

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 905**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/26** (2006.01)

**C09D 133/12** (2006.01)

**C09D 129/04** (2006.01)

**C09D 4/00** (2006.01)

**C08K 5/19** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03775536 .0**

96 Fecha de presentación: **12.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1560716**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2005**

54

Título: **USO DE COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICIÓN EN REVESTIMIENTOS FORMADORES DE IMAGEN.**

30

Prioridad:  
**12.11.2002 GB 0226383**  
**30.07.2003 GB 0317860**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.12.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.12.2011**

73

Titular/es:  
**DATALASE LTD**  
**UNIT 3, WELDON ROAD WIDNES**  
**CHESHIRE WA8 8FW, GB**

72

Inventor/es:  
**STUBBS, Brian**

74

Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 905 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**

Uso de compuestos de metales de transición en revestimientos formadores de imagen

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a disoluciones de aminocompuestos de metales de transición y su uso en revestimientos formadores de imágenes.

**Antecedentes de la invención**

10 Durante muchos años, se han usado láminas para formación de imágenes sensibles al calor para copia, impresión térmica, grabado térmico y etiquetado térmico. Más recientemente, el desarrollo de láseres para escritura ha permitido el uso de materiales para formación de imágenes sensibles de manera térmica para la codificación y el marcado de tanto materiales en láminas como objetos conformados que pueden o no autosoportarse.

15 Comúnmente se han usado dos clases de agentes reaccionantes formadores de color para materiales termográficos, es decir, leucolactona o compuestos de espiropirano desarrollados normalmente por compuestos fenólicos, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. A-3846153, y sales de metales pesados de ácidos orgánicos que pueden reaccionar con ligandos para dar complejos coloreados, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. A-2663654. El uso de estos dos tipos de compuestos depende de que se efectúe una separación física de los componentes sólidos, dispersándolos en un aglutinante polimérico, recubriéndolos en un soporte adecuado y fundiendo al menos uno de ellos para ocasionar la formación de color. Cuando se recubren y se secan, las dispersiones de materiales sólidos, por su naturaleza, dan como resultado capas de alguna opacidad. Esto es normalmente aceptable en sustratos opacos tales como papel, pero limita las aplicaciones sobre sustratos transparentes tales como película de Mylar (poliéster) clara y películas de envasado transparentes. Son ejemplos de tales aplicaciones cuando se requiere una transmisión original de la película o en aplicaciones de envasado de película transparente, donde la opacidad de la película oscurecería la vista del contenido del envase o la superficie del contenedor.

20 Hay, por lo tanto, una necesidad de capas formadoras de imágenes sensibles de manera térmica para recubrimiento en soportes de película transparente o semitransparente y soportes reflectivos tales como botes de metal. Además, hay una necesidad de materiales de formación de imágenes sensibles al láser, transparentes, que se puedan revestir o imprimir en objetos conformados o formados tales como botellas y otros contenedores para aplicaciones de etiquetado o codificación. Naturalmente, para estas aplicaciones, los revestimientos deberían adherirse al sustrato firmemente y ser robustos, es decir, tener buena resistencia para los tipos de tratamiento químico y físico encontrados en el uso medioambiental final. En general, las composiciones a base de disolventes orgánicos que contienen aglutinantes solubles en el disolvente proporcionan, cuando se secan, capas de mejor adherencia, más resistentes, de mayor transparencia y resistencia al agua que como composiciones a base de agua.

25 El uso de aminomolibdatos orgánicos en capas de formación de imágenes térmicas se describe en la patente de EE.UU. A-2910377 (véase el Ejemplo 10) y en la patente de EE.UU. A-3028255 (donde las aminas ejemplificadas son aminas primarias). Este uso está limitado a láminas de papel de copia y el molibdato se dispersa por molienda de bolas prolongada en un aglutinante resinoso para dar una suspensión, usada para revestimiento. Dicha suspensión, cuando se recubre y se seca en un soporte de película transparente, causaría la pérdida de transparencia.

30 La patente de EE.UU. A-4217409 (véanse los Ejemplos 10 y 12) describe el uso de molibdato de isopropilamonio en una disolución acuosa ácida de alcohol polivinílico como un revestimiento que, cuando se aplica a un sustrato, da un material laminar sensible a radiación electromagnética incluyendo IR, radiación visible y UV. Las disoluciones de alcohol polivinílico con frecuencia presentan deficientes propiedades de revestimiento a la película de poliéster y las películas opacificadas se desprenden fácilmente. El revestimiento seco y de imagen formada también sería susceptible de daño físico y químico, lo más notablemente daño del agua. La isopropilamina es volátil y causaría olor si el material se pusiera en contacto con álcali acuoso.

