



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 673**

51 Int. Cl.:
B41M 5/26 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701889 .7**
96 Fecha de presentación : **14.01.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1704057**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

54 Título: **Formación de imágenes mediante láser.**

30 Prioridad: **14.01.2004 GB 0400813**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2011

73 Titular/es: **DataLase Ltd.**
Unit 3, Wheldon Road
Widnes, Cheshire WA8 8FW, GB

72 Inventor/es: **Khan, N. y**
Walker, M.

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 361 673 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

Formación de imágenes mediante láser.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la formación de imágenes mediante láser.

Antecedentes de la invención

10 Los documentos WO02/068205 WO02/074548, WO2004/043704, WO2005/012442 y US nº 6.444.068 describen la formación de imágenes mediante láser y también materiales que pueden utilizarse para este fin. Los ejemplos que se proporcionan implican típicamente la utilización de láseres de energía elevada.

15 Tiene muchos atractivos la utilización de fuentes de IR cercano sin contacto, en particular láseres de diodo, para generar imágenes desde recubrimientos para aplicaciones, tales como el empaquetamiento de información variable. Atributos favorables de láseres de diodo, tales como economía, portabilidad y facilidad de utilización, son atractivos para las necesidades actuales en la industria de empaquetamiento, tal como el etiquetado propio.

20 Mediante la incorporación, en formulaciones de tinta, de materiales que absorben radiación de fuentes de IR lejano a IR medio tales como calor (desde ~1 hasta 20 μm) y láser de CO_2 (~10 μm), se han producido recubrimientos que generarán una imagen coloreada diferenciada con la exposición a esta longitud de onda de energía pero no fuentes de IR cercano. Mediante la incorporación, en estas mismas formulaciones de tinta, de materiales que absorben radiación de fuentes de IR cercano tales como láseres de diodo (~1 μm), se han producido recubrimientos que
25 generarán una imagen coloreada diferenciada con la exposición a irradiación de IR cercano, medio o lejano.

Anteriormente, se han utilizado sales de cobre (véanse los documentos US 5.840.791 A, US 20030191223 A y US 20020016394 A) como compuestos "activos con luz láser". Se han utilizado en piezas moldeadas de polímero termoplástico, composiciones de polvo de polímero termoplástico y resina termoplástica, etc., para el marcado con
30 láser de componentes de plástico. Son conocidas sales de cobre inorgánicas, tales como hidroxifosfato de cobre (II), pirofosfato de cobre (II) y sulfato de cobre (II), y sales de cobre orgánicas tales como fumarato de cobre (II), maleato de cobre (II) y oxalato de cobre (II).

Sumario de la invención

35 La presente invención utiliza una sal de cobre como material revelador de color/absorbente de IR funcional que, con la absorción de la radiación de una fuente de láser, puede producir directamente una reacción de formación de color cuando está en combinación con un componente que de otro modo experimentará la reacción deseada con la irradiación a una longitud de onda superior. Por ejemplo, puede utilizarse en combinación con un componente de
40 anión oximetálico en un recubrimiento aplicado, para generar una imagen coloreada diferenciada. Alternativamente, se utiliza un componente de formación de color, para generar una imagen diferenciada.

Según la presente invención, puede entenderse el potencial de utilización de láseres de diodo y de CO_2 para
45 aplicaciones de formación de imágenes en por ejemplo, de empaquetamiento. Se ha mostrado que, mediante la aplicación de tintas formadoras de película líquida sobre diversos sustratos para producir recubrimientos que pueden producir un cambio de color diferenciado, la exposición a fuentes de IR cercano produce buenos resultados que dependen principalmente de la formulación de la tinta.

Descripción de formas de realización preferidas

50 Un componente esencial para su utilización en la presente invención es una o más sales de cobre. También pueden utilizarse sales polimetálicas. Se caracterizan por la presencia de dos o más centros metálicos en compuestos de óxido y normalmente pueden componerse de varios metales de transición diferentes y sus óxidos. Por ejemplo, una sal metálica binaria de óxido de cobre y tungsteno o cobre y molibdeno proporcionará un recubrimiento de formación
55 de imágenes mediante láser de diodo de una sola molécula en el que no se requiere un absorbente de IR cercano eterno. Por tanto, un absorbente de IR cercano y un componente de marcado se combinan dentro de la misma molécula y en la práctica se retienen estrechamente en contacto dentro de partículas diferenciadas individuales del recubrimiento.

