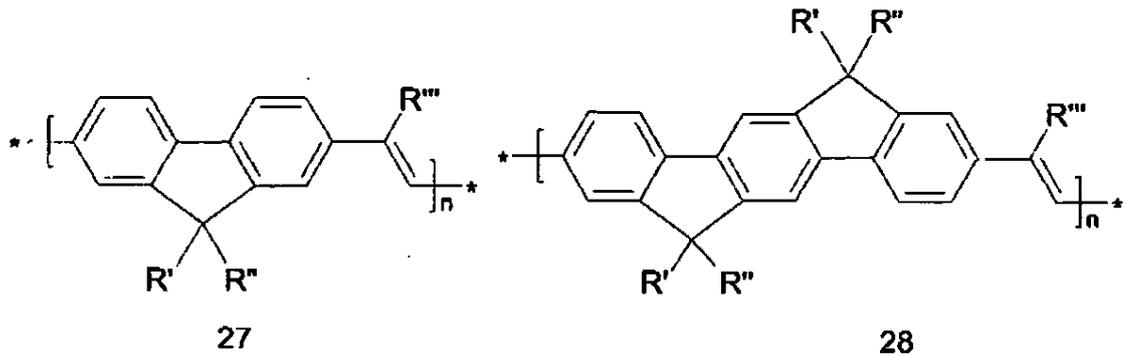
24



25



26



en donde:

- 5 · R' y R'' son idénticos o diferentes, cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada o cíclica, donde uno o varios grupos CH₂ no adyacentes son opcionalmente sustituidos por -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR² R³)⁺-A⁻, o -CONR⁴- o un grupo alcoxi de cadena lineal o ramificada o cíclica que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, donde uno o varios grupos CH₂ no adyacentes son sustituidos por -O-, -S-, CO-, -

COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR² R³)⁺-A, o -CONR⁴ y uno o varios átomos H en cada caso pueden ser sustituidos por F, o bien CN, F, Cl o cualquier grupo arilo con de 4 a 14 átomos de carbono que están opcionalmente sustituidos por uno o varios radicales no aromáticos;

• R^m es H o CN;

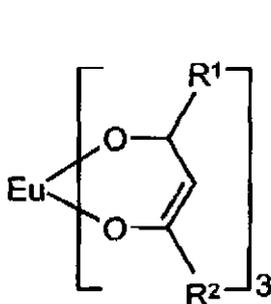
5 • R¹, R², R³, R⁴: idénticos o diferentes, radicales hidrocarburos alifáticos o aromáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o H;

• Y', Y'', Y''' son idénticos o diferentes y son CH o N;

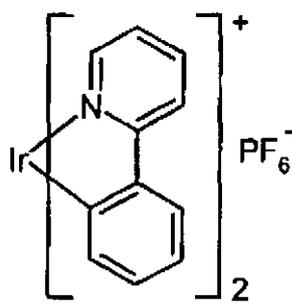
• n varía de 2 a 1.000.000;

10 • M Ln es el complejo metálico, que se deriva de LiBr, Mg(OCOCH₃)₂, Zn(OCOCH₃)₂, Al₂(SO₄)₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, PdCl₂, AgPF₆ o LaCl₃.

El M-Ln más preferible tiene una de las estructuras siguientes:



32



33

en la que R¹ y R² se definen como antes.

Los materiales orgánicos conjugados preferidos de esta invención son:

15 • 4,4'-Bis(9-etil-3-carbazolvinilén)-1,1'-bifenilo;
 • 9,10-Bis[(9-etil-3-carbazolil)-vinilénil]-antraceno;
 • 4,4'-Bis(difenilvinilénil)-bifenilo;
 • 1,4-Bis(9-etil-3-carbazolvinilén)-2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-benceno;
 • 1,4-Bis(9-etil-3-carbazolvinilén)-2,5-di(2-etilhexiloxi)-benceno;

20 • 4,4'-Bis(difenilvinilénil)antraceno;
 • 1,4-Bis(9-etil-3-carbazolvinilén)-9,9-dihexilfluoreno; y
 • 1,4-Bis(9-etil-3-carbazolvinilén)-9,9-dioctilfluoreno.

25 Los compuestos orgánicos no conjugados preferidos de esta invención son dímeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y dendrímeros, que contienen las unidades monoméricas derivadas de acrilato, metacrilato, estireno, epóxido, alcohol de vinilo, carbonato, amida y uretano. Deben contener grupos pendientes o grupos finales fluorescentes y/o fosforescentes. Los grupos pendientes fluorescentes y/o fosforescentes preferidos son carbazol, pireno, antraceno, tioxantona, pireleno-imida, xantano, complejos de europio, complejos de iridio, complejos de aluminio, complejos de rutenio y complejos de cinc.

30 Los compuestos luminiscentes descritos en esta invención también pueden ser moléculas orgánicas, que son conocidas como abrillantadores ópticos. Los abrillantadores ópticos preferidos de esta invención muestran una fluorescencia fuerte o fosforescencia entre 370 y 1100 nm, que son Uvitex ® OB, Uvitex ® OB-C, Uvitex ® OB-P, Uvitex ® NFW, Uvitex ® FP, Uvitex ® FP-C, Tinopal ® SFP y Tinopal ® MSP, que se pueden comprar en Ciba Specialty Chemicals.

35 Otros abrillantadores ópticos útiles se pueden encontrar en la versión inglesa de la Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, 4, capítulo "Fluorescents Brighteners", pps 213-225 (1978), e incluyen los derivados de estilbena, tales como derivados del ácido 4,4'-bis(triazin-2-ilamino)estilbene-

2,2'-disulfónico en el que los grupos triazinilo están sustituidos con sustituyentes adecuados, incluyendo sustituyentes, tales como anilino, ácido sulfanílico, ácido metanílico, metilamino, N-metil-N-hidroxiethylamino, bis(hidroxiethylamino), morfolino, dietilamino, y otros por el estilo; mono(azol-2-il)estilbenos tales como 2-(estilben-4-il)naftotriazoles y 2-(4-fenilstilben-4-il)benzoxazoles; bis(azol-2-il)estilbenos, tales como ácidos 4,4'-bis(triazol-2-il)estilbeno-2,2'-disulfónico; derivados de estililo de benceno y bifenilo tales como 1,4-bis(estiril)bencenos y 4,4'-bis(estiril)bifenilos; pirazolininas, tales como 1,3-difenil-2-pirazolininas; derivados de bis(benzazol-2-il) que tienen como sustituyentes del anillo de fenilo derivados de alquilo, COO-alquilo, y SO₂-alquilo; derivados bis(benzoxazol-2-ilo); bis(bencimidazol-2-ilo) tales como 2-(benzofuran-2-il)benzimidazoles; coumarinas tales como derivados de 7-hidroxi y 7-(amino sustituida) coumarinas, 4-metil-7-amino-coumarina, esculetin- α -metilumbelliferona, 3-fenil-7-(triazin-2-ilamino) coumarinas, 3-fenil-7-aminocoumarina, 3-fenil-7-(azol-2-il) coumarinas, y 3,7-bis(azolil) coumarinas; carboestirilas, naftalimidias, alcoxinaftalimidias, derivados de dibenzotiofen-5,5-dioxido, derivados de pireno y piridotriazoles.

Los materiales luminiscentes descritos en esta invención también pueden ser complejos metálicos orgánicos. Los complejos metálicos orgánicos preferidos de esta invención se derivan de europio, cinc, iridio, aluminio, galio y terbio.

Los ejemplos de tales materiales son:

- Tris(benzoilacetato)mono(fenantrolina)europio (III),
- Tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III),
- Tris(dibenzoilmetano)mono(5-aminofenantrolina)europio (III),
- Tris(dinaftoilmetano)mono(fenantrolina)europio (III),
- Tris(dibifenoilmetano)mono(fenantrolina)europio (III),
- Tris (dibenzoilmetano)mono(4,7-dimetilfenantrolina)europio (III),
- Tris (dibenzoilmetano)mono(4,7-difenilfenantrolina)europio (III),
- Bis(8-hidroxiquinolato)cinc,
- Bis(2-metil-8-hidroxiquinolato)cinc,
- Tris(2-fenilpiridinato-N,C²)picolato de iridio (III),
- Tris(2-(4-tolil)piridinato-N,C²)picolinato de iridio (III),
- bis(2-(4,6-difluorofenil)piridinato-N,C²), de iridio (III)
- bis(2-(2'-benzotienil)piridinato-N,C³) (acetilacetato) de iridio (III),
- Tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio (III),
- Tris(2-metil-8-hidroxiquinolato) de aluminio (III),
- Tris(8-hidroxiquinolato) de galio (III),
- Tris(2-metil-8-hidroxiquinolato) de galio (III),
- Tris(3-metil-1-fenil-4-trimetil-acetil-5-pirazolina) de terbio (III)

También pueden combinarse al menos dos compuestos luminiscentes como un material complejo simple, como en los ejemplos 11 y 12.

Las composiciones luminiscentes usadas en el método de la presente invención también incluyen aditivos conocidos, vehículos adecuados o diluyentes, ejemplos no limitantes de los cuales son modificadores de viscosidad, plastificantes, espesantes, estabilizadores, resinas y aglomerantes.

Opcionalmente, se pueden incorporar resinas de aglomerantes poliméricos en las composiciones luminiscentes de esta invención para mejorar las propiedades formadoras de película. Las resinas de aglomerantes poliméricos preferidas son polímeros de met(acrilato), polímeros de uretano, polímeros de carbonato, polímeros de éster, polímeros de amida y otros plásticos técnicos, que no muestran realmente esencialmente ninguna emisión luminiscente entre 370 y 1100 nm.

Opcionalmente, se pueden incorporar estabilizadores orgánicos en las composiciones luminiscentes de esta invención para mejorar las propiedades termales y propiedades de luz. Los estabilizadores orgánicos preferidos están comercialmente disponibles de Ciba, tal como Tinuvin 292®,

5 Tinuvin 144 ®, Tinuvin 123 ®, Tinuvin 328 ®, Tinuvin 384 ®, Tinuvin 900 ®, Tinuvin 928 ®, Tinuvin 1130 ®, Tinuvin 400 ®, Irganox 1010 ®, Irganox 1076 ®, Irganox 1035 ®, Irganox MD 1024 ®, Irganox B 225 ®, Irganox B 900 ®, Irganox B 921 ®, Irganox LM 91 ®, Irgacor 153 ®, Irgacor 252LD ®, Irgacor FC, Irgacor 1405 ® e Irgacor 1930 ®. Los nombres químicos de éstos estabilizadores orgánicos se pueden encontrar en la "Additives for Trade Sales and Industrial Coatings, Formulators Guide" disponible en Ciba Specialty Chemicals, 540 540 White Plains Road, Tarrytown, Nueva York 10591-9005.

