

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 412**

51 Int. Cl.:
B41M 5/28 (2006.01)
B41M 5/333 (2006.01)
G03C 1/73 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09807671 .4**
96 Fecha de presentación: **26.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2331342**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Composición formadora de color**

30 Prioridad:
10.09.2008 GB 0816530
02.04.2009 GB 0905785

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.10.2012

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

72 Inventor/es:
JARVIS, Anthony y
WALKER, Martin

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 388 412 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición formadora de color

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición formadora de color para marcar un sustrato, y a un método para marcar un sustrato usándola.

Antecedentes de la invención

10 Los leucocolorantes son agentes formadores de color que son incoloros en una forma pero pueden cambiar a una forma coloreada cuando se exponen a un estímulo particular. La mayoría de los leucocolorantes responden a cambios del pH, siendo típicamente incoloros en condiciones de pH alcalino pero tornándose coloreados en un ambiente ácido. Los leucocolorantes forman la base de la tecnología del papel térmico en la que se usa un leucocolorante en combinación con una especie generadora de ácido. Tras la aplicación de calor, la especie generadora de ácido produce protones que interaccionan con el leucocolorante y lo convierten en su forma coloreada. Una especie bien conocida generadora de ácido es el p-hidroxibenzoato de etilo.

15 Sin embargo, los sistemas convencionales leucocolorante/especie generadora de ácido tienen ciertas desventajas. Dan lugar a una mala resistencia a los disolventes y a los arañazos, y las formulaciones líquidas que contienen estas especies, tales como tintas, son inestables y difíciles de usar. Así, hay una necesidad de sistemas térmicos alternativos generadores de ácidos.

20 El documento US2007/0269740 describe un método para marcar un sustrato irradiando según la imagen un sustrato revestido con una composición que comprende: (a) un componente formador de color que puede cambiar de color cuando es irradiado (por ejemplo, azul de N-benzoilmetileno, un leucocolorante), (b) un ácido alquilaromático sulfónico neutralizado con una amina (por ejemplo, Nacure 2530), y (c) un agente ligante.

Sumario de la invención

25 Un primer aspecto de la invención es una composición que comprende: i) un componente formador de color que es susceptible de cambiar de color cuando es irradiado; ii) un ácido alquilaromático sulfónico neutralizado con una amina, el cual es un derivado del ácido polialquilnaftaleno polisulfónico; y iii) un agente ligante.

Un segundo aspecto de la invención es un método para marcar un sustrato, que comprende incorporar dentro de o aplicar a dicho sustrato una composición según el primer aspecto de la invención, e irradiar el sustrato.

30 Se ha descubierto inesperadamente que ciertos ácidos alquilaromático sulfónicos neutralizados con una amina pueden usarse en aplicaciones de marcar con láser junto con componentes formadores de color, en particular leucocolorantes. Los agentes de neutralización tipo amina preferidos son compuestos de amonio, anilino, oxazolidina y oxazolidina bicíclica. Sorprendentemente, estos ácidos sulfónicos son capaces de iniciar el cambio de color de composiciones leucocolorante/agente ligante cuando se someten a radiación láser. Además, imparten a dichas composiciones mejores propiedades de resistencia a los disolventes y a los arañazos y proporcionan formulaciones estables de tintas líquidas.

35 Descripción de la invención

40 El sustrato es cualquier objeto o superficie en o sobre la cual puede incorporarse la composición de la invención. Sustratos adecuados incluyen papel, cartón, película flexible de plástico, artículos termoplásticos moldeados, cartón corrugado, madera, vidrio, cerámicas y artículos textiles. La composición puede revestirse sobre la superficie del sustrato, o alternativamente, añadirse a materias primas que se usan para fabricar el sustrato, tal que la composición se incorpore en el sustrato. La composición puede añadirse a una formulación base de tintas.

45 El componente formador de color puede ser un leucocolorante. Leucocolorantes adecuados se describen en "Dyestuffs and Chemicals for Carbonless Copy Paper" presentado en la Coating Conference (1983, San Francisco, CA, pp 157-165) por la Dyestuffs and Chemicals Division of Ciba-Geigy Corp Greenboro, NC. Los leucocolorantes son incoloros en medio neutro o alcalino, pero se tornan coloreados cuando reaccionan con una sustancia ácida o que acepta electrones. Ejemplos adecuados incluyen compuestos tales como compuestos tipo trifenilmetanonftalida, compuestos tipo azaftalida, compuestos tipo isoindolida ftalida, compuestos tipo vinilftalida, compuestos tipo espiropirano, compuestos tipo rodamina lactama, compuestos tipo lactona y dilactona, compuestos tipo azul de benzoil leuco metileno (BLMB), derivados de bis(p-dialquilaminoarilo) metano, xantenos, indolilos, auraminas, compuestos tipo cromenoindol, compuestos tipo pirolo-pirrol, compuestos tipo fluoreno, y compuestos tipo fluorano y bisfluorano, siendo los compuestos tipo fluorano los preferidos. Los productos comerciales tipo leucocolorantes particularmente preferidos incluyen la gama Pergascript de Ciba Specialty Chemicals, Basel, Suiza, y los de Yamada Chemical Co. Ltd., Kyoto, Japón. Otros incluyen los fabricados por Nisso Chemical Co GmbH, una filial de Nippon Soda Co. Ltd., Tokio, Japón.