60 El absorbente de IR debe ser compatible con la química de cambio de color, no debe presentar ninguna o debe presentar una mínima absorción en la región visible del espectro de absorción, y debe ser un absorbente eficaz de 800-2.000 nm ($\lambda_{\text{máx}}$ preferida de aproximadamente 1000 nm). Preferentemente, el absorbente de IR es de naturaleza inorgánica. Debe presentar una estabilidad térmica mayor que 200°C y buena estabilidad a la luz y resistencia a la intemperie. Debe ser incoloro o debe conferir un mínimo color en la formulación de recubrimiento
65 acabada. Las características preferidas adicionales del absorbente de IR son que debe ser estable en agua, debe presentar una mínima solubilidad en agua, debe ser compatible con aglutinantes a base de agua/compatible con

disolventes orgánicos comunes, respetuosos con el medio ambiente, disponibles inmediatamente y no tóxicos.

Salas de cobre particularmente adecuadas (que se proporcionarán a continuación sólo a título ilustrativo) pueden ser una o más de una gama de materiales, por ejemplo, hidroxifosfato de cobre (II) o pirofosfato de cobre (II). Sales polimetálicas adecuadas son, por ejemplo, óxido de molibdeno y cobre (II) y óxido de tungsteno y cobre (II). Una formulación de tinta adecuada puede comprender del 1 al 50, por ejemplo del 1 al 10 % p/p de la sal.