Preferiblemente, las composiciones luminiscentes usadas en la presente invención muestran fuertes propiedades luminiscentes en longitudes de onda de emisión entre 370 y 1100 nm.

Combinación de las composiciones luminiscentes con un sustrato

10 Antes de la exposición a una fuente de fotones para la fijación de la información, se combina con un sustrato una composición luminiscente usada en el método de la presente invención, de tal modo que al menos una parte de la composición esté disponible para la exposición a la fuente de fotones.

15 Los ejemplos de los diversos sustratos posibles son plásticos, papeles, películas metálicas, madera, superficies de vidrio y de cerámica, dispositivos, tales como pantallas flexibles o cualquier otro artículo de fabricación.

La combinación puede lograrse, por ejemplo, por revestido convencional, pulverización y técnicas a propulsión.

20 La combinación también puede lograrse por técnicas de fundido en mezcla, vaciado de disolvente, vaciado de fundido en caliente, extrusión y laminación en el seno de cualquier artículo polimérico. En este caso, no son necesarias las resinas de aglomerantes poliméricos.

Cuando la combinación consiste en la laminación de la composición en una película, por ejemplo, puede ocurrir una etapa adicional de laminación en un sustrato secundario, antes o después de la exposición a la fuente de fotones. Tal sustrato secundario puede ser una superficie de plástico, cartón, papel, película metálica, vidrio, cerámica o cualquier otro artículo de fabricación.

Grabación de la información

25 Los patrones de información gráficos o escritos pueden grabarse en composiciones luminiscentes por la exposición de tales composiciones a una fuente de fotones, tales como la luz láser, LED UV (Fotodiodo) o radiación UV (luz de mercurio, por ejemplo).

30 Como se establece antes, las composiciones luminiscentes usadas en el método de la presente invención comprenden al menos un primer y segundo compuesto luminiscente, en el que el primer compuesto luminiscente es un compuesto donador que tiene un espectro de emisión luminiscente máximo en una longitud de onda dada, en el que el segundo compuesto luminiscente es un compuesto aceptador que tiene un espectro de absorción máxima en una longitud de onda más larga que la longitud de onda dada, y en el que el espectro de emisión del compuesto donador al menos parcialmente se sobrelapa con el espectro de absorción del compuesto aceptador.

35 El método de la presente invención se basa en primer lugar en el principio general de la FRET entre los dos compuestos luminiscentes, el aceptador A y el donador D. La FRET aumenta cuando dicha mezcla de D y A es presentada a la luz UV por ejemplo: el compuesto D tiene un espectro de emisión luminiscente máximo en una longitud de onda más corta que el espectro de absorción máxima de A y la energía de emisión de D es absorbida por A. La transferencia de energía ocurre haciendo que A emita una fluorescencia más brillante en su longitud de onda apropiada (correspondiente a un color dado de la composición).

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que bajo la exposición a una densidad de energía de visualización creciente, el comportamiento tanto de los materiales luminiscentes A como D según se describe anteriormente en la composición, como se observa bajo la luz UV, varía. En efecto, según aumenta la densidad de energía de visualización, el color muy brillante de A, observado bajo la luz UV, cada vez disminuye más a favor del color de D. De hecho, el efecto de FRET es posiblemente gradualmente "sustituido" por la destrucción del material luminiscente A, impidiendo así que A acepte más energía de D. Este fenómeno causa la restauración de la luminiscencia de D (dando otro color a la composición bajo la subsecuente radiación UV).

50 La utilización de las propiedades sinérgicas de dos materiales luminiscentes que se "sobrelapan" en un método según la presente invención permite aumentar la eficacia de la visualización.

Hay que entender que pueden variarse varios parámetros a fin de obtener varios colores, cambios en el color e intensidades de color. La naturaleza, el número y la concentración de los materiales

luminiscentes en las composiciones, así como la intensidad de la fuente de fotones desempeñan en efecto un papel muy importante en la composición visualizada resultante.

5 Las intensidades preferidas o las densidades de energía de las fuentes de fotones usadas en el método de la presente invención varían entre 20 y 200 mJ/cm² para una luz láser, preferiblemente entre 50 y 200 mJ/cm², y entre 200 y 900 mJ/cm² para una luz UV.

10 Bajo la exposición a una fuente de fotones para la fijación de la información, la fluorescencia y la fosforescencia de las composiciones cambian de intensidad o longitud de onda de emisión sin cambiar significativamente sus características de absorción. Por lo tanto, también hay que entender que el patrón de información grabado permanece esencialmente invisible bajo la luz ambiental y que una etapa de descifrado adicional permite visualizar el patrón de información. El patrón de información grabado se hace en efecto claramente discernible cuando se expone, por ejemplo, a lámparas negras, radiación UV de intensidad baja, luz láser, cámaras de CCD o bajo un campo eléctrico aplicado.

15 Durante la etapa de descifrado, el patrón de información puede emitir en rojo, verde y azul, definiendo un espectro de color completo, o bien volverse incoloro. El cambio de color (de rojo a azul, por ejemplo, o de un color dado a incoloro) permite entonces que se distinga entre las partes no expuestas y expuestas de una composición y delimitar el patrón de información grabado.

20 Por regla general, el color visto con el dispositivo de descifrado de luminiscencia, antes de la exposición o sin la exposición a una fuente de fotones, es el del compuesto aceptador A, y el color visto después de la exposición a la fuente de fotones es la del compuesto donador D.

Además, las composiciones usadas en el método de la presente invención pueden comprender más de dos compuestos luminiscentes, lo que da posibilidades de cambios de color múltiples.

La densidad de energía usada para descifrar los patrones de información obtenidos según el método de la presente invención está por lo general por debajo de 1 mJ/cm².

25 Hay muchos usos posibles de las composiciones que contienen información según se obtienen por el método de la presente invención. Los ejemplos no limitantes de tales usos son imprenta de seguridad, antifalsificación, identificación automática, sensores químicos, biosensores, marcado láser, dispositivos de visualización láser y pantallas.

30 Muchos artículos de fabricación pueden comprender patrones de información obtenidos según el método de la presente invención, tales como, pero no limitados a artículos del tipo tarjetas de crédito, cinta de embalar y pantallas de color completas flexibles o rígidas.

Aunque la presente invención haya sido descrita en este documento mediante las reivindicaciones preferidas, puede modificarse sin abandonar el espíritu de la invención según se define en las reivindicaciones añadidas.

EJEMPLOS DE REFERENCIA (DE 1 A 5)

35 EJEMPLO 1

40 Se disolvió un gramo de tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) (ADS051 RE, disponible de American Dye Source, Inc) en 200 ml de disolución de tolueno que contenía 20 gramos de poli(metilmetacrilato) (peso molecular 120.000, disponible de Sigma Aldrich). La disolución se revistió sobre la película Mylar usando una barra alamburada. La película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color roja brillante y el espectro luminiscente muestra un pico fluorescente a 612 nm. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm, disponible en Spectra Physics) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente del área de imagen cambia gradualmente de rojo a incoloro con el aumento de la dosis de visualización láser. La figura 1 muestra los espectros luminiscentes del área de imagen con dosis de visualización láser diferentes.

Este ejemplo muestra que el pico fluorescente del complejo de europio es el único compuesto luminiscente en el revestimiento que pierde hasta un 40 % bajo la exposición a la luz láser a 190 mJ/cm².

50 EJEMPLO 2

Se disolvieron quinientos miligramos (500 mg.) de UVITEX OB® (disponible de Ciba Specialty Chemicals) en 200 ml de disolución de tolueno que contenía 20 gramos de poli(metilmetacrilato) (peso molecular 120.000, disponible de Sigma Aldrich). La disolución se revistió en la película Mylar usando una barra alamburada. La película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire

caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color azul brillante y el espectro luminiscente muestra un pico fluorescente a 430 nm. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Bajo la exposición al descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente del área de imagen estaba casi sin alterar hasta después de la visualización de láser con 190 mJ/cm^2 , como se muestra en la Figura 2.

Este ejemplo muestra que el pico fluorescente de UVITEX OB® como el único compuesto luminiscente en el revestimiento pierde sólo un tanto por ciento de su intensidad fluorescente bajo la exposición a la luz láser a 190 mJ/cm^2 .

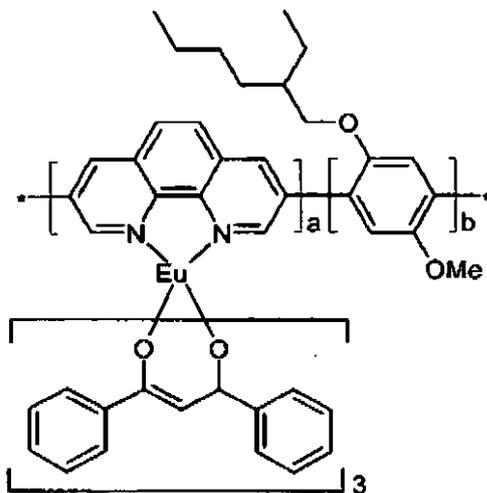
10 EJEMPLO 3

Se disolvieron quinientos miligramos de poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (ADS100RE®, disponible del American Dye Source, Inc) en 100 ml de tolueno. La disolución se revistió en un portaobjetos de vidrio. La película naranja uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color naranja brillante y el espectro luminiscente muestra un pico luminiscente a 570 nm. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente en el área visualizada se hizo gradualmente incoloro con el aumento de la densidad de energía láser. La figura 9 muestra los espectros luminiscentes del área de imagen con dosis de visualización láser diferentes.

De manera similar al Ejemplo 1, este ejemplo muestra que el pico fluorescente del polímero fenileno vinileno como el único compuesto luminiscente en la disolución que pierde hasta el 60 % bajo la exposición a la luz láser a $190,0 \text{ mJ/cm}^2$.