Otros compuestos formadores de color adecuados para usar en la presente invención incluyen agentes de transferencia de carga tales como carbazoles, en particular N-etil carbazol. Otros ejemplos pueden encontrarse en el documento WO06/051309.

5 En la presente invención puede usarse cualquier diacetileno o combinación de diacetileno y otras sustancias capaces de experimentar una reacción de cambio de color tras la exposición a la luz.

10 Los compuestos de diacetileno son sustancias que al menos incluyen un grupo diacetileno, es decir $-C\equiv C-C\equiv C-$. Son particularmente preferidos los compuestos de diacetileno que exhiben una reacción policrómica de cambio de color. Estos compuestos son inicialmente incoloros pero tras la exposición a la luz adecuada, tal como luz ultravioleta, experimentan una reacción de cambio de color para producir un color azul. Ciertos diacetilenos en su forma azul pueden entonces ser expuestos a más luz, tal como luz del infrarrojo cercano, la cual convierte la forma azul en una forma magenta, roja, amarilla y verde.

Ejemplos específicos de compuestos de diacetileno que pueden usarse en la presente invención se dan en el número de solicitud publicada de patente WO2006/018640.

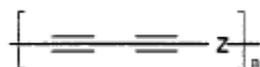
Otros ejemplos incluyen los representados por las siguientes estructuras generales:



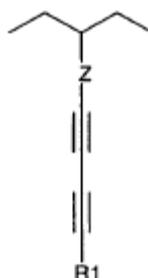
o,



o,



o,



15 En las que,

X e Y son grupos tipo alquileo divalentes de cadena lineal o ramificada $(-CH_2-)_n$ en la que $n = 0$ a 24, o un grupo divalente tipo fenileno $(-C_6H_4-)_n$ en el que $n = 0$ a 1, o una combinación de ambos tipos;

Q y V, si están presentes, son grupos puente divalentes tales como $-S-$, $-O-$, $-NHR'$, en el que R' es hidrógeno o grupos alquilo, amida, éster o tioéster, carbonilo o carbamato;

20 R1 y R2 son grupos divalentes que pueden ser tipo alquileo o fenileno tales como X o Y, o tipo puente tales como Q o V, o una combinación de ambos tipos, X o Y que adicionalmente comprenden un grupo Q o V;

Z es un grupo divalente tal como X o Q o una combinación de ambos, X que adicionalmente comprende un grupo Q, o Z puede no estar presente, y n es 2 a 20.000.000.

25 Los grupos X e Y están opcionalmente sustituidos, preferiblemente en la posición α , β o γ con respecto al grupo diacetileno. Por ejemplo, pueden ser un grupo α -hidroxi, como se muestra en la fórmula siguiente:



El diacetileno puede ser simétrico o no simétrico.

Q y V están opcionalmente sustituidos con grupos tales como amina, alcohol, tiol o ácido carboxílico. Pueden estar presentes tanto Q como V o, alternativamente, solo Q.

- 5 Cuando en los anteriores compuestos R1 y R2 son alquilo, pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden adicionalmente comprender otros grupos funcionales conocidos en química orgánica tales como alcohol, amina, ácido carboxílico, sistemas de anillos aromáticos y grupos insaturados tales como alquenos y alquinos.

10 Los grupos R1, R2, Q, V, X e Y pueden comprender grupos iónicos, los cuales pueden ser aniónicos o catiónicos. Ejemplos incluyen los grupos sulfónico (-SO₃⁻) y amonio. Los grupos iónicos pueden tener cualquier contraión adecuado.

15 Otros ejemplos de compuestos tipo diacetileno son los ácidos diacetileno carboxílicos y sus derivados. Los ácidos diacetileno carboxílicos particularmente preferidos son ácido 10,12-pentacosadiinoico y ácido 10,12-docosadiindioico y sus derivados. Otros ejemplos incluyen: ácido 5,7-dodecadiindioico, ácido 4,6-dodecadiinoico, ácido 5,7-eicosadiinoico, ácido 6,8-heneicosadiinoico, ácido 8,10-heneicosadiinoico, ácido 10,12-heneicosadiinoico, ácido 10,12-heptacosadiinoico, ácido 12,14-heptacosadiinoico, ácido 2,4-heptadecadiinoico, ácido 4,6-heptadecadiinoico, ácido 5,7-hexadecadiinoico, ácido 6,8-nonadecadiinoico, ácido 5,7-octadecadiinoico, ácido 10,12-octadecadiinoico, ácido 12,14-pentacosadiinoico, ácido 2,4-pentadecadiinoico, ácido 5,7-tetradecadiinoico, ácido 10,12-tricosadiinoico, ácido 2,4-tricosadiinoico, y sus derivados. También son preferidos los diacetileno alcoholes y los compuestos tipo diol y sus derivados, ejemplos incluyen: 5,7-dodecadiin-1,12-diol, 5,7-eicosadiin-1-ol, 2,4-heptadecadiin-1-ol, 2,4-hexadiin-1,6-diol, 3,5-octadiin-1,8-diol, 4,6-decadiin-1,10-diol, 2,7-dimetil-3,5-octadiin-2,7-diol, ácido 14-hidroxi-10,12-tetradecadiinoico. Otros incluyen 1,6-difenoxi-2,4-hexadiina, 1,4-difenilbutadiina, 1,3-heptadiina, 1,3-hexadiina y 2,4-hexadiina.