Más generalmente, pueden utilizarse las siguientes, como sales que presentan propiedades de absorción de IR cercano: ftalocianina de cobre (II) (diversas) por ejemplo cloruro de ftalocianina de A,B,C,D-tetrakis(piridinometil)Cu(II), 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro-29h,31h-ftalocianina de cobre (II), 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina de cobre (II), 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxi-2,3-naftalocianina de cobre (II), 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxi-29h,31h-ftalocianina de cobre (II), 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(octiloxi)-29h,31h-ftalocianina de cobre (II), ftalocianina de cobre (II), sal de tetrasodio de ácido tetrasulfónico de ftalocianina de cobre (II), sal de tetrasodio de ácido 3,4',4'',4'''-tetrasulfónico de ftalocianina de cobre, 4,4',4'',4'''-tetraaza-29h,31h-ftalocianina de cobre (II), 2,9,16,23-tetra-terc-butyl-29h,31h-ftalocianina de cobre (II), 3,10,17,24-tetra-terc-butyl-1,8,15,22-tetrakis(dimetilamino)-29h,31h-ftalocianina de cobre (II), tetrakis(4-cumilfenoxi)ftalocianina de cobre (II), poli(ftalocianina de cobre), 2,3-naftalocianina de cobre (II), rayón de ftalocianina de cobre, Avecia Projet 830 NP, Projet 900 NP, Projet 825 LDI, Projet 830 LD, hidroxidofosfato de cobre (II), pirofosfato de cobre (II) hidratado, acetato de cobre (II), acetato de cobre (II) hidratado, hidroxidocarbonato de cobre (II) (carbonato básico de cobre), acetilacetato de cobre (II), pirofosfato de cobre (II) hidratado, acetato de cobre (II) hidratado, formiato de cobre (II) tetrahidratado, d-gluconato de cobre (II) tetrahidratado, oxalato de cobre (II) hemihidratado, acrilato de cobre (II), bencenosulfonato de cobre (II) hidratado, bis(6,6,7,7,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-diocanodionato) de cobre (II), bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobre (II), citrato de cobre (II), bromuro de cobre (II), cloruro de cobre (II), cloruro de cobre (II) dihidratado, fluoruro de cobre (II), fluoruro de cobre (II) hidratado, yodato de cobre (II), ciclohexanobutirato de cobre (II), 3,5-diisopropilsalicilato de cobre (II) hidratado, 2-etilhexanoato de cobre (II), hexafluoroacetilacetato de cobre (II) hidratado, hidróxido de cobre (II), isopropóxido de cobre (II), metacrilato de cobre (II), metacriloxietilacetato de cobre (II), metóxido de cobre (II), nitrato de cobre (II) hidratado, óxido de cobre (II), perclorato de cobre (II) hexahidratado, 2-pirazincarboxilato de cobre (II), estearato de cobre (II), sulfato de cobre (II) hidratado, tartrato de cobre (II) hidratado, tetrafluoroborato de cobre (II) hidratado, trifluoroacetato de cobre (II) hidratado, trifluoroacetilacetato de cobre (II), trifluorometanosulfonato de cobre (II), sal de cobre (II) de alfa-(5-cloro-2-piridilimino)-o-cresol, sal de cobre (II) de alfa-(3,5-dicloro-2-piridilimino)-o-cresol, sal de cobre (II) de alfa-(3-metil-2-piridilimino)-o-cresol, sal de cobre (II) de alfa-(4-metil-2-piridilimino)-o-cresol, sal de cobre (II) alfa-(6-metil-2-piridilimino)-o-cresol, sal de cobre (II) de alfa-(2-piridilimino)-o-cresol, tetraclorocuprato (II) de amonio dihidratado, (9-antriletinil)cobre, batocuproinadisulfonato de disodio y cobre, sal de cobre (I) de bencenotiol, sal de cobre (II) de ácido benzoico dihidratado, sal de cobre (I) de 2-benzotiazolilacetileno, hidróxido de bis(etilendiamina)cobre (II), bis(2-metoxi-6-(4-metil-2-piridiniliminometil)fenolato)cobre, [bis(trimetilsilil)acetileno](hexafluoroacetilacetato)cobre (I), borohidruro de bis(trifenilfosfina)cobre (I), ((4-bromofenil)-tio)-cobre (I), bromotris(trifenilfosfina)cobre (I), sal de cobre de clorofilina de sodio, clorotris(trifenilfosfina)cobre (I), acetato de cobre (I), bis(6,6,7,7,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato) de cobre, bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobre, bromuro de cobre (I), complejo de sulfuro de dimetilo-bromuro de cobre (I), complejo de sulfuro de metilo-bromuro de cobre (I), 1-butanotiolato de cobre (I), cloruro de cobre (I), complejo de 1,5-ciclooctadieno-cloruro de cobre (I), cianuro de cobre (I), ciclohexanobutirato de cobre (II), 3,5-diisopropilsalicilato de cobre (II) hidratado, di(2-naftoato) de cobre (II), 2-etilhexanoato de cobre (II), heptadecanoato-palmitato de cobre (II), hidroxifluoruro de cobre (II), yoduro de cobre (I), complejo de fosfito de trimetilo-yoduro de cobre (I), naftenato de cobre, nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado), nonadecanoato-estearato de cobre (II), óxido de cobre (I), oxiclururo de cobre, perclorato de cobre (II) hexahidratado, fosfato de cobre (II) dihidratado, 2-pirazincarboxilato de cobre (II), sulfuro de cobre (I), sulfuro de cobre (II), tetrafluoroborato de cobre (II) hidratado, tiocianato de cobre (I), tiufenolato de cobre (I), trifluoroacetato de cobre (II) hidratado, trifluoroacetilacetato de cobre (II), trifluorometanosulfonato de cobre (II), complejo de benceno-trifluorometanosulfonato de cobre (I), complejo de tolueno-trifluorometanosulfonato de cobre (I), tetrakis (metanosulfato) de cobre-2(3)-9(10)-16(17)-23(24)-tetrametil-2(3)-9(10)-16(17)-23(24)-tetra-azoniaftaloeyanina, dibromo(1,10-fenantrolina)cobre (II), dicloro(n-(2-piridilmetil)anilina-N,N')cobre (II), sal de trisodio y cobre (II) de ácido dietilentriamino-pentaacético, cloruro de di-μ-hidroxi-bis(N,N,N',N'-tetrametiletildiamina)cobre (II), complejo de cobre de ácido 1,8-dihidroxi-2-nitroso-3,6-naftalenodisulfónico, (N,N'-diisopropilacetamidinato)cobre (I), ((3,4-dimetoxifenil)etnil)cobre, dinitrato(1,10-fenantrolina)cobre (II), alfa-acetil-3-(fluorosulfonil)benzoilacetato de etilo y cobre (II), alfa-acetil-3-(metoxicarbonil)benzoilacetato de etilo y cobre (II), alfa-acetil-4-(metoxicarbonil)benzoilacetato de etilo y cobre (II), benzoilacetato de etilo y cobre (II), 2-clorobenzoilacetato de etilo y cobre (II), (etilciclopentadienil)(trifenilfosfina)cobre (I), sal de disodio y cobre (II) de ácido etilendiaminatetraacético, 2-fluorobenzoilacetato de etilo y cobre (II), 3-(fluorosulfonil)benzoilacetato de etilo y cobre (II), 2-(4-(pentiloxi)benzoil)acetato de etilo y cobre (II), sal de cobre (II) del ácido 3-(fluorosulfonil)benzoico, hexámero de hidrido(trifenilfosfina)cobre (I), complejo de cobre (II) de 2-(1-hidroxietiliden)-1-ciclopentanona, sal de cobre (II) de 8-hidroxiquinolona, yodo(trimetilfosfito)cobre (I), azul Pontamine Copper, acetoacetato de metilo y cobre (II), 3-oxoeicosanoato de metilo y cobre (II), 2-nitro-5,10,15,20-tetrafenil-21h,23h-porfina-cobre (II), 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21h,23h-porfina-cobre (II), sal de cobre (II) del ácido oleico, derivado de cobre (I) de 1-fenil-3-(2-tienil)-1,3-propanodiona, sal de cobre (II) de ácido ftálico, N-piruvilidenglicinato(acuo)cobre (II) dihidratado, sulfato de tetraamina-cobre (II) monohidratado, hexafluorofosfato de tetrakis(acetonitrilo)cobre (II), 5,10,15,20-tetrafenil-21h,23h-porfina-cobre (II), hexámero de hidruro de trifenilfosfina-cobre (I), sulfato de tris(etilendiamina)cobre (II),

marrón Calcoloid Copper y otros.