35 La patente de EE.UU. A-4406839 describe la síntesis de aminomolibdatos solubles en disolventes orgánicos útiles como retardantes del humo y fabricados a partir de una variedad de aminas. Los ejemplos emplean aminas de alto peso molecular tales como tridodecilamina.

40 También se describen aminomolibdatos, su síntesis y usos en las patentes de EE.UU. A-2910377, A-3028255, A-3290245, A4053455, A-4153792, A-4217292, A-4217409, A-4226987, A-4266051, A-4406837, A-4406838, A-4406839, A-4406840, A-4410462, A-4410463, A-4424164, A-4425279, A-6217797 y A-6355277.

45 La patente de EE.UU. 4237212 describe un procedimiento para formar una imagen sobre un sustrato, que comprende revestir el sustrato con una disolución de aminocompuesto de molibdeno en un disolvente orgánico e irradiar el revestimiento.

55

**Sumario de la invención**

5 La presente invención es basa al menos en parte en el hallazgo de que los aminomolibdatos y los compuestos análogos presentan propiedades que los hacen adecuados para la formación de imágenes. En particular, son solubles en al menos algunos disolventes orgánicos, son compatibles con aglutinantes orgánicos solubles en disolventes formadores de películas y dan soluciones que, cuando están recubiertos en un sustrato inerte tal como película de poliéster clara y se secan, forman una capa transparente a la luz sustancialmente visible, continua, sobre el soporte. Dichas capas son térmicamente sensibles y encuentran utilidad en materiales termográficos para formación de imágenes por escaneado láser o impresión térmica, para proporcionar un marcado eficaz, sin opacificación en las áreas de no imagen.

10 Según un aspecto de esta invención, un proceso para formación de una imagen sobre un sustrato, comprende revestir el sustrato con una disolución, en un disolvente orgánico de un aminocompuesto de molibdeno, tungsteno o vanadio y una alquilamina secundaria o terciaria en que cada grupo alquilo tiene hasta 12 átomos de carbono y la amina tiene hasta 24 átomos de carbono, en el que el aminocompuesto cambia de color con el calentamiento o irradiación y calentando o irradiando el revestimiento.

15 Un aspecto más de la invención es un sustrato revestido, en el que el revestimiento es una capa sustancialmente transparente a la luz visible, comprendiendo la capa un aminocompuesto como se definió anteriormente.

Otro aspecto de la invención es una disolución, en un disolvente orgánico, de un aminocompuesto como se definió anteriormente y un polímero termoplástico.

20 Las propiedades de solubilidad en disolvente orgánico de los aminomolibdatos usados en la invención permiten evitar procedimientos de molienda que exijan mucho tiempo, sean poco económicos y costosos implicados normalmente en la preparación de mezclas de revestimiento para materiales de formación de imágenes sensibles de manera térmica. También permiten que se fabriquen capas sensibles de manera térmica de buena transparencia y brillo en sustratos transparentes tales como Mylar y películas de envases comercialmente disponibles tales como polipropileno.

**25 Descripción de las Realizaciones Preferidas**

Los compuestos preferidos para uso en la invención son aminomolibdatos. El término "aminomolibdato" se usa en la presente memoria para describir compuestos cuya estructura se puede definir mal y que también se denominan a veces los correspondientes molibdatos de amonio, que implica que los compuestos sean sales. Se refiere a complejos o sales formadas haciendo reaccionar una amina para proporcionar un aminomolibdato o aminoisopolimolibdato. Como referencia, véase Cotton & Wilkinson; Advanced Inorganic Chemistry 2ª Edición 1.967 Capítulo 30 Sección 30-C-2&3.

30 Se describirán en la presente memoria aminomolibdatos para el fin de ilustración. Tales compuestos para uso en la invención pueden formarse de aminas y molibdato y polimolibdato (VI) ácidos y sus sales y se pueden activar de manera térmica en un revestimiento, para dar una imagen. Otros compuestos adecuados para uso en la invención, incluyendo los basados en tungsteno o vanadio, se pueden fabricar de manera similar.

35 Más específicamente, tales compuestos se fabrican, por ejemplo, usando dialquilo o triquilmmonoaminas alifáticas secundarias o terciarias saturadas conocidas con puntos de ebullición (a 1 atmósfera de presión) igual a o por encima de 150°C y puntos de fusión por debajo de aproximadamente 80°C y con grupos alquilo individuales que son diferentes o preferiblemente iguales, por ejemplo, con 3 a 12, preferiblemente 5 a 12, más preferiblemente 5 a 10 y lo más preferiblemente 6 ó 7 a 10 átomos de carbono. Típicamente, el compuesto tiene un total de 7 a 24 átomos de carbono. También se pueden usar sales de los compuestos, tales como aminoacetatos o cloruros. Son aminas representativas dipentilamina, tripentilamina, di-n-hexilamina, tri-n-hexilamina, bis(2-etilhexil)amina, di-n-octilamina y tri-n-octilamina. Se entenderá que se pueden usar uno o más aminocompuestos.