25 También puede emplearse una combinación de diferentes diacetilenos. Una combinación particularmente preferida es la de ácido 10,12-pentacosadiinoico o ácido 10,12-docosadiindioico y sus derivados y 2,4-hexadiin-1,6-diol. El ácido 10,12-pentacosadiinoico puede producir color azul, rojo y amarillo. El 2,4-hexadiin-1,6-diol puede producir un color cian. La activación simultánea del ácido 10,12-pentacosadiinoico al amarillo y de 2,4-hexadiin-1,6-diol al cian da lugar al verde.

30 Un compuesto tipo diacetileno que es "activable", es decir que tiene una primera forma sólida que es relativamente no reactiva con la luz, pero que tras la "activación" se transforma en una segunda forma que es relativamente reactiva con la luz y es así capaz de experimentar una reacción de cambio de color para crear una imagen visible, tiene particular utilidad en la presente invención. Sin limitarse a la teoría, la activación podría ser una recristalización, una modificación de la forma del cristal, una combinación de co-cristales o un procedimiento de fusión/resolidificación.

35 Los diacetilenos reversiblemente activables que pueden estar entre la forma activada y la no activada en respuesta a, o eliminación de, un estímulo también forman parte de la presente invención.

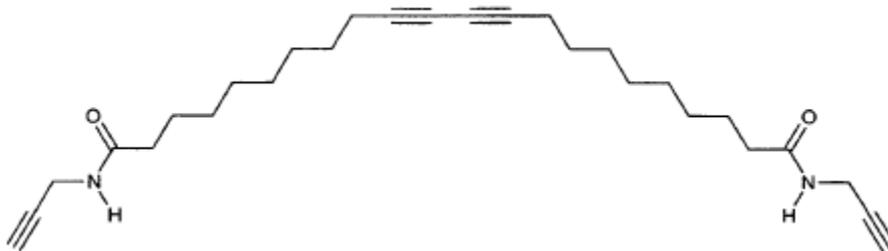
Los diacetilenos particularmente preferidos son los que después de la activación inicial por fusión y resolidificación son incoloros pero se tornan azules tras la exposición a la luz, particularmente a la luz UV. Los compuestos tipo diacetilenos más preferidos son ácidos carboxílicos y sus derivados, en los que:



40 R y/o R' comprenden un grupo COX, en el que X es: -NHY, -SY, en los que Y es H o cualquier grupo que comprenda al menos un átomo de carbono.

45 Aún particularmente preferidos son los derivados en los que el grupo ácido carboxílico ha sido funcionalizado en una amida, éster o tioéster. Estos pueden ser fácilmente fabricados haciendo reaccionar un ácido diacetileno carboxílico con un agente clorante tal como cloruro de oxalilo y luego hacer reaccionar el cloruro del diacetileno ácido con un compuesto nucleófilo tal como una amina, alcohol o tiol. Un compuesto tipo ácido diacetileno carboxílico particularmente preferido es el ácido 10,12-docosadiindioico y sus derivados tales como amidas, ésteres, tioésteres y semejantes. Los derivados especial y particularmente preferidos del ácido 10,12-docosadiindioico son las amidas. Un derivado amida aún particularmente preferido del ácido 10,12-docosadiindioico es la propargilamida en la cual al

menos uno, preferiblemente ambos grupos ácido carboxílico, han sido transformados en la propargilamida, como se muestra a continuación:



5 Las propargilamidas se fabrican haciendo reaccionar ácidos carboxílicos con propargilamina. Otras amidas preferidas que pueden usarse para crear amidas adecuadas incluyen: dipropargilamina y 1,1-dimetilpropargilamina.

El diacetileno activable se usa en general junto con un agente absorbente de la luz NIR, el cual es un compuesto que absorbe luz en el intervalo de longitudes de onda de 700 a 2500 nm.

10 Para calentar la composición se usa una fuente de luz NIR, tal como un láser NIR de fibra óptica, sólo en las áreas en las que se requiere la imagen. A continuación se usa una fuente de luz UV, tal como una lámpara germicida, para inundar la composición con luz UV. Sin embargo, el compuesto derivado de diacetileno sólo experimenta una reacción de cambio de color para crear una imagen en las áreas que inicialmente fueron expuestas a luz NIR. Las áreas de la composición no expuestas a luz NIR experimentan una reacción de cambio de color despreciable, permanecen esencialmente incoloras y son estables a la radiación de fondo. Para iniciar la etapa de preactivación basada en calor puede usarse un cabezal de impresión térmica.