También pueden utilizarse minerales de cobre, tales como ajoita, antlerita, arsentsuberita, arturita, atacamita, auricalcita, azurita, bayoldonita, boleita, bornita, bournonita, latón, brochantita, buttgenbachita, calciovolborthita, caledonita, chalcantita, calcosita, calcofilita, calcopirita, calcosiderita, calcotriquita, crisocola, clinoclasa, conicalcita, connellita, cornetita, covelita, cubanita, cumengita, cuprita, cuproadamita, cuproslodowskita, cianotriquita, diaboleita, dioplasa, domeykita, duftita, emplectita, enargita, graemita, kinoita, knaufita, kolwezita, ktenasita, libethenita, linarita, lironita, malaquita, meta-torbernita, meta-zeunerita, mixita, mottamita, olivenita, papagoita, plancheita, polibasita, pseudoboleita, pseudomalaquita, quetzalcoatlita, rosasita, shattuckita, spangolita, tennantita, tetrahedrita, torbernita, tsumebita, turquesa, veszelyita, volbortita, zeunerita y otros.

Las sales metálicas binarias adecuadas incluyen óxido de cobre, zinc y hierro, yoduro mercúrico de cobre, tetrayodomercurato (II) de cobre (I), óxido de cobre y hierro, óxido de cobre y aluminio, cromito de cobre, seleniuro de cobre (I), seleniuro de cobre (II), selenito de cobre (II) deshidratado, niobato de cobre, telururo de cobre (I), telururo de cobre (II), óxido de itrio, bario y cobre, hidroxicarbonato de itrio, bario y cobre, carbonato de óxido de itrio, bario y cobre, óxido de bismuto, plomo, estroncio, calcio y cobre, óxido de bismuto, estroncio, calcio y cobre, niobato de cobre (II), selenito de cobre (II) dihidratado, seleniato de cobre (II) pentahidratado y óxido de bismuto, plomo, estroncio, calcio y cobre.

Las sales metálicas binarias adecuadas para la doble finalidad de absorción de IR cercano y de marcado con láser incluyen óxido de molibdeno y cobre (II), óxido de tungsteno de cobre (II) y óxido de vanadio y cobre (II).

Dichas sales metálicas binarias también pueden utilizarse como absorbentes de IR cercano en combinación con otros materiales de marcado con láser tales como AOM. Las sales metálicas adecuadas para el marcado con láser incluyen compuestos de molibdeno (VI), tungsteno (VI), vanadio (VI) antimonio (V) y hierro. Son ejemplos molibdato de amonio tetrahidratado, octamolibdato de amonio, polimolibdato de amonio, decamolibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, ácido silicomolibdico hidratado, ácido silicomolibdico de amonio, fosfomolibdato de sodio hidratado, fosfomolibdato de amonio hidratado, ácido fosfomolibdico hidratado, tetratiomolibdato de amonio, bis(acetilacetato)dioxomolibdeno (VI), bis(dietilditiocarbamato)dioxomolibdeno (VI), dímero de dicarbonil(pentametilciclopentadienil)molibdeno (V), 2,6-diisopropilfenilimido-neo-filiden[(s)-O-bifen]molibdeno (VI), dióxido de dicloruro de molibdeno (VI), disiliciuro de molibdeno, fluoruro de molibdeno (VI), óxido de molibdeno (VI), óxido de tetracloruro de molibdeno (VI), ácido molibdico, ácido tungstico, ácido silicotungstico, ácido silicotungstico de amonio, metatungstato de amonio hidratado, (para)tungstato de amonio, tetratiotungstato de amonio, hidrogenotungstato, bis(terc-butilimino)bis(dimetilamino)tungsteno (VI) soportado por polímero, ácido fosfotungstico hidratado, tetratiotungstato de piperidina, cloruro de tungsteno (VI), dióxido de dicloruro de tungsteno (VI), fluoruro de tungsteno (VI), óxido de tungsteno (IV), oxicluro de tungsteno (VI), ácido tungstosilícico hidratado, metavanadato de amonio, polivanadato de amonio, metavanadato de sodio, óxido de antimonio (V), acetato de tetrafenilantimonio (V), bromuro de tetrafenilantimonio (V), sulfuro de antimonio (V), óxido de hierro amarillo, óxido de hierro rojo y otros.