25 EJEMPLO 4

Quinientos miligramos de polímero de complejo metálico (ADS500RE®, disponible de American Dye Source, Inc) con la estructura que se muestra más abajo:



Relaciones molares:

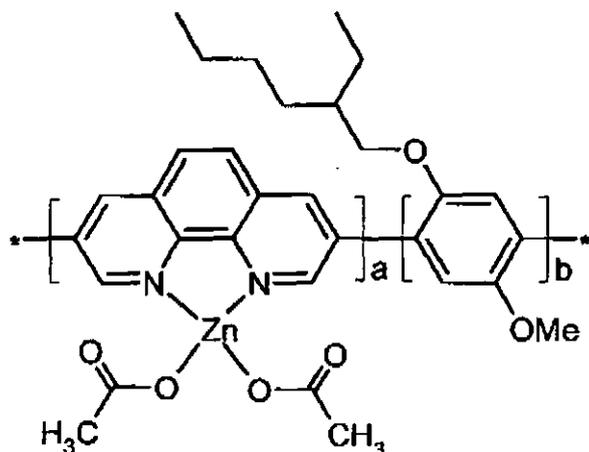
a=0,30

b=0,70

se disolvieron en 100 ml de tolueno. La disolución se revistió en un portaobjetos de vidrio. La película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color roja brillante y el espectro luminiscente muestra sólo un pico luminiscente a 612 nm. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente en el área visualizada gradualmente se hizo azul con el máximo de emisión a 436 nm para aumentar la dosis de visualización láser de 0 a 190 mJ/cm^2 .

EJEMPLO 5

Quinientos miligramos de polímero de complejo metálico (ADS510GE®, disponible de American Dye Source, Inc) con la estructura que se muestra más abajo:



Relaciones molares:

a=0,30

b=0,70

se disolvieron en 100 ml de tolueno. La disolución se revistió en un portaobjetos de vidrio. La película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color verde brillante y el espectro luminiscente muestra sólo un pico luminiscente a 538 nm. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente en el área visualizada gradualmente se hizo azul con el máximo de emisión a 436 nm para aumentar la dosis de visualización láser de 0 a 190 mJ/cm².

10 EJEMPLOS (DE 6 A 15)

EJEMPLO 6

Se disolvieron quinientos miligramos de tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolina)-europio (III) (ADS051RE ®, disponible de American Dye Source, Inc) y seiscientos miligramos de UVITEX OB® (disponible de Ciba Specialty Chemicals) en 200 ml de disolución de tolueno que contenía 20 gramos poli(metilmacrilato) (peso molecular 120.000, disponible de Sigma Aldrich). La disolución se revistió en la película Mylar usando una barra alamburada. La película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color roja brillante y el espectro luminiscente muestra dos picos de emisión a 430 nm y 612 nm. El primer pico de emisión luminiscente es la característica fluorescente de UVITEX OB, mientras que el último es el pico fluorescente de ADS051RE ®, respectivamente. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición al descifre de luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente del área visualizada cambia gradualmente de rojo a azul con el aumento de la densidad de energía de visualización del láser. La figura 3 muestra los espectros luminiscentes del área de imagen con densidades de energía de visualización de láser diferentes. La figura 4 muestra los cambios de la intensidad de los picos luminiscentes a 430 nm y 612 nm, respectivamente, para aumentar densidades de visualización de láser aplicadas a la película.

En primer lugar, este ejemplo demostró una transferencia de energía o (FRET) de un donador de emisión azul (UVITEX OB) a un aceptador de emisión rojo (complejo de europio). En efecto, sin ninguna exposición láser (a), los picos de fluorescencia de europio y UVITEX OB® tienen una intensidad del 100 % y el 20 %, respectivamente, lo que significa que la energía emitida por UVITEX OB® ha sido absorbida por el complejo de europio, permitiéndole emitir un color rojo más brillante.

En segundo lugar y sorprendentemente, este ejemplo de una combinación entre Uvitex ® y complejo de europio muestra una disminución drástica de la intensidad del pico de fluorescencia del complejo de europio bajo la exposición al aumentar la dosis de visualización láser. En efecto, la intensidad fluorescente del complejo de europio pierde hasta un 80 % bajo la exposición a la luz láser a 190,0 mJ/cm², comparando con sólo el 40 % cuando el complejo de europio está solo en el revestimiento, mientras que la intensidad de pico de fluorescencia de Uvitex ® casi recupera su nivel más alto. Esto es una indicación de la degradación rápida del complejo de europio que así es ya no es capaz de absorber más energía de Uvitex ®. Por lo tanto, la fluorescencia azul del Uvitex ® reaparece y se aclara, según aumenta la densidad de visualización láser.

En tercer lugar, este ejemplo muestra que variando las dosis de visualización láser, la variación entre colores fluorescentes rojos y azules puede controlarse fácilmente. Como se muestra en la Figura 4,

el punto de "cambio" entre rojo y azul para la combinación específica de UVITEX OB® y europio es aproximadamente 70,0 mJ/cm².

EJEMPLO 7

5 Se disolvieron trescientos miligramos de tris (dibenzoilmetano)mono(fenantrolina)-europio (III) (ADS051RE ®, disponible de American Dye Source, Inc) y setecientos miligramos de polivinilcarbazol (peso molecular 28.000, disponible de Sigma Aldrich) en 200 ml de disolución de tolueno. La disolución se revistió en la película Mylar usando una barra alamburada. La película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color roja brillante y el espectro luminiscente muestra sólo un pico luminiscente a 612 nm, que es el pico fluorescente de ADS051RE ®. Esto indicó que la fluorescencia de polivinilcarbazol estaba completamente inactivada por ADS051 RE ®. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente de la película cambia gradualmente de rojo a incoloro con el aumento de la densidad de energía láser. La figura 5 muestra los espectros luminiscentes del área de imagen con dosis de visualización láser diferentes. La figura 6 muestra los cambios en la intensidad luminiscente a 612 nm con la densidad de energía de visualización láser.

20 En comparación con los resultados obtenidos en el Ejemplo 1, la presencia del polivinilcarbazol en las composiciones luminiscentes aumenta enormemente la velocidad de visualización láser. En efecto, el europio solo pierde una intensidad del 40 % en su pico de fluorescencia cuando la densidad de energía de visualización láser está en 190 mJ/cm², mientras que alcanza el mismo nivel con sólo 50 mJ/cm² en presencia del polivinilcarbazol.

EJEMPLO 8

25 Se disolvieron trescientos miligramos de tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) (ADS051 RE ®, disponible de American Dye Source, Inc) y setecientos miligramos de poli[2-(6-ciano-6-metilheptiloxi)-1,4-fenileno] (ADS120BE ®, disponible del American Dye Source, Inc) en 200 ml de tolueno. La disolución se revistió en la película Mylar usando una barra alamburada. La película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color roja brillante y el espectro luminiscente muestra sólo un pico luminiscente a 612 nm, que es el pico fluorescente de ADS051RE ®. Esto indicó que el pico fluorescente de ADS120BE ® estaba completamente inactivado por ADS051 RE ®. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente de la película cambia gradualmente de rojo a incoloro con el aumento de densidades de energía láser. La figura 7 muestra los espectros luminiscentes del área de imagen con dosis de visualización láser diferentes.

Este ejemplo es similar al Ejemplo 6 en el que un polímero conjugado, como el poli[2-(6-ciano-6-metilheptiloxi)-1,4-fenileno], que muestra fluorescencia alrededor de 400 nm también participa en el proceso de FRET y aumenta la velocidad de visualización láser.

40 EJEMPLO 9

45 Se disolvieron novecientos miligramos de tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolina)-europio (III) (ADS051RE ®, disponible de American Dye Source, Inc) y cien miligramos de poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diilo) (ADS129BE ®, disponible del American Dye Source, Inc) en 200 ml de tolueno. La disolución se revistió en la película Mylar usando una barra alamburada. La película amarilla clara uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color rosada brillante y el espectro luminiscente muestra tres picos luminiscentes. Los dos picos a 440 nm y 465 nm equivalen a los picos fluorescentes de ADS129BE ® y el pico a 612 nm es el pico fluorescente de ADS051RE ®. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente de la película cambia gradualmente de rosáceo a incoloro con el aumento de la densidad de energía láser. La figura 8 muestra los espectros luminiscentes del área de imagen con dosis de visualización láser diferentes.

55 Este ejemplo muestra que incluso otro polímero conjugado presente en la composición con un complejo de europio ayuda a aumentar la velocidad de la etapa de visualización láser. En efecto, el pico de europio alcanza una intensidad de aproximadamente el 65 % con sólo 76 mJ/cm².

EJEMPLO 10

Se disolvieron quinientos miligramos de poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (ADS100RE ®, disponible de American Dye Source, Inc) y 1 gramo de UVITEX OB® en 100 ml del tolueno. La disolución se revistió en un portaobjetos de vidrio. La película naranja uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color naranja brillante y el espectro luminiscente muestra sólo un pico luminiscente a 570 nm. Esto indicaba que la fluorescencia de UVITEX OB® fue completamente inactivada por ADS100RE ®. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a densidades de energía diferentes. No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente en el área visualizada se volvió gradualmente incoloro según aumentaba la densidad de energía láser. La figura 10 muestra los espectros luminiscentes del área visualizada a densidades de energía diferentes. La figura 11 muestra los cambios en la intensidad luminiscente a 570 nm con la densidad de energía de visualización láser.

En comparación con los resultados obtenidos en el Ejemplo 3, la presencia de UVITEX OB® en las composiciones luminiscentes aumenta enormemente la velocidad de visualización láser. En efecto, el polímero fenileno vinileno solo pierde una intensidad del 60 % en su pico de fluorescencia cuando la densidad de visualización de láser es 190 mJ/cm², mientras que se logra el mismo nivel con sólo 50 mJ/cm² con la presencia de UVITEX OB® (véase la Figura 11).

EJEMPLO 11

Se fundieron en mezcla quinientos miligramos de UVITEX OB® (disponible de Ciba Specialty Chemicals), cien miligramos de tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) (ADS051 RE ®, disponible de American Dye Source, Inc) y 50,0 gramos de polimetilmetacrilato (peso molecular 120 000, disponible de Sigma Aldrich) a 140°C bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se vació entonces en una hoja uniforme con un espesor de 1,0 mm, que era transparente e incolora después de enfriarse a la temperatura ambiente. Cuando se excita con luz ultravioleta (es decir, 370 nm), la película emite una luz de color roja brillante y el espectro luminiscente muestra dos picos de emisión a 430 nm y 612 nm. El primer pico de emisión luminiscente es la característica fluorescente de UVITEX OB, mientras que el segundo es el pico fluorescente de ADS051 RE ®. La película se visualizó después usando un láser Nd-YAG triple (355 nm) a una densidad de energía de 200 mJ/cm². No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente del área visualizada cambia de rojo a azul según aumenta la densidad de energía láser.