15 Ejemplos específicos de agentes absorbentes de luz NIR incluyen:

- i. Agentes orgánicos absorbentes NIR
- ii. Polímeros conductores absorbentes NIR
- iii. Agentes inorgánicos absorbentes NIR
- 20 iv. Agentes inorgánicos absorbentes no estequiométricos.

Los agentes absorbentes NIR particularmente preferidos son los que esencialmente no tienen ninguna absorbancia en la región visible del espectro (400 a 700 nm) y así dan lugar a revestimientos que parecen visiblemente incoloros.

25 Los agentes orgánicos absorbentes NIR se conocen como colorantes/pigmentos NIR. Ejemplos incluyen, pero no se limitan a: familias de metalo-porfirinas, metalo-tiolenos y politiolenos, metalo-ftalocianinas, aza variantes de éstos, variantes recocidas de éstos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimonios, cianinas e indolenina cianinas.

30 Ejemplos de compuestos orgánicos que pueden usarse en la presente invención se enseñan en el documento US6911262, y se dan en "Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes", J Griffiths (ed), Oxford: Blackwell Scientific, 1984, e "Infrared Absorbing Dyes", M Matsuoka (ed), Nueva York: Plenum Press, 1990. Otros ejemplos de los colorantes o pigmentos NIR de la presente invención pueden encontrarse en la serie Epolight™ suministrada por Epolin, Newark, NJ, EE.UU.; la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Québec, Canadá; las series SDA y SDB suministradas por HW Sands, Jupiter, FL, EE.UU.; la serie Lumogen™ suministrada por BASF, Alemania, particularmente Lumogen™ IR765 e IR788; y la serie de colorantes Pro-Jet™ suministrada por FujiFilm Imaging Colorants, Blackley, Manchester, UK, particularmente Pro-Jet™ 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI. Otros ejemplos se enseñan en el documento WO08/050153.

35 Ejemplos de polímeros conductores absorbentes NIR incluyen PEDOT tal como el producto Baytron® suministrado por HC Starck. Otros ejemplos se enseñan en el documento WO05/12442.

Ejemplos de agentes inorgánicos absorbentes NIR incluyen sales de cobre (II). El hidroxifosfato de cobre (II) (CHP) es particularmente preferido. Otros ejemplos se enseñan en el documento WO05/068207.

40 Ejemplos de agentes absorbentes inorgánicos no estequiométricos incluyen óxido de indio y estaño reducido, óxido de antimonio y estaño reducido, nitrato de titanio reducido y óxido de cinc reducido. Otros ejemplos se enseñan en el

documento WO05/095516. El óxido de indio y estaño reducido es particularmente preferido en combinación con un láser de 1550 a 2500 nm.

Es particularmente preferido si el perfil de absorción del agente absorbente NIR iguala aproximadamente la o las longitudes de onda de emisión de la fuente de luz NIR empleada.

- 5 Otros agentes absorbentes de luz que pueden usarse en lugar del agente absorbente NIR incluyen agentes absorbentes de la luz UV (120 a 400 nm), visible (400 a 700 nm) e infrarrojo medio (~ 10,6 micrómetros). Ejemplos incluyen colorantes/pigmentos, agentes absorbentes UV y agentes tipo iriodina.

En la presente invención pueden usarse agentes de transferencia de carga junto con un diacetileno. Éstas son sustancias que son inicialmente incoloras pero que reaccionan con protones (H^+) para producir una forma coloreada. Los agentes de transferencia de carga que forman parte de la presente invención incluyen compuestos conocidos como carbazoles y ejemplos adecuados se describen en el documento WO2006/051309. También pueden usarse otros agentes de transferencia de carga conocidos por los expertos en la técnica tales como leucocolorantes. Usualmente, los agentes de transferencia de carga se usan en combinación con otras sustancias tales como agentes absorbentes de la luz que pueden ser agentes específicos generadores de calor, generadores de ácido y específicos de una longitud de onda y semejantes.

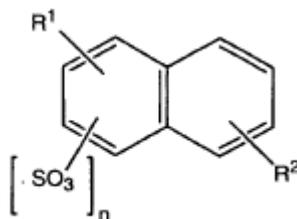
Una combinación particularmente preferida para usar en esta invención es un diacetileno tal como ácido 10,12-pentacosaidiinoico ó ácido 10,12-docosaidiindioico (o sus derivados), para dar un color azul y rojo, con un agente de transferencia de carga que genera color verde.

En los derivados de ácido polialquilnaftaleno polisulfónico, los sustituyentes pueden estar en cualquier posición, y también están incluidos dentro del alcance de la invención los isómeros de posición mixtos. Los ácidos naftalénicos pueden tener uno o más grupos ácido sulfónico así como grupos alquilo lineales o ramificados.