Los complejos de sales oximetálicas adecuados para el marcado con láser incluyen compuestos de Mo(VI), W(VI) y V(VI). Son ejemplos tetra(bis(2-etilhexilamina))octamolibdato, tetra(diciclohexilamina)octamolibdato, tetra(bis(2-etilhexilamina))octatungstato, tetra(diciclohexilamina)octatungstato, tetra(bis(2-etilhexilamina))octavanadato y tetra(diciclohexilamina)octavanadato.

Además de la sal metálica, las composiciones de la presente invención y para su utilización en la misma pueden comprender materiales del tipo descrito en las publicaciones indicadas anteriormente. En una forma de realización particular de la invención, cuando se utiliza una sal polimetálica en combinación con un componente de marcado adicional, entonces puede lograrse un color compuesto. El componente de marcado puede ser uno o más de una gama de materiales tales como, por ejemplo, precursor de colorante, revelador de color + precursor de colorante, sal oximetálica, sal oximetálica + precursor de colorante, complejo oximetálico, o complejo oximetálico + precursor de colorante. Otros componentes adecuados incluyen precursores de pigmento. Cualquiera de dichas componentes puede ser polimérico o halogenado, también pueden utilizarse materiales celulósicos o azúcares. Ejemplos de azúcares y polímeros carbonizables son poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxipolipolcelulosa, fructosa, glucosa, sacarosa y almidón.

Todos los materiales activos descritos anteriormente pueden soportarse sobre materiales inertes tales como alúmina, óxido de titanio, óxido de zinc, caolín o mica.

Un componente preferido para su utilización en la invención es un compuesto que incluye un anión oximetálico. En combinación con una sal, esto permite normalmente el marcado con un láser de diodo o de CO₂. Un componente de anión oximetálico adecuado puede ser uno o más de una gama de materiales, por ejemplo, octamolibdato de amonio, bis[2-(etilhexilamina)]molibdato o di(ciclohexilamina)molibdato. Una formulación de tinta adecuada comprende del 10 al 50% p/p de este componente.

Puede incluirse un componente de formación de color. Dichos materiales son muy conocidos para los expertos en la

materia. Ejemplos de agentes de formación de color adecuados incluyen uno o más de una gama de materiales convencionales, tales como materiales electrodonadores, por ejemplo, ftalidas, fluoranos y leucocolorantes, por ejemplo lactona violeta cristal. También pueden utilizarse los ácidos de Lewis, ya sean electroaceptores o generadores de ácidos; son ejemplos el hidroxibenzoato, bisfenol A, estearato de zinc y otros.

Las composiciones para su utilización en la invención pueden producirse en sistemas de aglutinantes disolventes, no disolventes y sin disolventes tales como tintas para tampografía, tintas de curado con UV, etc. Un aglutinante adecuado, que puede ser soluble en agua, soluble en álcali o un polímero de emulsión, siendo los ejemplos poli(alcohol viínilico) (disponible como Gohsenol GH-17), emulsión acrílica (disponible de Scott Bader como Texicryl 13-011), materiales disponibles como Ineos Elvacite 2013, 2028, 2043 ó 30, polivinilbutiral (disponible como Pioloform) y nitrocelulosa, por ejemplo en una cantidad comprendida entre el 10 y el 50% p/p.

También pueden utilizarse pigmentos tales como la sílice pirogénica o estearato de zinc, por ejemplo en una cantidad comprendida entre el 10 y el 50% p/p. Otros materiales que pueden utilizarse incluyen uno cualquiera o más de antioxidantes, agentes reductores, agentes lubricantes, tensioactivos, pigmentos, sensibilizadores y antiespumantes.

Cuando se formula como una tinta para su utilización en la invención, por ejemplo como una disolución, dispersión o suspensión, un líquido o disolvente portador adecuado puede ser acuoso u orgánico, y otros componentes se elegirán en consecuencia. Por ejemplo, el líquido puede ser o comprender agua o un disolvente orgánico tal como isopropanol, metil etil cetona, etanol o acetato de etilo, opcionalmente con amina y/o tensioactivo, por ejemplo en una cantidad comprendida entre el 20 y el 80% p/p. Las composiciones pueden prepararse mediante dispersión de componentes en disoluciones de aglutinantes poliméricos a base de agua tales como poli(alcohol viínilico) y emulsiones formadoras de película tales como materiales acrílicos. Estas composiciones pueden producirse utilizando:

- a) mezclado mecánico, por ejemplo agitación con paletas de arrastre de borde anterior
- b) molienda y trituración con bolas cerámicas
- c) mezclado de Silverson
- d) molienda mecánica con perlas de vidrio, por ejemplo en un molino con motor Eiger Torrance
- e) homogeneizador Ultra Turrax
- f) molienda con mortero y mano de mortero

Para ilustrar la invención, se han evaluado inicialmente sales de cobre en concentraciones adecuadas utilizando una gama apropiada de formulaciones de tinta con características y capacidades de cambio de color inherentes pero químicamente diferentes. Cuando se recubren sobre diversos sustratos, se ha logrado la formación de imágenes mediante láser en longitudes de ondas de IR cercano (700-2.000 nm).