La interpretación de este ejemplo es similar a la del Ejemplo 6 con proporciones diferentes de UVITEX OB® y complejo de europio, dando lugar a un cambio de color discernible de rojo a azul bajo luz UV, con visualización láser. Sólo una baja proporción del costoso complejo de europio es así necesaria para alcanzar una mejor eficacia en la visualización láser según se contempla con la presente invención. Además, tal cambio de color rojo-azul, conocido en la técnica anterior que es difícil de obtener, constituye otra gran ventaja de la presente invención a la vista de aplicaciones tales como las pantallas a todo color.

EJEMPLO 12

Las condiciones de este ejemplo son iguales a las del ejemplo 8 excepto la fuente de fotones de intensidad alta. La película se visualizó usando una lámpara de mercurio de 2000 W (365 nm) a densidades de energía diferentes, como por ejemplo 200, 500 y 900 mJ/cm². No fue observado ningún cambio de color visual a simple vista. Sin embargo, bajo la exposición para el descifrado de la luz ultravioleta (es decir, 370 nm), el color luminiscente del área visualizada cambia gradualmente de rojo a azul con el aumento de la densidad de energía láser. La figura 12 muestra los espectros luminiscentes del área de imagen con densidades de energía de visualización diferentes.

EJEMPLO 13

Se disolvieron diez gramos de la composición luminiscente del Ejemplo 6 en 100 gramos de una disolución adhesiva disponible de National Starch and Chemical Company (Dual-Tak 80-1174 ®, Nueva Jersey, EE.UU.). La disolución adhesiva se revistió entonces en una película de polipropileno usando una barra alambrada. La película luminiscente cubierta del adhesivo se secó a 70°C utilizando un soplador de aire caliente y luego reduciendo en una tira delgada (anchura de 5 mm). La tira luminiscente se usó como una cinta de embalar, tal como las de los paquetes de cigarrillo, cajas de perfume, paquetes de CD/DVD y otros productos. La información se grabó digitalmente en la tira luminiscente usando un láser YAG triple (disponible de la Spectra Physics) con una emisión a 365 nm a una densidad de energía de 150 mJ/cm².

Las imágenes rojas y azules grabadas de las tiras luminiscentes aparecían claramente bajo la exposición a una lámpara negra.

EJEMPLO 14

5 La disolución del ejemplo 6 se revistió en una película Mylar usando una barra alambrada. Una película incolora uniforme se obtuvo después de secar con una pistola de aire caliente. La película se laminó entonces en una tarjeta (plástico o cartón) usando un GBC DocuSeal 125 © para conseguir una tarjeta de crédito de tipo documento. La información se grabó digitalmente en la tarjeta luminiscente usando un láser YAG triple (disponible de Spectra Physics) con una emisión a 365 nm con una densidad de energía de 150 mJ/cm² (la visualización digital de la película también puede hacerse antes de la laminación). Las imágenes rojas y azules eran claramente visibles en la tarjeta bajo exposición a una lámpara negra.

EJEMPLO 15

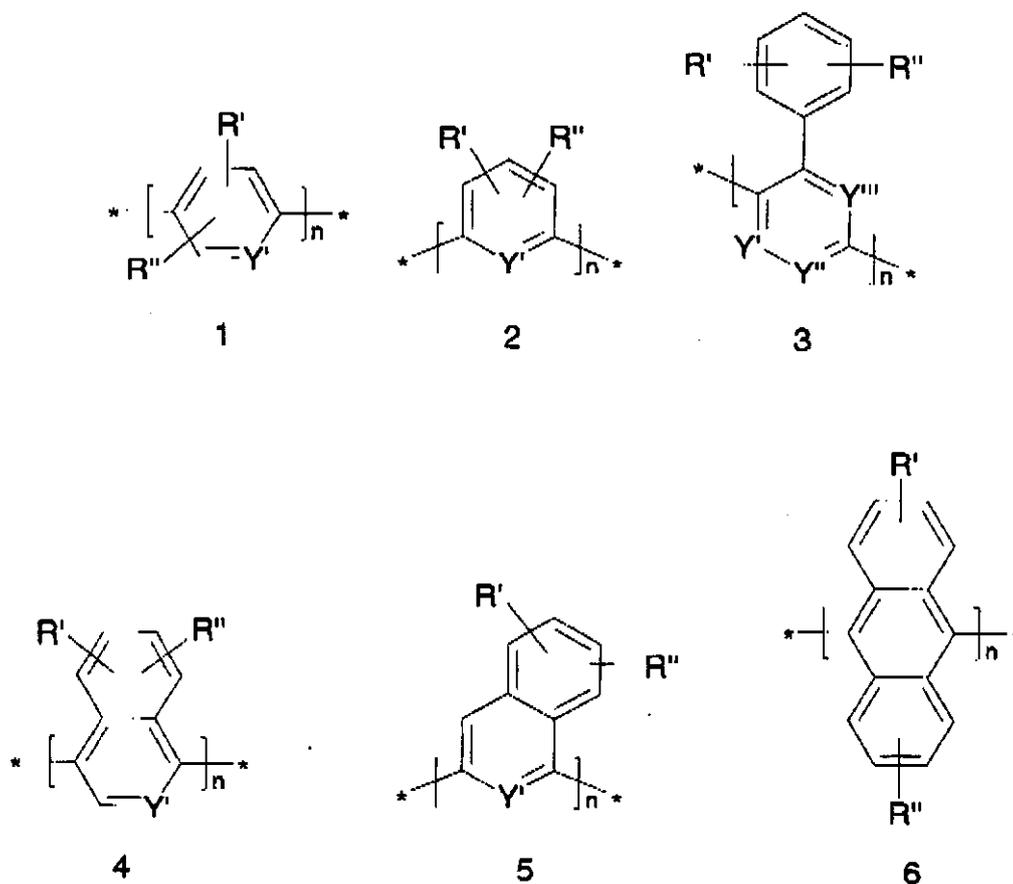
15 Se hizo un fotodiodo con la configuración siguiente: (ITO/PEDOT:PSS/capa emisora/CaMg/Al). Una película de espesor 80 nm de poli(estirenosulfonato)/poli(2,3-dihidrotieno(3,4-b)-1,4-dioxina) (PEDOT:PSS disponible de Aldrich) fue depositada en un sustrato de vidrio revestido de ITO mediante un revestimiento por rotación una dispersión del 1,3 % de PEDOT:PSS en agua a 3000 revoluciones/minuto y se secó bajo una corriente de aire caliente a 100 °C. La capa de emisión de 110 nm se depositó encima del revestimiento PEDOT:PSS mediante un revestimiento por rotación con una disolución de tolueno que contenía el 0,95 % de poli[2-(6-ciano-6-metilheptiloxi)-1,4-fenileno] (ADS120BE, disponible del American Dye Source, Inc) y el 0,05 % de tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III) (ADS051 RE, disponible del American Dye Source, Inc) a 3000 revoluciones/minuto y se secó bajo una corriente de aire caliente a 100 °C. Los electrodos de trabajo de baja función se depositaron encima del revestimiento de emisión por deposición de vapor mediante una máscara de sombras a 0.133mPa (1 X 10⁻⁶ Torr). La mitad del fotodiodo fue expuesto entonces usando un láser YAG triple (disponible de Spectra Physics) con una emisión a 365 nm con una densidad de energía de 200 mJ/cm² por el lado ITO. El fotodiodo expuesto fue girado entonces usando una polarización de 20 V. El área expuesta emite luz azul, mientras que el área no expuesta emite luz de área.

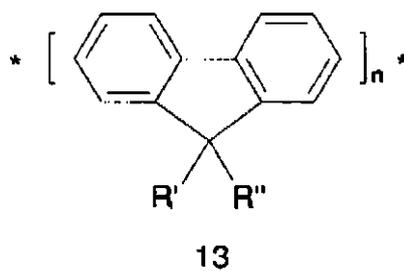
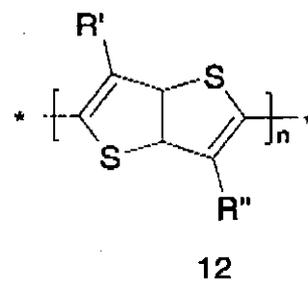
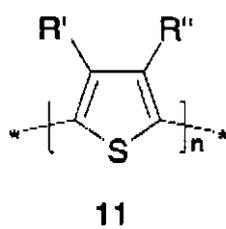
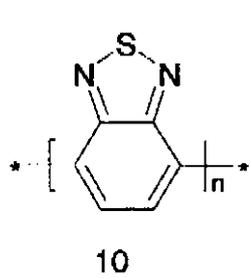
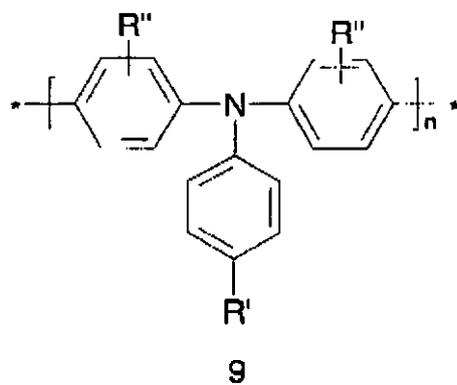
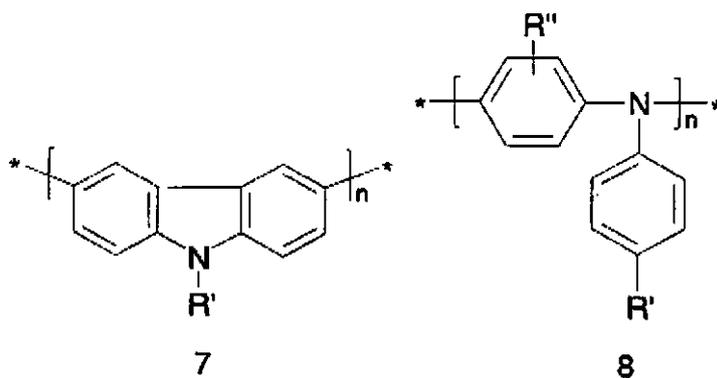
REFERENCIAS:

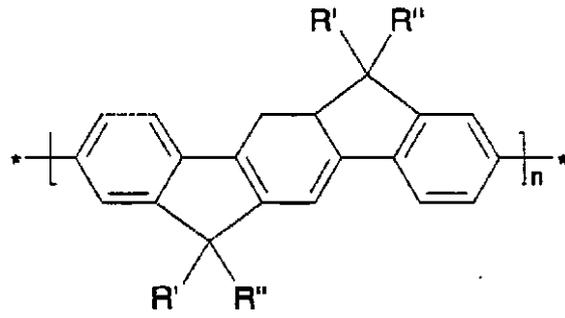
- 30 1. McGehee, M. D., Bergstedt, T., Zhang, C., Saab, A. P., O'Regan M. B., Bazan, G. C., Srdanov, V. I., Heeger, A. J. Narrow Bandwidth Luminescence from Blends with Energy Transfer from Semiconducting Conjugated Polymers to Europium Complexes, *Advanced Materials* 1999, 11 (16).
2. Trattng, G., Pogantsch, A., Langer, G., Kern, W., Zojer E. Polymer-based red, green, and blue emitting devices fabricated by reductive photopatterning, *Applied Physics Letters* 2002, 81 (22).