40 Los aminomolibdatos se fabrican haciendo reaccionar la amina con un compuesto de molibdeno, por ejemplo, en estado de oxidación IV, tal como trióxido de molibdeno, ácido molibdico, dimolibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, octamolibdato de amonio, molibdato sódico o "ácido molibdico" comercial (que comprende principalmente uno o más molibdatos de amonio). Un aminomolibdato representativo y preferido para uso en la invención es bis(2-etilhexil)aminooctamolibdato.

Los aminomolibdatos adecuados para uso en la invención tienen una o más de las siguientes propiedades:

- 50
- (i) Individualmente solubles en al menos un disolvente orgánico
  - (ii) propiedades formadoras de película transparente o casi transparente en sustratos poliméricos comerciales especificados cuando se aplican por revestimiento o impresión de una disolución de disolvente orgánico
  - (iii) Sensibilidad térmica manifestada como un cambio de color de buena discriminación visual cuando

una capa que comprende el aminomolibdato se expone según la imagen de manera térmica por un escaneado láser y/o de imagen formada por bloqueo por calor mediante una impresora térmica

(iv) Compatibilidad con al menos un polímero aglutinante soluble en disolvente como se indica por la formación de una película casi transparente de una mezcla

5 (V). Preparación usando un precursor de amina de baja volatilidad, a fin de que haya bajo riesgo de peligro si se expone la capa de aminomolibdato a álcali acuoso y se libera la amina.

Los aminomolibdatos son solubles en disolventes orgánicos, son compatibles con aglutinantes orgánicos solubles en disolvente formadores de película y proporcionan disoluciones que, cuando se recubren o se imprimen en un sustrato inerte tal como película de poliéster Mylar y se secan, forman una capa continua del aminomolibdato que es sustancialmente transparente a la luz visible. Dichas capas son térmicamente sensibles y encuentran utilidad en materiales termográficos y en objetos 3D para formación de imágenes por escaneado láser o impresora térmica. Las capas claras formadas por medios de la invención también pueden ser útiles en sustratos opacos debido a que pueden impartir brillo deseable, Como diferente de las composiciones que contienen molibdatos insolubles suspendidos que dan superficies mate.

15 Los elementos de formación de imágenes que comprenden estos aminomolibdatos pueden estar soportados en un sustrato de lámina flexible, preferiblemente un sustrato de lámina transparente flexible tal como poliéster. Alternativamente, se puede usar un sustrato objeto 3D rígido tal como la superficie externa de un contenedor. Debería haber un buen enlace adhesivo entre el elemento formador de imagen y el sustrato. El sustrato debe ser capaz de soportar la formación de imágenes por láser del elemento (que comprende el aminomolibdato) sin una degradación o deformación inaceptable en la formación de imágenes por láser o térmica. Los sustratos preferidos son materiales transparentes o translúcidos que absorben la salida de radiación IR del láser hasta cierto punto: de otro modo el sustrato puede actuar como un disipador de calor para las áreas expuestas al láser del elemento de formación de la imagen, reduciendo la sensibilidad de la capa. Con respecto a esto, la película de poliéster Mylar es mejor que el polipropileno o polietileno no cargado.

25 Los molibdatos solubles en disolvente usados en la invención se pueden aplicar desde la disolución y secar para proporcionar una capa casi transparente. Las composiciones formadoras de película que contienen estos aminomolibdatos proporcionan capas con buena transparencia de adhesión y sensibilidad térmica de modo imagen. Dichas capas pueden tener propiedades filmogénicas y de transparencia, por ejemplo, en soportes de película polimérica transparente comerciales tales como polipropileno claro, que proporcionan materiales de lámina o banda sensibles de manera térmica, casi transparentes. Los aminomolibdatos solubles en disolvente también muestran buena compatibilidad cuando se mezclan con aglutinantes poliméricos solubles a disolventes orgánicos específicos; estas mezclas pueden formar también capas sensibles de manera térmica sustancialmente transparentes útiles, para proporcionar materiales termográficos.

35 La invención también proporciona composiciones de aminomolibdato que, cuando se aplican como revestimiento de disolvente a película transparente o soportes comercialmente disponibles o incorporados de otro modo sobre o dentro de capas poliméricas transparentes o semitransparentes, proporcionan medio de formación de imágenes sensibles de manera térmica directos con propiedades de transparencia sensibilidad de excelente estabilidad para formación de imágenes mediante láser térmicamente o, si es apropiado, impresión térmica. El peso de revestimiento del revestimiento seco está normalmente en el intervalo de 0,5 a 20 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente 1 a 10 g/m<sup>2</sup>.