Mediante la aplicación de tintas formadoras de película líquida sobre diversos sustratos, pueden producirse recubrimientos que pueden producir un cambio de color diferenciado. La exposición a fuentes de IR cercano puede producir resultados drásticamente diferentes, que dependen principalmente de la formulación de la tinta.

Debido al carácter notable de la tinta/recubrimientos en la producción de una imagen negra con la exposición a longitudes de ondas de láser de diodo, por ejemplo, cuando incluyen una sal de cobre y un anión oximetálico, esto puede aprovecharse adicionalmente diferenciando entre las fuentes de activación. Además, debido al carácter notable de la tinta/recubrimientos en la producción de una imagen coloreada con la exposición a longitudes de onda de láser de diodo cuando incluye sal de cobre y un componente de formación de color, esto puede aprovecharse adicionalmente diferenciando entre las fuentes de activación y para producir una gama de colores diferentes.

Una composición de o para su utilización en la invención puede utilizarse para producir un recubrimiento sensible a IR que puede aplicarse mediante una variedad de procedimientos tales como recubrimiento de saturación, flexo/huecogrado, etc. El recubrimiento puede aplicarse a una gama de sustratos tales como papel, cartulina, película de plástico flexible, cartón corrugado, etc.

Posibles medios adicionales para la invención son tintas flexográficas curables con UV, tintas *offset* curables con UV, tintas *offset* convencionales, polímeros que pueden extruirse en estado fundido y recubrimientos de polvo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Se utilizan las siguientes abreviaturas:

- CHP - hidroxifosfato de cobre (II)
- CPPH - pirofosfato de cobre (II) hidratado
- CMO - óxido de molibdeno y cobre (II)
- CTO - óxido de tungsteno y cobre (II)
- CCB - carbonato básico de cobre
- COH - oxalato de cobre hemihidratado
- CAH - acetato de cobre hidratado

CAA - acetilacetato de cobre
 CDGT - D-gluconato de cobre tetrahidratado
 CFT - formiato de cobre tetrahidratado
 AOM - octamolibdato de amonio
 CMC - carboximetilcelulosa
 CG - goma de celulosa
 HPC - hidroxipropilcelulosa

Ejemplo 1

Se han evaluado tintas a base de agua de una dispersión estabilizada en disolución de PVOH en emulsión acrílica, que comprenden un absorbente de IR cercano y una sal oximetálica. Se han demostrado cambios de color intensos, bien definidos y diferenciados con láseres de diodo (~830 nm) y de CO₂ (~10.000 nm) cuando se aplican las tintas con 1 ó 2 x 2,5 K-bar sobre diferentes sustratos, es decir papel, cartón o lámina metálica, y se han sometido a secado con aire caliente.

Se proporcionan la composición (cada cantidad de componente facilitada en % p/p) y los resultados en las tablas 1a a 1e.

Tabla 1a

Texicryl 13-011	40	25	23
Gohsenol GH-17	-	1	1
AOM	-	27	24
CHP	5	-	6
Agua	55	47	46
Sin formación de imágenes	Blanquecino/verde	Blanco	Blanquecino/verde
Expuesto (~830 nm)	Quemado	Ninguno	Negro
Expuesto (~10.000 nm)	Quemado	Negro	Negro

Tabla 1b

Texicryl 13-011 (% vn)	26
Gohsenol GH-17	1
AOM	27
CPPH	6
Agua, etc.	40
Sin formación de imágenes	Azul blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Negro
Expuesto (10.000 nm)	Negro

Tabla 1c

Texicryl 13-567 (% vn)	30	30	30
Amoniaco	3	3	3
Gohsenol GH-17	1	1	1
AOM	20	15	10
CHP	20	20	20
Agua, etc.	26	31	36
Sin formación de imágenes	Verde blanquecino	Verde blanquecino	Verde blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Negro	Negro	Negro
Expuesto (10.000 nm)	Negro	Negro	Negro

Tabla 1d

Texicryl 13-567 (% vn)	32	32	32	32
Amoniaco	5	5	5	5
Gohsenol GH-17	1	1	1	1
AOM	13	13	13	13
CHP	21	-	-	-
CPPH	-	21	-	-
CCB	-	-	21	-
COH	-	-	-	21
Agua, etc.	28	28	28	28