REIVINDICACIONES

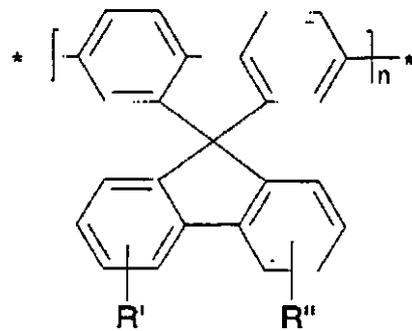
1. Un método para grabar información en una composición luminiscente, que comprende:
- a) proporcionar una composición luminiscente que comprende, en un vehículo adecuado o diluyente, al menos un primer y segundo compuesto luminiscente, en el que el primer compuesto luminiscente es un compuesto donador luminiscente que tiene un espectro de emisión luminiscente máximo en una longitud de onda dada, en el que el segundo compuesto luminiscente es un aceptador compuesto luminiscente que tiene un espectro de absorción máxima en una longitud de onda más larga que la longitud de onda dada, y en el que el espectro de emisión del compuesto donador luminiscente al menos se sobrelapa parcialmente al espectro de absorción del compuesto aceptador luminiscente;
 - b) combinar dicha composición con un sustrato, de modo que al menos una parte de la composición esté disponible para la exposición a una fuente de fotones, y;
 - c) fijar la información en sitios predeterminados en dicha composición combinada por la exposición localizada a una fuente de fotones, causando dicha fijación un patrón de información cuando se expone a un dispositivo de descifrado de luminiscencia.
2. El método según la reivindicación 1, en el que dichos compuestos donador y aceptador luminiscentes son seleccionados del grupo que consiste en un material orgánico conjugado, un material orgánico no conjugado, un abrillantador óptico y un complejo metálico orgánico.
3. El método según la reivindicación 2, en el que dicho material orgánico conjugado se selecciona del grupo que consiste en dímeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y dendrímeros, que contienen unidades monoméricas derivadas de fenileno, bifenileno, naftalina, antraceno, fluoreno, bifuoreno, espirofluoreno, fenileno-vinileno, carbazol, pireno, arilamina, tiofeno, bitiofeno, benzo(2,1',3)tiadiazol, fenantrolina y sus derivados.
4. El método según la reivindicación 3, en el que dicho material orgánico conjugado se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas siguientes:



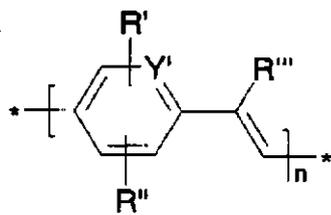




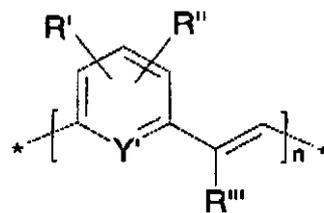
14



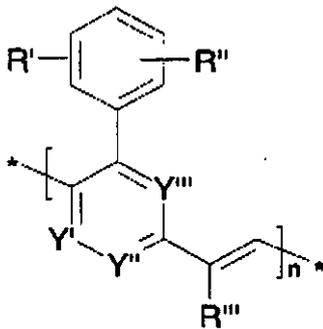
15



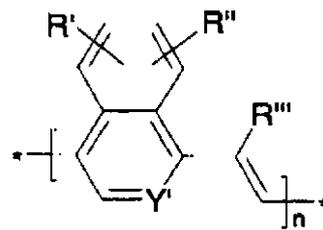
16



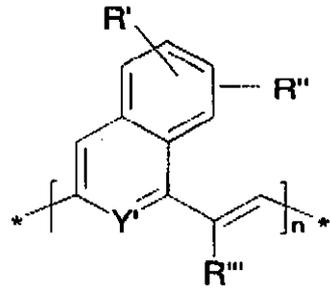
17



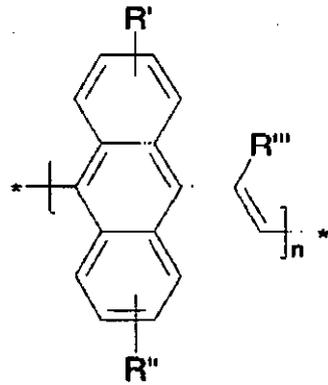
18



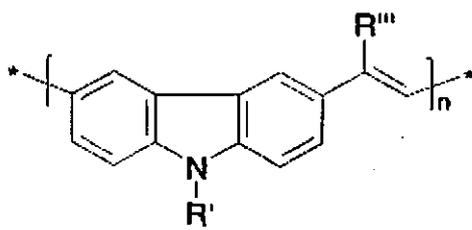
19



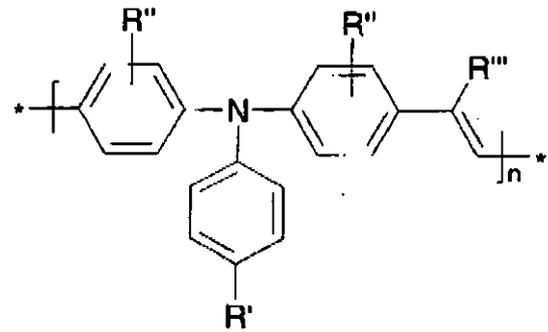
20



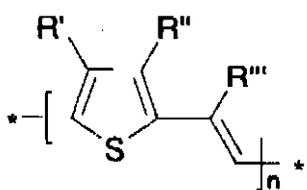
21



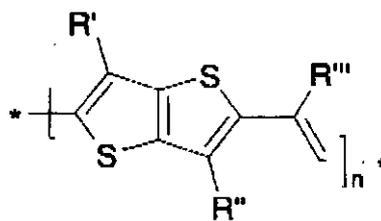
22



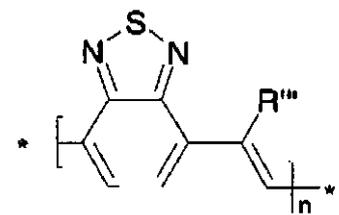
23



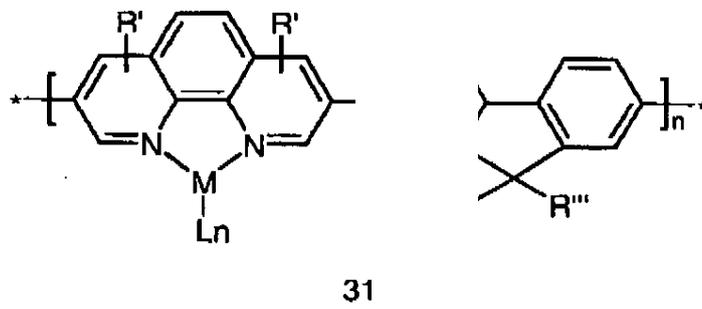
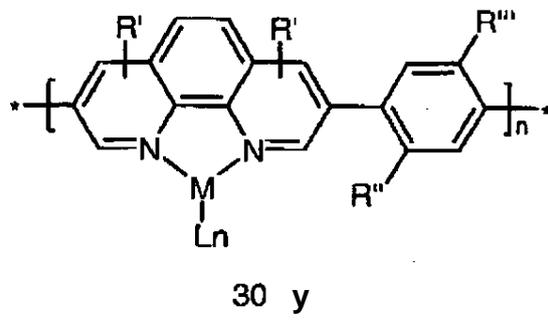
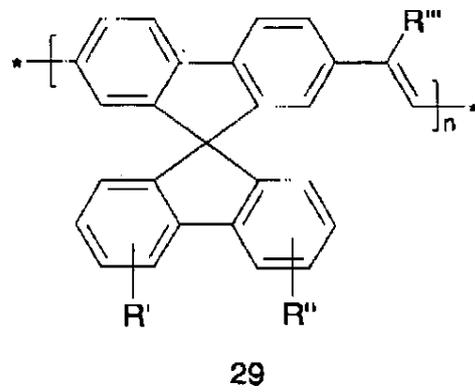
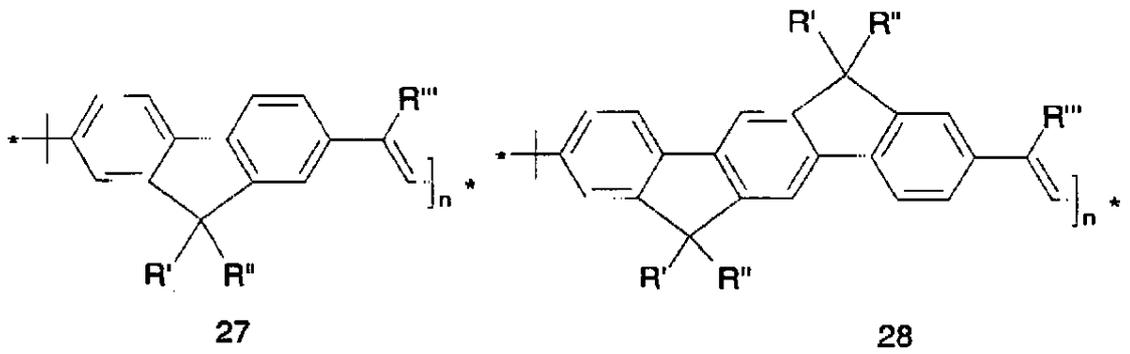
24