40 La invención también proporciona materiales de formación de imágenes sensibles de manera térmica que comprenden una capa que comprende el aminomolibdato, que se adhiere a un sustrato o dentro de un sustrato que es preferiblemente un material polimérico casi transparente o translúcido ópticamente. Sustratos adecuados incluyen papel, materiales laminados y películas del tipo descrito anteriormente. Otro aspecto de esta invención es materiales capaces de formar imágenes de manera térmica que comprenden el aminomolibdato y se incorporan en un sustrato.

45 También son útiles los aminomolibdatos en forma dispersada en una capa termográfica. Algunos se dispersan fácilmente en agua y se pueden usar en un papel de tipo sustrato opaco para proporcionar una capa mate. Así, dependiendo de las condiciones, los aminomolibdatos se pueden usar tanto en materiales transparentes/con brillo como también en materiales opacos/mate.

50 Los materiales capaces de formar imágenes de manera térmica que comprenden un aminomolibdato en disolución o dispersión sólida en un material fundido que comprende un polímero termoplástico, se puede fabricar por enfriamiento del material mientras se enrolla liso o dándole una forma, tal como la forma de un contenedor.

Los materiales capaces de formar imágenes de manera térmica que comprenden un aminomolibdato en disolución o dispersión en una composición fotopolimerizable líquida se pueden fabricar por fotopolimerización de la composición.

55 Se apreciará por un experto en la materia que es posible incorporar aditivos de diversas clases en las capas de formación de imágenes y que podría ser beneficioso en ciertas circunstancias. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, aglutinantes poliméricos, agentes reductores suaves para fomentar la realización de impresora térmica, colorantes tales como tintes o pigmentos, antioxidantes y otros estabilizantes conocidos, materiales antibloqueo tales como

talco o sílices seleccionadas y materiales absorbentes o reactivos con cualquier producto de termólisis de formación de imágenes por láser.

Un aditivo de particular utilidad, en disolución o suspensión o en una capa separada, es un precursor de tinte donador de electrones con frecuencia conocido como un formador de color. Cuando se incorporan aminomolibdatos en una capa con tales formadores de color y con imagen formada de manera térmica, por ejemplo, usando un láser de CO<sub>2</sub>, se pueden obtener imágenes coloreadas. El color puede corresponder al obtenido por el uso de desarrolladores de color comunes tales como ciertos fenoles. También se pueden obtener imágenes de bloque débiles, por ejemplo, usando un sellador por calor a 100-120°C y tiempos de contacto de 1-10 segundos. Así, el aminomolibdato actúa como un aceptor de electrones y desarrollador del color para al menos algunos de estos formadores del color. El bajo punto de fusión de aminomolibdatos significa que se pueden fusionar con formadores de color, si se desea.

El polímero protector u otras capas en la capa de formación de imágenes pueden ser útiles en algunas circunstancias. Por ejemplo, dichas capas pueden evitar o reducir el daño mecánico o químico a las capas sensibles de manera térmica no expuestas o expuestas de la invención. Las capas que comprenden agentes reductores suaves se pueden añadir también para fomentar la realización de impresora térmica. Dichas capas pueden actuar también para reducir la emanación de cualquier producto de termólisis de formación de imágenes por láser. Dichas capas se pueden aplicar por medios conocidos tales como laminación o revestimiento.

Como se indicó anteriormente, una imagen se puede formar por la aplicación de calor. Preferiblemente, el calor se aplica localmente, en la irradiación con un láser. Láseres adecuados incluyen los que emiten a alta energía, incluyendo láseres Nd-YAG y láseres de CO<sub>2</sub>, los últimos típicamente a una longitud de onda de 10.600 nm. En muchos casos, puede ser deseable usar un láser de baja energía, tal como un láser de diodo, que emite típicamente luz a una longitud de onda en el intervalo de 800-1.500 nm. En ciertas circunstancias, esta entrada de energía puede ser insuficiente para causar la reacción deseada y la composición que se tiene que irradiar entonces comprende preferiblemente un material absorbente adecuado.

Se conocen materiales absorbentes en IR. En términos generales, se puede incorporar cualquier material adecuado, para los fines de esta invención, y se pueden elegir por un experto en la materia. Un absorbedor de IR particularmente preferido para uso en la invención es un polímero conductor por lo que significa un material que, en el estado polimerizado, comprende monómeros ligados (típicamente anillos) que están conjugados y que pueden permitir por lo tanto deslocalización/conducción de carga positiva o negativa. La conjugación permite un desplazamiento de absorción que puede ser controlado de manera que se aplique a la longitud de onda de irradiación y que también depende de la concentración del polímero.