Los ácidos naftalénicos sulfónicos incluyen un ácido dihexilnaftalenodisulfónico, ácido diheptilnaftalenodisulfónico, ácido dihexilnaftalenosulfónico, y semejantes. Los ácidos naftalénicos sulfónicos preferidos son ácido dinonilnaftalenodisulfónico y ácido dinonilnaftaleno (mono)sulfónico. El ácido dinonilnaftalenodisulfónico es particularmente preferido.

Preferiblemente, el ácido alquilaromático sulfónico es un ácido polialquilaromático polisulfónico.

Los ácidos alquilaromático sulfónicos preferidos de la presente invención tienen la siguiente estructura general:



En la que R^1 y R^2 son cada uno, independientemente, alquilo de C_1 a C_{24} , el cual puede ser lineal o ramificado;

30 SO_3 es un grupo ácido sulfónico o sulfonato que puede estar unido a ambos anillos;

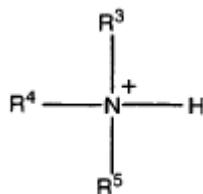
n es 1 a 6, preferiblemente 1 ó 2, más preferiblemente 2.

Preferiblemente, R^1 y R^2 son cada uno, independientemente, alquilo de C_6 a C_{18} , más preferiblemente alquilo de C_8 a C_{12} . C_9 , nonilo, es particularmente preferido. Otros grupos funcionales conocidos en química orgánica pueden estar presentes en las cadenas de alquilo.

35 Ejemplos de ácidos polialquilaromáticos polisulfónicos que pueden usarse en la presente invención se encuentran en los documentos US 5.187.019 y US 4.251.665.

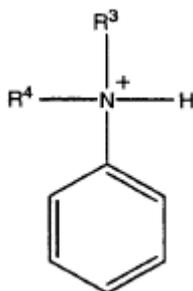
La amina usada para neutralizar el ácido polialquilaromático polisulfónico comprende típicamente un átomo de nitrógeno capaz de ser protonado. Ejemplos preferidos incluyen sales de amonio, anilino, oxazolidina y oxazolidina bicíclica.

40 Los compuestos de amonio útiles a este respecto tienen la siguiente fórmula general:



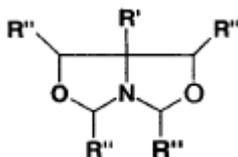
En la que R^3 , R^4 y R^5 se seleccionan cada uno, independientemente, de H, alquilo de C_1 a C_{24} , que puede ser lineal o ramificado o hidroxialquilo. En las cadenas de alquilo pueden estar presentes otros grupos funcionales conocidos en química orgánica. Ejemplos preferidos incluyen compuestos de trietanolamónio y N,N-dimetilhidroxietilamónio.

- 5 Los compuestos de anilino útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula general:



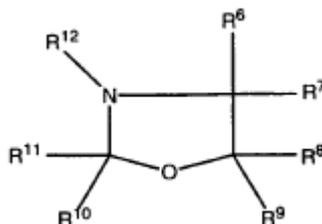
En la que R^3 y R^4 se seleccionan cada uno, independientemente, de H, alquilo de C_1 a C_{24} , que puede ser lineal o ramificado o hidroxialquilo. En las cadenas de alquilo pueden estar presentes otros grupos funcionales conocidos en química orgánica.

- 10 Las oxazolidinas bicíclicas adecuadas tienen la fórmula general:



- 15 En la que R' es un grupo orgánico lineal o ramificado tal como un grupo alquilo o un grupo hidroxialquilo, preferiblemente un grupo hidroxialquilo o alquilo de C_1 a C_6 y mucho más preferiblemente un grupo etilo o un grupo hidroximetilo, y en la que R'' es hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_6 (por ejemplo, un grupo metilo o isopropilo) y preferiblemente R'' es hidrógeno. La oxazolidina bicíclica preferida es 1-aza-3,7-dioxa-5-etilbicyclo (3.3.0) octano.

Los compuestos derivados de oxazolidina adecuados incluyen compuestos derivados de oxa-azaciclopentano y tienen la fórmula general:



- 20 En la que R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} , independientemente, son hidrógeno, alquilo, halógeno, haloalquilo o alcoxi. El compuesto tipo oxa-azaciclopentano preferido es 4,4-dimetil-1-oxa-3-aza-ciclopentano. Una revisión de la química de las oxazolidinas se encuentra en la publicación Chemical Reviews, E.D. Bergmann, Vol. 53, pp. 309-352 (1953).

- 25 El ácido polialquilaromático polisulfónico y la amina neutralizante pueden formar aductos en relaciones molares variables que dependerán de los compuestos particulares empleados y de sus propiedades. Por ejemplo, la relación molar de ácido polialquilaromático polisulfónico a oxazolidinas bicíclicas o un compuesto tipo oxa-azaciclopentano puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5. La relación molar más preferida es aproximadamente 1,0.

Se prefiere que el pH (en agua) del ácido polialquilaromático polisulfónico neutralizado con la amina sea mayor o igual que 6,5. Típicamente, el pH está en el intervalo de 6,5 a 8,0.