25

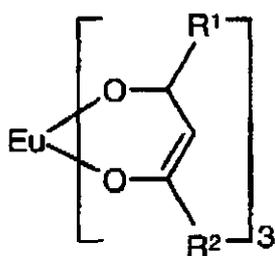


26



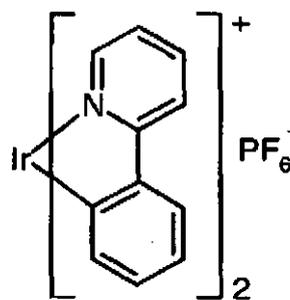
en donde:

- R' y R" son idénticos o diferentes, cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada o cíclica, donde uno o varios grupos CH₂ no adyacentes son opcionalmente sustituidos por -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR² R³)⁺-A⁻, o -CONR⁴- o un grupo alcoxi de cadena lineal o ramificada o cíclica que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, donde uno o varios grupos CH₂ no adyacentes son sustituidos por -O-, -S-, CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR² R³)⁺-A', o -CONR⁴- y uno o varios átomos H en cada caso pueden ser sustituidos por F, o bien CN, F, Cl o cualquier grupo arilo con de 4 a 14 átomos de carbono que están opcionalmente sustituidos por uno o varios radicales no aromáticos;
- R''' es H o CN;
- R¹, R², R³, R⁴: idénticos o diferentes, radicales hidrocarburos alifáticos o aromáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono o H;
- Y', Y'', Y''' son idénticos o diferentes y son CH o N;
- n varía de 2 a 1.000.000;
- M Ln es el complejo metálico, que se deriva de LiBr, Mg(OCOCH₃)₂, Zn(OCOCH₃)₂, Al₂(SO₄)₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, PdCl₂, AgPF₆ o LaCl₃.



32

or



33.

15

5. El método según la reivindicación 4, en el que dicho material orgánico conjugado se selecciona del grupo que consiste en:

- 4,4-Bis(9-etil-3-carbazolovinilen)-1,1'-bifenilo;
- 9,10-Bis[(9-etil-3-carbazoil)-vinilenil]-antraceno;
- 4,4'-Bis(difenilvinilenil)-bifenilo;
- 1,4-Bis(9-etil-3-carbazolvinilen)-2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-benceno;
- 1,4-Bis(9-etil-3-carbazolvinilen)-2,5-di(2-etilhexiloxi)-benceno;
- 4,4'-Bis(difenilvinilenil)antraceno;
- 1,4-Bis(9-etil-3-carbazovinilen)-9,9-dihexilfluoreno; y
- 1,4-Bis(9-etil-3-carbazovinilen)-9,9-dioctilfluoreno.

25

6. El método según la reivindicación 2, en el que dicho material orgánico no conjugado se selecciona del grupo que consiste en dímeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y dendrímeros, que contienen unidades monoméricas derivadas de acrilato, metacrilato, estireno, epóxido, alcohol de vinilo, carbonato, amida y uretano, y contiene grupos pendientes fluorescentes y/o fosforescentes o grupos finales seleccionados del grupo que consiste en carbazol, pireno, antraceno, tioxantona, pireleno imida, xantano, complejos de europio, complejos de iridio, complejos de aluminio, complejos de rutenio y complejos de cinc.

30

7. El método según la reivindicación 2, en el que dicho abrillantador óptico se selecciona del grupo que consiste en derivados del ácido 4,4'-bis(triazin-2-ilamino)estilbeno-2,2'-disulfónico, mono(azol-2-il)estilbenos, bis(azol-2-il)estilbenos, derivados estirilo del benceno y bifenilo, pirazolinás, derivados de bis(benzazol-2-ilo) que tienen como anillo de fenilo sustituyentes alquilo, COO-alquilo, y derivados de SO₂-alquilo, bis(benzoxazol-2-ilo), derivados de bis(benzimidazol-2-ilo), coumarinas, carboestirilos,

35

naftalimidias, alcoxinaftalimidias, derivados de dibenzotiofeno-5,5-dióxido, derivados de pireno y piridotriazoles.

5 **8.** El método según la reivindicación 7, en el que dicho abrillantador óptico se selecciona del grupo que consiste en derivados del ácido 4,4'-bis(triazin-2-ilamino)estilbeno-2,2'-disulfónico en el que los grupos triazinilo son sustituidos con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en: anilino; ácido sulfanílico; ácido metanílico; metilamino; N-metil-N-hidroxiethylamino; bis(hidroxiethylamino); morfolino; dietilamino, y de los grupos siguientes: 2-(estilben-4-il)naftotriazoles, 2-(4-fenilestilben-4-il)benzoxazoles, ácido 4,4'-bis(triazol-2-il)estilbeno-2,2'-disulfónico, 1,4-bis(estiril)benzenos, 4,4'-bis(estiril)bifenilos, 1,3-difenil-2-pirazolinias, derivados de bis(benzazol-2-il) que tienen como anillo fenilo sustituyentes del grupo: alquilo, COO-alquilo, y SO₂-alquilo; derivados de bis(benzoxazol-2-ilo), 2-(benzofuran-2-ilo) benzimidazoles, 7-hidroxi y 7-(amino sustituido)coumarinas, derivados de 4-metil-7-amino- coumarina, esculetin- \square -metilumbelliferona, 3-fenil-7-(triazin-2-ilamino) coumarinas, 3-fenil-7-aminocoumarina, 3-fenil-7-(azol-2-il) coumarinas, y 3,7-bis(azolil) coumarinas; carboestirilas, naftalimidias, alcoxinaftalimidias, derivados de dibenzotiofen-5,5-dioxido, derivados de pireno y piridotriazoles.

10 **9.** El método según la reivindicación 2, en el que dicho complejo metálico orgánico se deriva de elementos seleccionados del grupo que consiste en europio, cinc, iridio, aluminio, galio y terbio, y sus mezclas.

15 **10.** El método según la reivindicación 9, en el que dicho complejo metálico orgánico se selecciona del grupo que consiste en:

- 20 • Tris(benzoilacetato)mono(fenantrolina)europio (III),
 • Tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolin)europio (III),
 • Tris(dibenzoilmetano)mono(5-aminofenantrolina)europio (III),
 • Tris(dinaftoilmetano)mono(fenantrolina)europio (III),
 • Tris (dibifenoilmetano)mono(fenantrolina)europio (III),
 25 • Tris (dibenzoilmetano)mono(4,7-dimetilfenantrolina)europio (III),
 • Tris (dibenzoilmetano)mono(4,7-difenilfenantrolina)europio (III),
 • Bis(8-hidroxiquinolato)cinc,
 • Bis(2-metil-8-hidroxiquinolato)cinc,
 • tris(2-fenilpiridinato-N,C²)picolato de iridio (III),
 30 • tris(2-(4-tolil)piridinato-N,C²)picolinato de iridio (III),
 • bis(2-(4,6-difluorofenil)piridinato-N,C²), de iridio (III)
 • bis(2-(2'-benzotienil)piridinato-N,C³) (acetilacetato) de iridio (III),
 • Tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio (III),
 • Tris(2-metil-8-hidroxiquinolato) de aluminio (III),
 35 • Tris(8-hidroxiquinolato) de galio (III),
 • Tris(2-metil-8-hidroxiquinolato) de galio (III), y
 • Tris(3-metil-1-fenil-4-trimetil-acetil-5-pirazolina) de terbio (III)

11. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho primero y segundo compuesto luminiscente son combinados como un material complejo simple.

40 **12.** El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende además resinas de aglomerante poliméricas y/o estabilizadores orgánicos.

13. El método según la reivindicación 12, en el que dichas resinas de aglomerante poliméricas se seleccionan del grupo que consiste en polímeros de met(acrilato), polímeros de uretano, polímeros de carbonato, polímeros de éster y polímeros de amida.

45 **14.** El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición muestra propiedades luminiscentes máximas en longitudes de onda de emisión entre 370 y 1100 nm.

15. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto aceptador luminiscente es tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolina)-europio (III) y el compuesto donador luminiscente es el polivinilcarbazol.
- 5 16. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto aceptador luminiscente es tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolina)-europio (III) y el compuesto donador luminiscente es poli[2-(6-ciano-6-metilheptiloxi)-1,4-fenileno].
17. El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto aceptador luminiscente es tris(dibenzoilmetano)mono(fenantrolina)-europio (III) y el compuesto donador luminiscente es poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diilo).
- 10 18. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que dicho sustrato se selecciona del grupo que consiste en plástico, papel, metal, madera, vidrio y cerámica.
19. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que combinar es laminar dicha composición en el sustrato.
20. El método según la reivindicación 19, en el que dicha laminación se realiza por revestimiento.
- 15 21. El método según la reivindicación 19, en el que dicha laminación se realiza por inyección.
22. El método según la reivindicación 19, en el que dicha laminación se realiza por pulverización.
23. El método según la reivindicación 19, en el que dicha laminación se realiza en una película.
24. El método según la reivindicación 23, que comprende además, antes o después de la etapa (c) una etapa adicional de (d) laminar dicha película en un sustrato secundario.
- 20 25. El método según la reivindicación 24, en el que dicho sustrato secundario se selecciona del grupo que consiste en plástico, cartón, papel, metal, madera, vidrio y cerámica.
26. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la combinación incorpora dicha composición en el sustrato.
- 25 27. El método de la reivindicación 26, en el que la combinación incorpora dicha composición en el seno de un objeto polimérico.
28. El método de la reivindicación 27, en el que dicha incorporación comprende mezclar por fundido dicha composición en el seno de dicho objeto polimérico.
29. El método de la reivindicación 27, en el que dicha incorporación comprende una técnica de vaciado del disolvente.
- 30 30. El método de la reivindicación 27, en el que dicha incorporación comprende una técnica de vaciado de fundido en caliente.
31. El método de la reivindicación 27, en el que dicha incorporación comprende una técnica de extrusión.
- 35 32. El método de la reivindicación 27, en el que dicha incorporación comprende una técnica de laminación.
33. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, en el que dicha información es una información escrita.
34. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, en el que dicha información es una información gráfica.
- 40 35. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, en el que dicha fuente de fotones es proporcionada por una luz láser.
36. El método según la reivindicación 35, en el que la fuente de fotones tiene una densidad de energía en el intervalo de 20 a 200 mJ/cm².
- 45 37. El método según la reivindicación 36, en el que la fuente de fotones tiene una densidad de energía en el intervalo de 50 a 200 mJ/cm².
38. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, en el que dicha fuente de fotones es proporcionada por una luz UV.