Ejemplos de monómeros que pueden estar conjugados para proporcionar polímeros conductores adecuados son anilina, tiofeno, pirrol, furano y derivados sustituidos de los mismos. Tales polímeros además de proporcionar los medios deseados de transferencia de calor desde un láser de baja potencia, presentan la ventaja de que no difunden fácilmente del material de revestimiento. También pueden actuar como el aglutinante del polímero. Otra ventaja más de tales materiales es que pueden ser incoloros, incluso a alta carga (hasta 5% en peso); esto contrasta con las especies monómeras que se han usado tales como ftiocianina, que absorbe a aproximadamente 800 nm para dar una composición de tinte verdoso, incluso a una carga de 0,1% en peso.

Dependiendo de los componentes que se vayan a irradiar, se puede obtener una imagen negra o coloreada. El color puede depender de la energía de irradiación; así, por ejemplo, un color azul se puede sobrepotenciar a negro.

También se puede conseguir impresión multicolor, por ejemplo, usando diferentes formadores de color (y, si es necesario, absorbedores) responsables de las diferentes longitudes de onda de irradiación. Por ejemplo, se pueden usar láseres de UV, diodos y CO<sub>2</sub> para dar impresión de res colores, proporcionando diferentes formadores de color, apropiados en posiciones diferentes/superpuestas en el sustrato.

El color inicial de revestimiento e imagen conseguida en la activación no está limitado. Teóricamente, cualquier color inicial o final (rojo, azul, verde, etc.) se puede conseguir y la energía requerida para desarrollar la imagen (por ejemplo, 100-140°C/2-4 vat) se puede controlar dentro de un intervalo. Adicionalmente, un cambio de etapa del color de la imagen producido se puede controlar con la activación (por ejemplo, 150-200°C/3-5 vats), y así más de un color distinto es posible a partir del mismo revestimiento.

En general, el desarrollador del color puede ser uno o más de un intervalo de materiales de complejos de metales de transición compatibles con el agua como un aminomolibdato.

El formador de color puede ser uno o más de una serie de tintes básicos establecidos tales como fluoranos, ftalidas, etc. El aglutinante puede ser uno o más de una serie de polímeros de emulsión solubles en agua o estabilizados con aminos, para una tinta de dispersión o disolución en suspensión en el disolvente. Se pueden usar en cada caso polímeros acrílicos.

Los pigmentos pueden ser aditivos inorgánicos u orgánicos dispersables en agua tales como carbonato de calcio, Se puede utilizar uno o más de una serie de aditivos, incluyendo tensioactivos o lubricantes tales como estearato de

cinc, etc.

El revestimiento sensible a IR se puede aplicar por una serie de métodos tales como revestimiento por inundación, flexograbado, etc.

El revestimiento sensible a IR se puede aplicar a una serie de sustratos tales como etiqueta autoadhesiva, etc.

- 5 Se puede aplicar una capa protectora de una tinta de recubrimiento de acabado en suspensión acuosa de formación de película sobre el revestimiento sensible a IR.

10 El absorbedor de IR puede ser uno o más de una serie de materiales orgánicos o inorgánicos compatible con el agua, para una tinta de dispersión en suspensión acuosa o un material orgánico o inorgánico, compatible con disolventes, para una tinta en dispersión o disolución en suspensión en disolvente (en el último caso, el material es preferiblemente soluble en disolventes).

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención. Los Ejemplos 1 y 7 se dan como referencia.

#### **Ejemplo 1 Bis(2-etilhexil)aminooctamolibdato**

La siguiente síntesis se adapta del método dado en la patente de EE.UU. A-4217292 (Ejemplo 3) para dodecilamoniooctamolibdato.

15 En un matraz con reborde de 500 ml se pesaron trióxido de molibdeno (15,53 g; Aldrich 99%; tamaño de partícula de 10-20  $\mu\text{m}$  por sub-tamiz de Fisher), agua desionizada (300 g) y cloruro de amonio (8,6 g) (reactivo Aldrich). Se agitó enérgicamente la mezcla mientras se añadía bis(2-etilhexil)amina (13,03 g; Aldrich) gota a gota durante 10 minutos. Se calentó después el contenido del recipiente para hacerlo hervir a reflujo con agitación y se volvió a hacer hervir a reflujo durante 4 h. Se formó un material alquitranado azul verdoso pálido del que parte se adhirió a las paredes del  
20 recipiente. En el enfriamiento, la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el producto alquitranado formó un sólido similar a un vidrio. Se recogió el sólido por filtración con algunas pérdidas en la manipulación, modo y lavado sucesivamente con agua desionizada y finalmente con isopropanol. Finalmente, se secó el producto azul verdoso pálido en una estufa durante 24 h a 65°C. El rendimiento fue de 26,2 g. Fue fácilmente soluble en 2-butanona para proporcionar una disolución verde pálida. Una traza de material blanco (quizá  $\text{MoO}_3$  no reaccionado) queda sin  
25 disolver.