Tabla 1d (continuación)

Sin formación de imágenes	Verde blanquecino	Azul blanquecino	Verde blanquecino	Azul pálido blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Negro	Negro	Negro	Negro
Expuesto (10.000 nm)	Negro	Negro	Negro	Negro

5

Tabla 1e

Texicryl 13-567 (% vn)	32	32	32	32
Amoniaco	5	5	5	5
Gohsenol GH-17	1	1	1	1
AOM	13	13	13	13
CAH	21	-	-	-
CAA	-	21	-	-
CDGT	-	-	21	-
CFT	-	-	-	21
Agua, etc.	28	28	28	28
Sin formación de imágenes	Verde azulado blanquecino	Púrpura blanquecino	Azul pálido blanquecino	Verde azulado blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Negro	Negro	Negro	Negro
Expuesto (10.000 nm)	Negro	Negro	Negro	Negro

Ejemplo 2

- 10 Se han evaluado tintas a base de disolvente de una dispersión estabilizada en disolución acrílica, de alcohol/éster, que comprende un absorbente de IR cercano y una sal oximetálica sin ningún agente de formación de color convencional). Se han demostrado cambios de color intensos, bien definidos y diferenciados con los láseres de diodo y de CO₂ cuando se aplican mediante K-bar sobre sustratos diferentes, como en el ejemplo 1.
- 15 Se proporcionan las composiciones (% p/p) y los resultados en la tabla 2.

Tabla 2

Elvacite 2028	26	19	18
CHP	5	-	5
AOM	-	22	21
Sílice ahumado	-	1	1
Etanol	69	58	55
Sin formación de imágenes	Blanquecino/verde	Blanco	Blanco/verde/apagado
Expuesto (~830 nm)	Quemado	Ninguno	Negro
Expuesto (~10.000 nm)	Ligeramente quemado	Negro	Negro

Ejemplo 3

- 20 Se han evaluado las tintas a base de agua que comprenden a absorbente de IR cercano y un precursor de pigmento orgánico, es decir agentes de formación de color Pergascript dispersados Azul I2RN, Azul SRB-P y Rojo I6B en emulsión acrílica. Se han demostrado cambios de color intensos, bien definidos y diferenciados con láseres de diodo y de CO₂ cuando se aplican por K-bar en diferentes sustratos como en el ejemplo 1.

25

La composición (% p/p) y los resultados se proporcionan en la tabla 3.

Tabla 3

30

Texicryl 3-011	40	40	40	38	38	38	38
Rojo Pergascript 16B	-	5	-	-	5	-	5
Azul Pergascript SRB-P	-	-	5	5	-	5	-
CHP	5	-	-	5	5	-	-
CPPH	-	-	-	-	-	5	5
Agua	55	55	55	52	52	52	52
Sin formación de imágenes	Blanquecino /verde	Blanquecino	Blanquecino	Blanquecino /verde	Blanquecino /verde	Blanquecino /verde	Blanquecino /verde

Tabla 3 (continuación)

Expuesto (~830 nm)	Quemado	Ninguno	Ninguno	Rosa/púrpura	Azul	Rosa/púrpura	Azul
Expuesto (~10.000 nm)	Ligeramente quemado	Rosa claro/púrpura	Azul débil	Rosa/púrpura	Azul	Rosa/púrpura	Azul

5 Ejemplo 4

Se han evaluado tintas a base de agua de una sal metálica binaria (es decir, un absorbente de IR cercano y sal oximetálica) en dispersión estabilizada en disolución de PVOH en emulsión acrílica. Se han demostrado cambios de color intensos, bien definidos y diferenciados con láseres de diodo y de CO₂ cuando se aplican las tintas con 1 ó 2 x 2,5 K-bar sobre diferentes sustratos, como en el ejemplo 1.

Se proporcionan la composición (cada cantidad de componente facilitada en % p/p) y los resultados en las tablas 4a y 4b.

Tabla 4a

Texicryl 13-011	38	38
CMO	10	-
CTO	-	10
Agua	52	52
Sin formación de imágenes	Verde	Verde/amarillo
Expuesto (~900 nm)	Negro/marrón	Marrón
Expuesto (10.000 nm)	Negro/marrón	Marrón

Tabla 4b

Texicryl 13-011 (% vn)	38
ZMO	10
Agua, etc.	52
Sin formación de imágenes	Gris / Marrón
Expuesto (~830 nm)	Ninguno
Expuesto (10.000 nm)	Negro/marrón

20 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra un absorbente de N-IR en combinación con un precursor de pigmento orgánico y ácido de Lewis.