- 39.** El método según la reivindicación 38, en el que la luz UV tiene una densidad de energía en el intervalo de 200 a 900 mJ/cm².
- 40.** El método según la reivindicación 38, en el que dicha fuente de fotones es proporcionada por una lámpara de mercurio.
- 5 **41.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 40, que comprende además, después de la etapa (c) una etapa de (e) leer el patrón de información en la composición exponiendo dicha información a un dispositivo de descifrado de luminiscencia.
- 10 **42.** El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 41, en el que dicho dispositivo de descifrado de luminiscencia se selecciona del grupo que consiste en una radiación UV de intensidad baja, una cámara CCD, una lámpara negra, una luz láser, y un campo eléctrico aplicado.
- 43.** El uso de dicho patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 para imprenta de seguridad.
- 44.** El uso de un patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 para marcado láser.
- 15 **45.** El uso de un patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 para antifalsificación.
- 46.** El uso de un patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 para identificación automática.
- 20 **47.** El uso de un patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 en artículos de fabricación.
- 48.** El uso de un patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 para sensores químicos.
- 49.** El uso de un patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 para biosensores.
- 25 **50.** El uso de un patrón de información como grabado según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42 para dispositivos de visualización.
- 51.** Un artículo de fabricación que comprende un patrón de información como se graba según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 42.
- 30 **52.** El artículo de fabricación según la reivindicación 51, en el que dicho artículo es una tarjeta de crédito como artículo.
- 53.** El artículo de fabricación según la reivindicación 51, en el que dicho artículo es una cinta de embalar.
- 54.** El artículo de fabricación según la reivindicación 51, en el que dicho artículo es un dispositivo de visualización de emisión ligero y flexible.
- 35 **55.** El artículo de fabricación según la reivindicación 51, en el que dicho artículo es un dispositivo de visualización de emisión ligero y rígido.