#### **Ejemplo 2 Composición de Recubrimiento Sin Aglutinante Polimérico**

Se disolvió bis(2-etilhexil)aminooctamolibdato (10 g) en 2-butanona (30 g). Se separó la disolución de una traza de impureza sólida blanca insoluble para proporcionar una disolución que se pueda usar como composición de revestimiento de la invención.

#### **Ejemplo 3 Material Formador de Imágenes de Manera Térmica**

30 Se recubrió la disolución preparada en el Ejemplo 2 sobre cada uno de cuatro soportes, es decir, película Mylar blanca (cargada con dióxido de titanio) opaca, película de Mylar clara (tereftalato de polietileno), hoja de aluminio doméstico y película de envase de polipropileno (UCB). Esto se hizo usando un perfil de revestimiento por alambres, proporcionando unos 12  $\mu\text{m}$  sobre película húmeda y se secó usando aire caliente para proporcionar un material  
35 formador de imágenes de manera térmica.

Se obtuvieron en cada caso películas bien adheridas brillantes, continuas. Los recubrimientos sobre Mylar claro y polipropileno fueron transparentes y todos eran no pegajosos cuando estaban fríos. Se encontró que los pesos de recubrimiento seco eran aproximadamente 3  $\text{g}/\text{m}^2$ . Los materiales recubiertos resultantes se expusieron según la imagen usando un rayo láser para escritura de  $\text{CO}_2$  de 0,3 mm de diámetro a una velocidad de barrido de 1.000  
40 mm/s. Es obtuvo una imagen negra grisácea distinta de caracteres alfanuméricos cuando se puso la energía a 3-4 v para sustratos de Mylar y hoja de aluminio. Las imágenes eran menos legibles a 2 v, indicando exposición sub-óptima. Con el sustrato de polipropileno, se obtuvieron imágenes a aproximadamente 6 v.

#### **Ejemplo 4 Composición de Revestimiento que Contiene Aglutinante Polimérico**

45 Se disolvió una disolución de bis(2-etilhexil)aminooctamolibdato (10 g) en 2-butanona (30 g). Se separó la disolución de una traza de impureza sólida blanca insoluble. Se mezclaron 4 g de esta disolución con 4 g de una disolución al 15% en peso de aglutinante Elvacite 2041 (una resina de grado de homopolímero de metacrilato de metilo fabricada por INEOS) en 2-butanona para proporcionar una disolución de revestimiento.

#### **Ejemplo 5 Película Formadora de Imagen de Manera Térmica**

50 Se recubrió la disolución del Ejemplo 4 en película de polipropileno de grado envasado usando un perfil de arrollamiento de alambre (proporcionando un espesor de película húmeda de 12  $\mu\text{m}$  nominal) y se secó usando aire caliente para proporcionar una película recubierta transparente. La transparencia observada indica buena compatibilidad del aminomolibdato y el aglutinante acrílico. Se encontró que el peso de revestimiento seco era 2,8

g/m<sup>2</sup>. La película recubierta resultante de la invención presentó alta transparencia. Se expuso según la imagen usando un rayo láser de escritura de CO<sub>2</sub> de 0,3 mm de diámetro a una velocidad de barrido de 1.000 mm/s. Se obtuvo una imagen negra grisácea distinta de caracteres alfanuméricos cuando se fijó la potencia a 3-4 v. Se observó cierto elevamiento de la imagen a 4 v. La imagen fue menos legible a 2 v, indicando exposición inadecuada.

5 **Ejemplo 6 Película Termográfica Roja**

A 0,4 g de una disolución al 25% en peso de bis(2-etilhexilamina)octamolibdato en 2-butanona se añadió con mezclado cuidadoso 1,0 g de una disolución al 33,3% en peso de Elvacite 2044 también en 2-butanona (Elvacite 2044 es una resina acrílica a base de metacrilato de n-butilo fabricada por INEOS Acrylics). En esta composición se disolvieron por agitación 0,1 g de un formador de color donador de electrones comercial (Pergascript Red I-6B fabricado por Ciba Specialty Chemicals y se describe como un compuesto de ftalida de bisindolilo). Se revistió la disolución rosa amarillenta pálida resultante en película de Mylar clara usando una barra de 25 hilos wire bar y se secó usando aire caliente. Resultó una película transparente.

Una imagen roja pálida resultó en la formación de imágenes de bloque de la película a 100°C usando un sellador por calor y un tiempo de contacto de 10 segundos. Una imagen roja distinta resultó de la formación de imágenes de la película usando un rayo láser de escritura de CO<sub>2</sub> de 0,3 mm de diámetro a una velocidad de barrido de 1.000 mm/s y se fijó a 3 v la potencia.