Los ácidos polialquilaromáticos polisulfónicos neutralizados con aminas adecuados para usar en la presente invención pueden comprarse en King Industries Inc con el nombre Nacure™.

5 El agente ligante puede ser cualquier polímero o resina que pueda usarse en una formulación de tintas. Puede estar basado en un disolvente orgánico o acuoso. Ejemplos adecuados incluyen la serie Texicryl suministrada por Scott-Bader (Northamptonshire, Inglaterra), la serie WitcoBond suministrada por Baxenden Chemicals (Accrington, Inglaterra), la serie Pioloform suministrada por Wacker-Chemie (Munich, Alemania), la serie Elvacite suministrada por Lucite International Inc (Southampton, Inglaterra), la serie Paranol suministrada por Para-Chem (Carolina del Sur, EE.UU.), la serie de nitrocelulosas suministrada por Nobel Enterprises (Ayrshire, Escocia), la serie Joncryl suministrada por BASF y la serie Glascol suministrada por Ciba. El sistema ligante puede ser soluble en agua o en disolventes o una emulsión basada en agua o en disolventes.

15 Por "marcar" se quiere decir cualquier cambio de color de la composición. Marcar puede implicar más de un cambio de color. En esta memoria descriptiva, los matices de color también están incluidos dentro del significado de "color". Marcar puede incluir, por ejemplo, la generación de imágenes o texto sobre el sustrato.

La fuente de energía que se usa para marcar el sustrato es preferiblemente radiación láser. Ésta puede ser radiación láser ultravioleta, visible, infrarrojo cercano o CO₂ (10,6 micrómetros). Se prefiere la radiación láser del infrarrojo cercano o de CO₂. La radiación del infrarrojo cercano es la que cae en el intervalo de longitudes de onda de 780 a 2500 nm. El láser de infrarrojo cercano puede ser un sistema de diodos, de fibra óptica o de diodos en fila.

20 Un experto puede seleccionar un componente adecuado formador de color, o una combinación de componentes formadores de color, según los colores finales requeridos. La intensidad del láser de marcar, la longitud de onda y/o el tiempo de exposición pueden todos variar para asegurar que se produzca un color apropiado. El documento WO2006/114594 describe un aparato que incluye un diodo láser y un galvanómetro, y que en la presente invención es adecuado para alinear el rayo láser sobre la composición formadora de color. El documento WO2007/039715 describe además un método de imprimir sin tinta. Como en estas publicaciones, el color de la composición formadora de color en esta invención es seleccionable según el flujo de la irradiación en un punto deseado.

30 También se prefiere incluir un componente que absorba energía. Ejemplos incluyen compuestos que absorben en el infrarrojo cercano tales como los que tienen una absorbancia máxima similar a la longitud de onda de la radiación del infrarrojo cercano empleada y que preferiblemente tienen poco o ningún color visible. Ejemplos adecuados incluyen compuestos de cobre tales como hidroxifosfato de cobre (II) (CHP) suministrado como Fabulase 322 por Budenheim, óxidos metálicos mixtos no estequiométricos, tales como óxido de indio y estaño (tal como los productos AdNano de Degussa) u óxido de antimonio y estaño reducido, polímeros orgánicos como el producto polímero conductor Baytron® P suministrado por HC Starck, y moléculas orgánicas que absorben en el infrarrojo cercano, conocidas por los expertos en la técnica como colorantes/pigmentos NIR. Tipos de colorantes/pigmentos NIR que pueden usarse comprenden, pero no se limitan a: familias de metalo-porfirinas, metalo-tiofenos y politiofenos, metalo-ftalocianinas, aza variantes de éstos, variantes recocidas de éstos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimonios, cianinas e indolenina cianinas.

40 Ejemplos de compuestos orgánicos que pueden usarse en la presente invención se enseñan en el documento US6911262, y se dan en "Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes", J Griffiths (ed), Oxford: Blackwell Scientific, 1984, e "Infrared Absorbing Dyes", M Matsuoka (ed), Nueva York: Plenum Press, 1990. Otros ejemplos de los colorantes o pigmentos NIR de la presente invención pueden encontrarse en la serie Epolight™ suministrada por Epolin, Newark, NJ, EE.UU.; la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Québec, Canadá; las series SDA y SDB suministradas por HW Sands, Jupiter, FL, EE.UU.; la serie Lumogen™ suministrada por BASF, Alemania, particularmente Lumogen™ IR765, IR788 e IR1055; y la serie de colorantes Pro-Jet™ suministrada por FujiFilm Imaging Colorants, Blackley, Manchester, UK, particularmente Pro-Jet™ 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI, y los productos Filtron™ suministrados por Gentes Corp de Carbondale, PA.