Figura 1

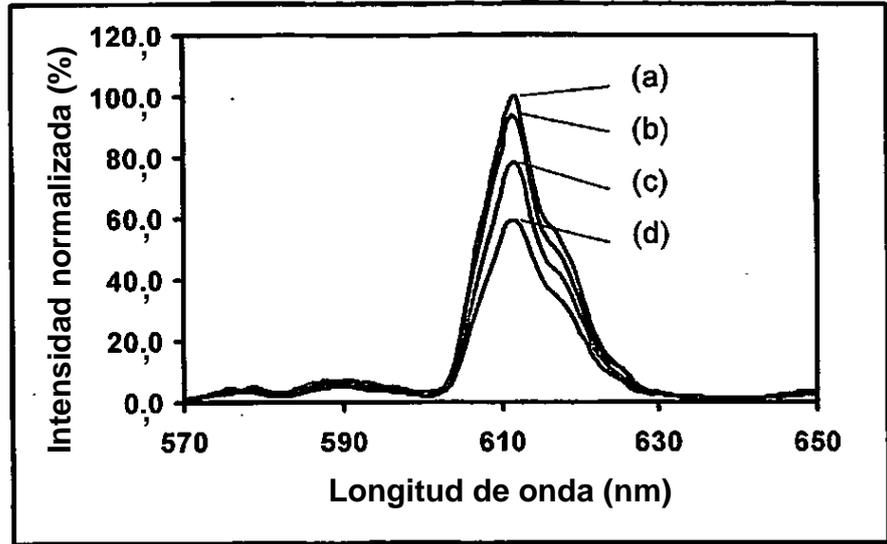


Figura 2

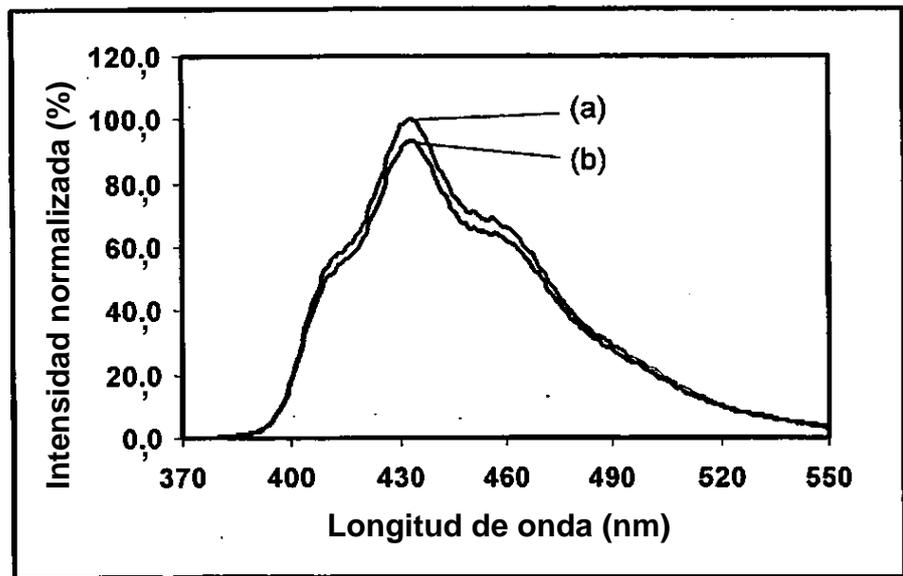


Figura 3

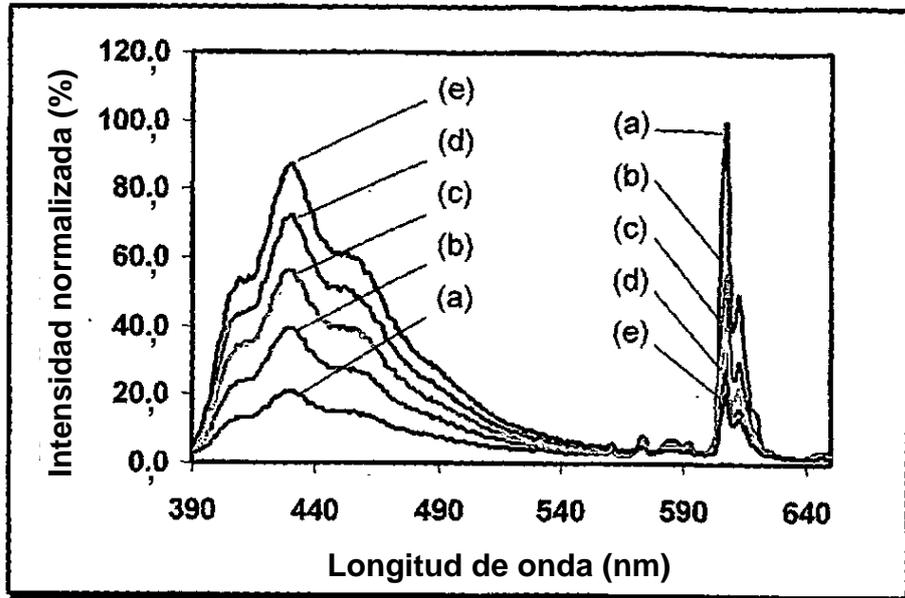


Figura 4

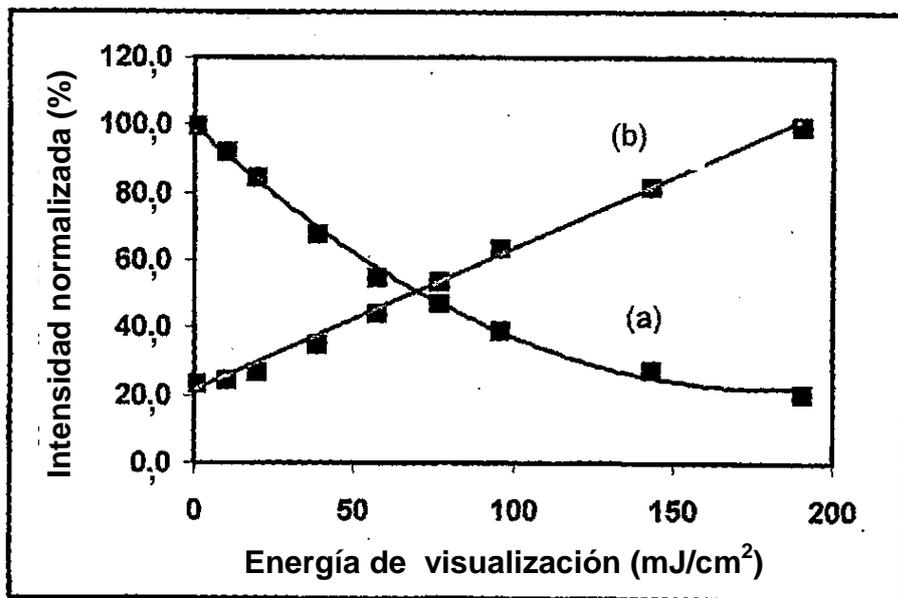


Figura 5

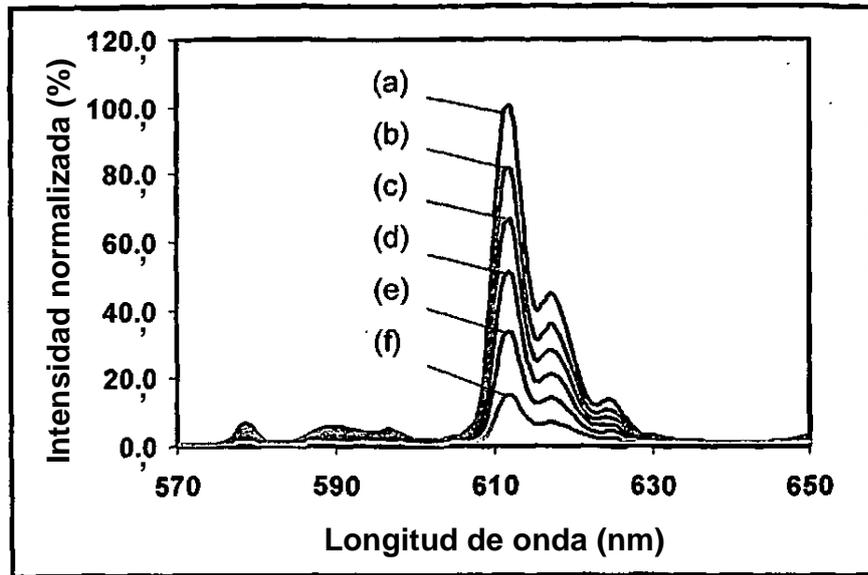


Figura 6

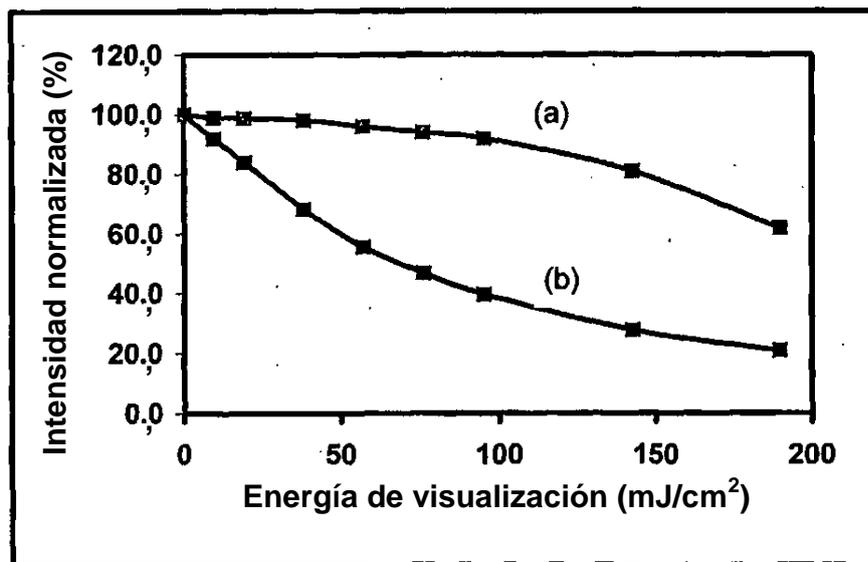


Figura 7

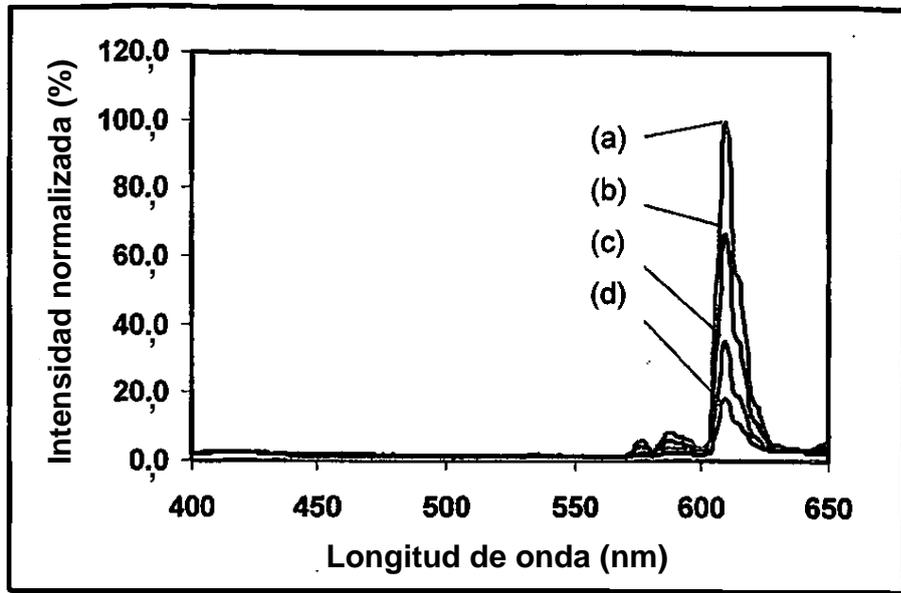


Figura 8

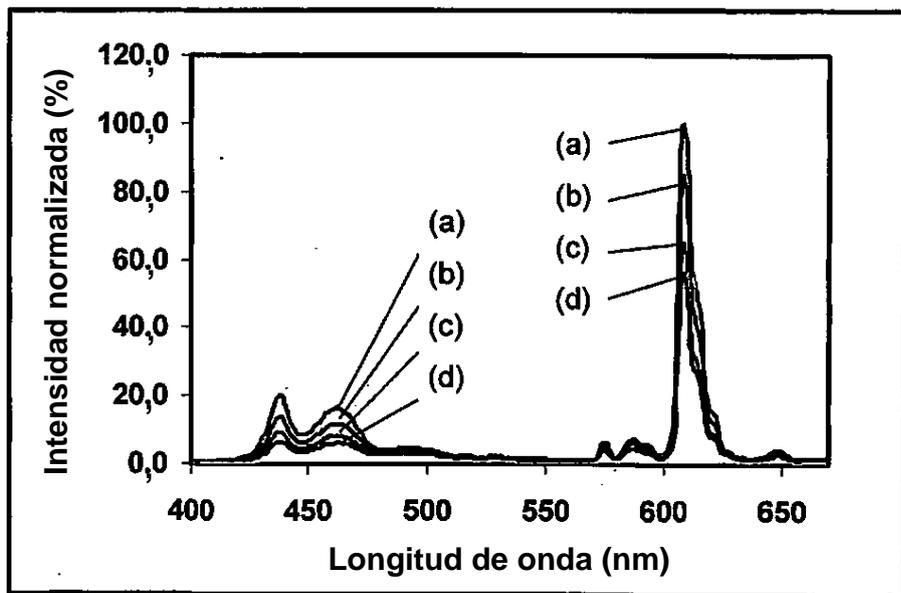


Figura 9

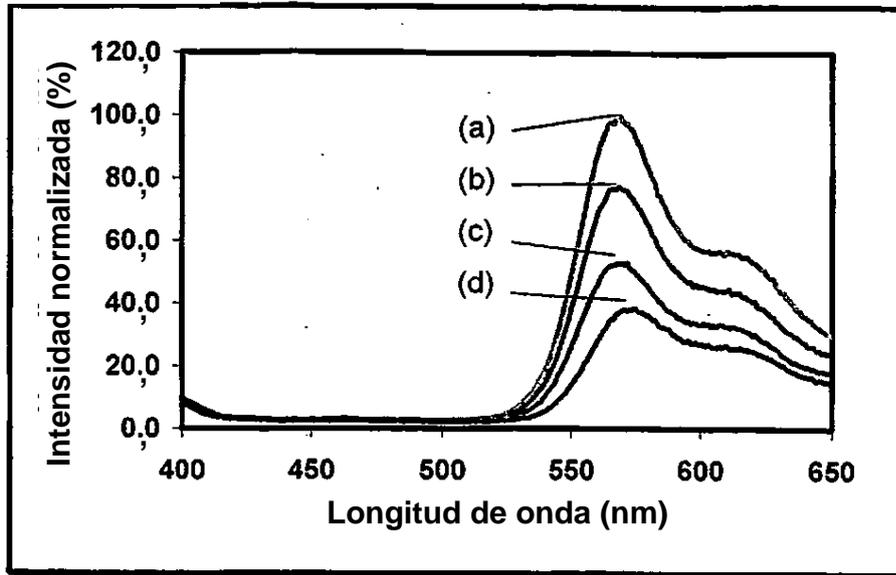


Figura 10

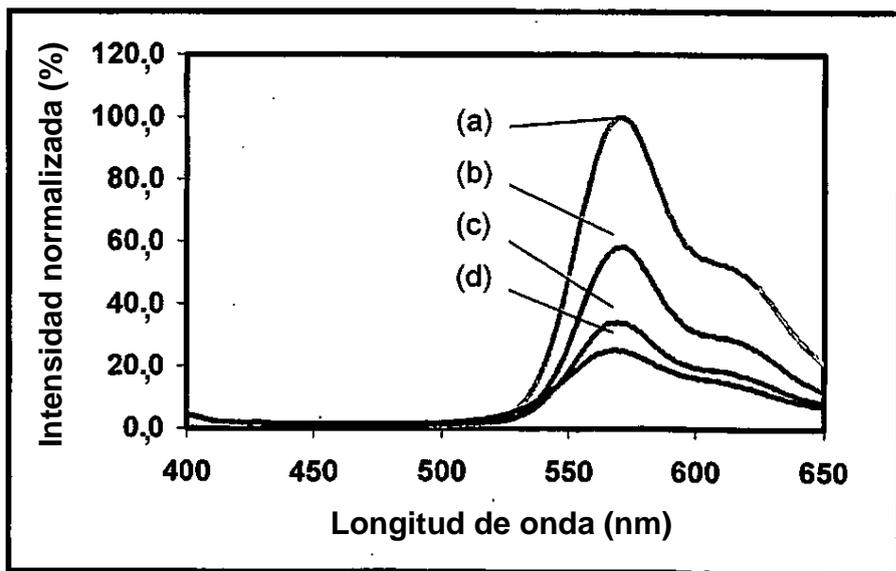


Figura 11

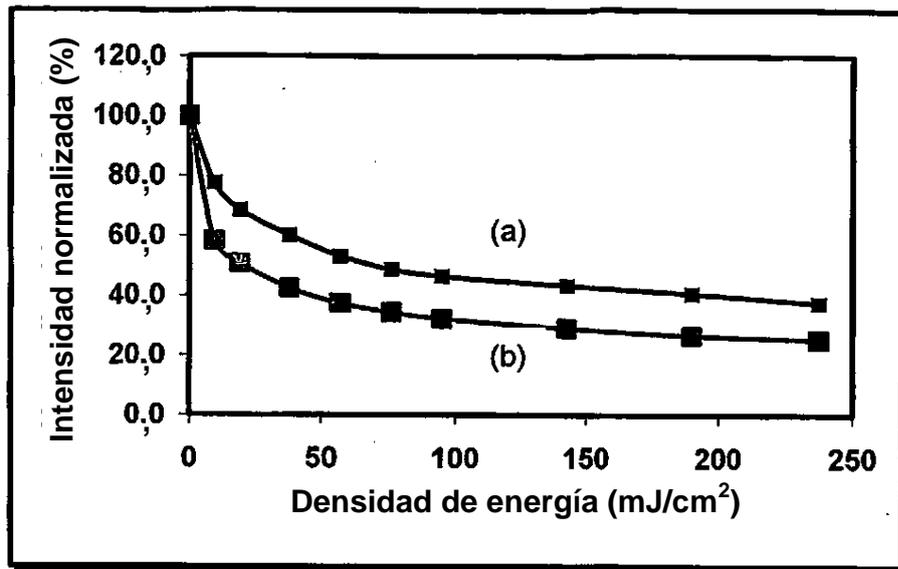


Figura 12