15 **Ejemplo 7 Tintas de Dispersión en Suspensión Acuosa**

Se determinó el efecto de la presencia de un absorbedor IR en una formulación de tinta de la invención. Se evaluó en tintas de emulsión acrílica a base de agua azules y rojas de dispersión estabilizada con PVOH (que comprende formador de color PBI2RN o PRI6B).

Se usó una formulación "estándar" de la invención, que comprende las siguientes proporciones de componentes (% p/p):

	Aglutinante	16,0
	Pigmento Activo	7,0
25	Formador de Color	7,0
	Fluido	70,0

Se usaron diversas formulaciones "activas", cada una conteniendo el absorbedor de IR Baytron P (HC Starck), un polímero de conducción. Las proporciones de absorbedor de IR usadas fueron 1,0, 2,5 y 5,0% (p/p). En formulaciones, por ejemplo, que comprenden 5,0% de Baytron P, la composición fue:

30	Aglutinante	15,2
	Pigmento Activo	6,7
	Formador de Color	6,7
	Fluido	64,4
	Absorbedor de IR	5,0

35 Los componentes se seleccionaron de:

Aglutinante	<i>Alcohol polivinílico Gohsenol GH-17 y emulsión acrílica Texicryl;</i>
Pigmento Activo	<i>Bis(2-etilhexilamino)octamolibdato y di(ciclohexilamino)octamolibdato;</i>
Formador de Color	<i>Violeta Cristal I-2RN Azul Pergascript lactona y rojo I-6B;</i>
Fluido	<i>agua, hidróxido de amonio diluido, etc. y</i>
Absorbedor de IR	<i>Baytron P</i>

## ES 2 369 905 T3

A 940 nm se usaron Láser de Diodos Rofin Dilas DF060 y sustratos recubiertos 2,5 con barra K para formación de imágenes.

Los resultados se muestran en la Tabla 1. Se obtuvo una buena imagen cuando estaba presente Baytron P.

Tabla 1

<b>Tipo de Tinta</b>	<b>Absorbedor de IR</b>	<b>Nivel (% p/p)</b>	<b>Sin imagen</b>	<b>Imagen (940 nm)</b>
Azul, estándar	-	n/a	Blanco ligeramente oscurecido (leve)	No imagen
“	-	n/a	“	“
Azul, activo	Baytron P	1,0	«	“
“	“	1,0	“	Imagen Azul
“	“	2,5	“	“
“	“	2,5	“	“
“	“	5,0	“	“
“	“	5,0	“	“
Rojo, estándar	“	n/a	Blanco	No imagen
“	“	n/a	“	“
Rojo, activo	Baytron P	1,0	Blanco ligeramente oscurecido (leve)	Imagen Roja
“	”	1,0	“	“
“	«	2,5	“	“
“	“	2,5	“	“
“	“	5,0	“	“
”	“	5,0	“	“

- 5 Se recubrieron muestras de las formulaciones de tinta azul con barra K 2,5 en sustratos Rafaltac Raflacoat (RC) y poliéster Hi-Fi (PE). Se usaron después los sustratos revestidos para formación de imágenes de textos con láser Nd:YAG (1.064 nm). Dos formulaciones comprendían Baytron P, dos no. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Tipo de Tinta	Absorbedor de IR a 5,0% (p/p)	Sustrato	Sin imagen	Imagen (1.064 nm)
Azul, estándar	-	RC	Blanco	No Imagen
Azul, activo	Baytron P	RC	Blanco ligeramente oscurecido (gris)	Texto Azul
Azul, estándar	-	PE	Blanco	No Imagen
Azul, activo	Baytron P	PE	Blanco ligeramente oscurecido (gris)	Texto Azul

5 Los revestimientos en que Baytron P estaba ausente no dieron imagen o texto muy pálido. Las muestras a base de PE proporcionaron mejores resultados que los basados en RC. En el caso en que se obtuvieran imágenes (es decir, cuando estaba presente Baytron P), eran muy intensas y bien definidas.

Ejemplo 8 Tintas de Dispersión en Suspensión en Disolventes

Se realizaron experimentos similares a los del Ejemplo 7 excepto que se usaron tintas a base de disolvente. La formulación estándar estaba formada por (% p/p):

10	Aglutinante	21,7
	Pigmento Activo	9,6
	Formador de Color	9,6
	Fluido	59,1

Las formulaciones “activas” contenían el absorbedor de IR Iriodin LS820 (Merck). La composición de la formulación “activa” al 5% (p/p) fue:

15	Aglutinante	19,5
	Pigmento Activo	8,6
	Formador de Color	8,6
	Fluido	53,3
	Absorbedor de IR	10,0

20 Los resultados se presentan en la Tabla 3. De nuevo, la presencia de un absorbedor de IR permite que tenga lugar la formación de la imagen.