50 Otros componentes que absorben energía incluyen agentes absorbentes UV, colorantes y pigmentos visibles, y agentes que absorben energía de 10,6 micrómetros tales como partículas inorgánicas tales como sales de calcio tales como el fosfato, hidroxifosfato y carbonato, talco, arcillas, micas, dióxido de titanio, molibdatos tales como octamolibdato de amonio y semejantes. Las partículas inorgánicas revestidas incluyen micas revestidas con óxido de antimonio y estaño y los productos Lazerflair e Iriodin suministrados por Merck.

Ejemplos

Compuestos químicos

El ácido dinonilnaftaleno disulfónico, 55% en isobutanol, fue suministrado por Sigma-Aldrich.

55 La disolución de 5-etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3.3.0)octano fue suministrada por Sigma-Aldrich.

El compuesto 4,4-dimetil-1-oxa-3-aza-ciclopentano fue suministrado por Sigma-Aldrich.

La trietanolamina fue suministrada por Sigma-Aldrich.

La N,N-dimetiletanolamina fue suministrada por Sigma-Aldrich.

Joncryl 90 – un agente ligante en emulsión acuosa de copolímero estireno-acrílico fue suministrado por BASF.

5 Dispelair CF49 – un agente antiespumante fue suministrado por Blackbum Chemicals.

Yamada ETAC – leucocolorante blanco fue suministrado por Yamada Chemical Co. Ltd.

Fabulase 322 – hidroxifosfato de cobre (II) absorbente en el infrarrojo cercano, fue suministrado por Budenheim.

Polvo ITO reducido fue suministrado por XMZL.

p-Hidroxibenzoato de bencilo (BHB), generador térmico tradicional de ácidos fue suministrado por Sigma-Aldrich.

10 **Ejemplo A- Preparación de ácido dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado con 4,4-dimetil-1-oxa-3-aza-ciclopentano**

Se añadió disolución de ácido dinonilnaftaleno disulfónico al 55% en isobutanol (500 g, 0,5 mol) a un depósito de reacción adecuado equipado con un agitador. A esta disolución se añadió isopropanol (469 g) con agitación, seguido por la adición lenta de 4,4-dimetil-1-oxa-3-aza-ciclopentano (111,5 g, 1,1 mol). La disolución resultante fue 25% activa como ácido dinonilnaftaleno disulfónico. Si la disolución estaba turbia y si se consideró necesario, se filtró. El pH de la mezcla a una dilución 1:1 con agua del producto dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado fue aproximadamente 7,0-7,5.

15

Ejemplo B- Preparación de ácido dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado con 1-aza-3,7-dioxa-5-etilbicyclo (3.3.0) octano

Se añadieron ácido dinonilnaftaleno disulfónico al 55% en isobutanol (50,0 g), un total de 20,5 g de isopropanol (35,0 g) y agua (6,2 g) a un depósito de reacción adecuado equipado con un agitador. La mezcla resultante se mezcló hasta que fue homogénea. A esta mezcla se añadió lentamente 5-etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo(3.3.0)octano (13,3 g). Después de la adición, la mezcla se agitó durante 15 minutos. La disolución fue aproximadamente 25% activa en ácido dinonilnaftaleno disulfónico. La cantidad de amina usada fue suficiente para proporcionar una neutralización teórica del ácido del 100%.

20

25

Ejemplo C- Preparación de ácido dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado con trietanolamina

Se añadieron ácido dinonilnaftaleno disulfónico al 55% en isobutanol (50,0 g), un total de 20,5 g de isopropanol (35,0 g) y agua (6,2 g) a un depósito de reacción adecuado equipado con un agitador. La mezcla resultante se mezcló hasta que fue homogénea. A esta mezcla se añadió lentamente trietanolamina (15,18 g). Después de la adición, la mezcla se agitó durante 15 minutos. La disolución fue aproximadamente 25% activa en ácido dinonilnaftaleno disulfónico. La cantidad de amina usada fue suficiente para proporcionar una neutralización teórica del ácido del 100%.

30

Ejemplo D- Preparación de ácido dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado con N,N-dimetiletanolamina

Se añadieron ácido dinonilnaftaleno disulfónico al 55% en isobutanol (50,0 g), un total de 20,5 g de isopropanol (35,0 g) y agua (6,2 g) a un depósito de reacción adecuado equipado con un agitador. La mezcla resultante se mezcló hasta que fue homogénea. A esta mezcla se añadió lentamente N,N-dimetiletanolamina (9,0 g). Después de la adición, la mezcla se agitó durante 15 minutos. La disolución fue aproximadamente 25% activa en ácido dinonilnaftaleno disulfónico. La cantidad de amina usada fue suficiente para proporcionar una neutralización teórica del ácido del 100%.

35

40 Se compuso la siguiente formulación base para tintas en dos etapas:

1a. Base de molienda

Glascal LS2 = 84 g

Dispelair CF-49 = 2 g

Fabulase 322 = 72 g

45 Yamada ETAC = 36 g

Agua = 10 g

1b. Base de molienda

	Glascol LS2	= 138 g
	Dispelair CF-49	= 2 g
	ITO reducido	= 18 g
5	Yamada ETAC	= 36 g
	Agua	= 10 g

Las anteriores formulaciones se molieron durante 10 minutos usando un molino de bolas Eiger-Torrance de 50 mL.