Tabla 5

Texicryl 13-567 (% vn)	14,9	14,9	14,9
Gohsenol GH-17	1	1	1
CHP	13,7	13,7	13,7
BHB	9,1	9,1	9,1
Azul Pergascript I-6B	4,6	-	-
Azul Pergascript I-2RN	-	4,6	-
Negro Pergascript IR	-	-	4,6
Agua, etc.	56,7	56,7	56,7
Sin formación de imágenes	Verde blanquecino	Verde blanquecino	Verde blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Púrpura	Azul	Negro
Expuesto (10.000 nm)	Púrpura	Azul	Negro

30 Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra un absorbente de N-IR en combinación con un precursor de pigmento orgánico y ácido de Lewis y sal oximetálica.

Tabla 6

Texicryl 13-567 (% vn)	13,7	13,7	13,7
Amoniaco	2,2	2,2	2,2
Gohsenol GH-17	1	1	1
CHP	11,9	11,9	11,9
BHB	7,9	7,9	7,9
Rojo Pergascript I-6B	4,0	-	-
Azul Pergascript I-2RN	-	4,0	-
Negro Pergascript IR	-	-	4,0
AOM	6,0	6,0	6,0
Agua	53,3	53,3	53,3
Sin formación de imágenes	Verde blanquecino	Verde blanquecino	Verde blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Púrpura oscuro	Azul oscuro	Negro oscuro
Expuesto (10.000 nm)	Púrpura oscuro	Azul oscuro	Negro oscuro

Ejemplo 7

5

Este ejemplo ilustra un absorbente de N-IR en combinación con un precursor de pigmento inorgánico.

Tabla 7

Texicryl 13-567 (% vn)	21,7
CHP	20,8
Óxido de hierro amarillo	10,4
Agua	47,1
Sin formación de imágenes	Amarillo mostaza
Expuesto (~830 nm)	Rojo marrón
Expuesto (10.000 nm)	Rojo marrón

10

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra un absorbente de N-IR en combinación con un polímero hidroxilado o clorado funcional.

15

Tabla 8a

CMC	16,0	-	-	-
CG	-	4,4	-	-
HPC	-	-	10,0	-
Almidón	-	-	-	10,0
CHP	20,0	16,6	20,0	20,0
Agua	64,0	79,0	70,0	70,0
Sin formación de imágenes	Verde blanquecino	Verde blanquecino	Verde blanquecino	Verde blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Marrón oscuro	Marrón oscuro	Marrón oscuro	Marrón oscuro
Expuesto (10.000 nm)	Marrón oscuro	Marrón oscuro	Marrón oscuro	Marrón oscuro

Tabla 8b

Polidene 33-065 (% vn)	45	-
Polidene 33-004 (% vn)	-	37,5
CHP	25	25
Agua	30	37,5
Sin formación de imágenes	Verde crema	Verde crema
Expuesto (~830 nm)	Marrón oscuro	Marrón oscuro
Expuesto (10.000 nm)	Marrón oscuro	Marrón oscuro

20

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra un absorbente de N-IR en combinación con azúcar hidroxilado funcional.

Tabla 9

Texicryl 13-567 (% vn)	21,7	21,7	21,7
D(-)-Fructosa	20,8	-	-
D-(+)-Glucosa	-	20,8	-
D-(+)-Sacarosa	-	-	20,8
CHP	20,8	20,8	20,8
Agua	36,7	36,7	36,7
Sin formación de imágenes	Verde blanquecino	Verde blanquecino	Verde blanquecino
Expuesto (~830 nm)	Marrón oscuro	Marrón oscuro	Marrón oscuro
Expuesto (10.000 nm)	Marrón oscuro	Marrón oscuro	Marrón oscuro

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para formar una imagen sobre un sustrato, que comprende aplicar sobre el sustrato una formulación de tinta que comprende una sal de cobre que absorbe la irradiación láser a 700-2.000 nm y un componente de marcado que experimenta una reacción de formación de color con la irradiación a una longitud de onda superior; e irradiar la formulación con un láser a 700-2000 nm, provocando de este modo que el componente de marcado cambie de color.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal es una sal polimetálica.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sal es hidroxifosfato de cobre (II).
- 15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente de marcado es un compuesto que incluye un anión oximetálico.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el componente de marcado es octamolibdato de amonio.
- 20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la formulación comprende adicionalmente un aglutinante.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la formulación es a base de agua.
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la formulación comprende un disolvente orgánico.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el láser es un láser de diodo o de CO₂.
- 30 10. Formulación de tinta que comprende hidroxifosfato de cobre (II) y octamolibdato de amonio.
11. Formulación según la reivindicación 10, que comprende adicionalmente un aglutinante.
12. Formulación según la reivindicación 10 u 11, que es a base de agua.
- 35 13. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende un disolvente orgánico.