Tabla 3

Tipo de Tinta	Tipo de Aditivo	Nivel % p/p	Sin imagen	Imagen (940 nm)
Azul, estándar	-	n/a	Blanco ligeramente oscurecido (verde leve)	No imagen
"	-	n/a	"	"
"	-	n/a	"	"
Azul, activo	Iriodin LS820	5,0	Blanco ligeramente oscurecido (gris/verde)	Imagen Azul
"	"	5,0	"	"
"	"	5,0	"	"
"	"	10,0	"	"
"	"	10,0	"	"
"	"	10,0	"	"
Rojo Estándar	-	n/a	Blanco ligeramente oscurecido (rosa)	No imagen
"	-	n/a	"	"
"	-	n/a	"	"
Rojo, Activo	Iriodin LS820	5,0	Blanco ligeramente oscurecido (gris/rosa)	Imagen Roja
"	"	5,0	"	"
"	"	10,0	"	"
"	"	10,0	"	"
"	"	10,0	"	"
"	"	10,0	"	"

**Ejemplo 9 Tintas de Disolución en Suspensión en Disolventes**

5 Se realizaron experimentos similares a los de los Ejemplos 7 y 8 excepto que se evaluaron tintas a base de disolventes en disolución de metil etil cetona (MEK) acrílica.

Las formulaciones de tinta comprendieron 0,1% (p/p) Pro-Jet 900NP (Avecia), un absorbedor de IR. Algunas disoluciones comprendieron adicionalmente un absorbedor UV. En algunos casos, estaba presente formador de color (CF) en una relación de 1:1 ó 1:2 con el pigmento activo (CD). Una formulación típica estaba compuesta por (% p/p):

10	Aglutinante	23,7
	Pigmento Activo	4,6
	Formador de Color	4,6
	Absorbedor UV	6,7
	Fluido	60,3

# ES 2 369 905 T3

Absorbedor de IR 0,1

Los resultados se presentan en la Tabla 4. Generalmente, se obtuvieron buenas imágenes.

Tabla 4

Tipo de Tinta	Sin imagen	Imagen (940 nm)
no CF	Claro (verde)	Imagen Oscura
“	“	“
“	“	Incompleto
Azul, CD:CF=1:1	Claro (gris/verde)	Imagen Oscura
“	“	“
“	“	Incompleto
Azul, CD:CF=1:2	“	Imagen Oscura
“	“	“
“	“	Incompleto
Rojo, CD:CF=1:1	Claro (gris/pardo)	Imagen Oscura
“	Claro (verde/gris)	“
“	“	Incompleto
Rojo, CD:CF=1:1	Claro (rosa/pardo)	Imagen Oscura
	Claro (pardo/gris)	
	•i	Incompleto

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para formar una imagen en un sustrato, que comprende revestir el sustrato con una disolución, en un disolvente orgánico, de un aminocompuesto de molibdeno, tungsteno o vanadio y una alquilamina secundaria o terciaria en que cada grupo alquílico presenta hasta 12 átomos de carbono y la amina presenta hasta 24 átomos de carbono, en el que el aminocompuesto cambia de color con el calentamiento o la irradiación y calentamiento o irradiación del revestimiento.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aminocompuesto es de molibdeno (VI).
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto es bis(2-etilhexil)aminoctamolibdato.
4. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que el revestimiento también comprende un aglutinante polimérico orgánico.
5. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que el revestimiento también comprende un formador de color.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el formador de color es un precursor de tinte donador de electrones sustancialmente incoloro.
7. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que el sustrato es sustancialmente transparente a la luz visible.
8. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en el que el revestimiento se irradia usando un láser.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la luz láser tiene una longitud de onda de 800-1.500 nm.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que el revestimiento comprende adicionalmente un absorbedor de IR que absorbe radiación láser.
11. Un sustrato revestido, en el que el revestimiento es una capa sustancialmente transparente a la luz visible que comprende un aminocompuesto como se definió en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
12. Un sustrato revestido según la reivindicación 11, en el que el revestimiento comprende también un componente adicional según se define en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.
13. Un sustrato revestido según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que el sustrato es también sustancialmente transparente a la luz visible.
14. Un sustrato revestido según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, incluyendo también una imagen formada en el mismo por calentamiento o irradiación.
15. Un sustrato revestido según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el revestimiento comprende adicionalmente un absorbedor de IR que absorbe radiación láser.
16. Una disolución, en un disolvente orgánico, de un aminocompuesto según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y de un polímero termoplástico.
17. Una disolución, en un disolvente orgánico, de un aminocompuesto según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 y de un monómero fotopolimerizable.
18. Una disolución según la reivindicación 17, que es fluido a o por debajo de 150°C.