2. Tinta lista para adicionar de componente neutralizado con amina

	Tinta base de molienda en parte 1a ó 1 b	= 57 g
10	Joncryl 90	= 11 g
	Producto neutralizado con amina (ejemplos A a D)	= 32 g

La formulación se preparó en mezclando en un equipo Silverston durante 5 minutos.

Ejemplos 1a y 1b = producto neutralizado del ejemplo A.

Ejemplos 2a y 2b = producto neutralizado del ejemplo B.

15 Ejemplos 3a y 3b = producto neutralizado del ejemplo C.

Ejemplos 4a y 4b = producto neutralizado del ejemplo D.

Las formulaciones de tintas finales se ajustaron para dar una viscosidad de flujo de 25 segundos usando una copa Zahn 2.

20 Las tintas finales se revistieron sobre una película de PET blanca de 50 micrómetros (suministrada por HiFi) usando un equipo RK-Proofer Printer equipado con una barra K-3 para dar un peso de revestimiento aproximado de 5 g/m². Las extensiones se secaron y se transformaron en imágenes usando:

1. Un láser de CO₂ Videojet de 30 W.
2. Un láser de fibra óptica de 20 W que operaba con una longitud de onda de 1070 nm (sólo para tintas CHP).
- 25 3. Un láser de fibra óptica de 5 W que operaba con una longitud de onda de 1550 nm (sólo para tintas r-ITO).

Todos los láseres se controlaron vía un PC IBM compatible.

Se hizo una comparación con una formulación equivalente fabricada con el generador de ácido tradicional p-hidroxibenzoato de bencilo.

30 Los dibujos también se ensayaron respecto a la resistencia a los arañazos, resistencia a los disolventes y almacenamiento de la formulación de tinta a 40°C.

Ejemplo E – un derivado sólido

El ácido dinonilnaftaleno disulfónico se neutralizó con 7-etil biciclooxazolidina, y el producto resultante fue un sólido de punto de fusión 153°C.

35 El producto sólido se añadió a las bases de molienda 1a y 1b como sigue:

	Tinta base de molienda fabricada en la parte 1a ó 1b	= 57 g
	Joncryl 90	= 22 g
	Agua	= 11 g
	Producto sólido preparado anteriormente	= 10 g

Las dos tintas fanales (ejemplos 5a y 5b) se extendieron sobre una película de PET blanca de 50 micrómetros usando un equipo RK-Coater equipado con una barra K-3. Las extensiones se transformaron en imágenes usando los láseres de fibra óptica de 1070 nm (tinta CHP del ejemplo 5a) y 1550 nm (tinta r-ITO del ejemplo 5b).

Resultados

5 Todas las diez formulaciones de tinta fabricadas que comprendían los productos de ácido dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado con aminas produjeron códigos legibles por las máquinas y textos legibles por los seres humanos.

10 Se encontró que la resistencia a los disolventes y a los arañazos de las ocho formulaciones de tinta fabricadas que comprendían los productos de ácido dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado con aminas fue sorprendentemente superior a la de la formulación de tinta equivalente basada en p-hidroxibenzoato de bencilo.

También se encontró que la estabilidad durante el almacenamiento a 40°C de las formulaciones de tinta fabricadas que comprendían los productos de ácido dinonilnaftaleno disulfónico neutralizado con aminas fue superior a la de la formulación de tinta equivalente basada en p-hidroxibenzoato de bencilo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición, que comprende: i) un componente formador de color que es susceptible de cambiar de color cuando es irradiado; ii) un ácido alquilaromático sulfónico neutralizado con una amina; y iii) un agente ligante, en la que el ácido alquilaromático sulfónico neutralizado con una amina es un derivado del ácido polialquilnaftaleno polisulfónico.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el derivado del ácido polialquilnaftaleno polisulfónico neutralizado con una amina es un derivado del ácido dinonilnaftaleno disulfónico.
- 10 3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el ácido alquilaromático sulfónico neutralizado con una amina comprende una sal de amonio, anilino, oxazolidina y oxazolidina bicíclica, preferiblemente una sal de dimetilhidroxietilamonio o trietanolamonio.
4. Una composición según la reivindicación 3, en la que la oxazolidina es 4,4-dimetil-1-oxa-3-aza-ciclopentano.
5. Una composición según la reivindicación 3, en la que la oxazolidina bicíclica es 1-aza-3,7-dioxa-5-etilbicyclo (3.3.0) octano.
- 15 6. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que el componente formador del color es susceptible de aumentar la intensidad del color tras la exposición a condiciones ácidas.
7. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que el componente formador del color es un leucocolorante.
- 20 8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el componente formador del color es un agente de transferencia de carga.
9. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que la composición comprende además un componente que absorbe energía, preferiblemente que es capaz de absorber energía UV, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo medio.
- 25 10. Una composición según la reivindicación 9, en la que el componente que absorbe energía es un compuesto de cobre, un óxido metálico o metálico mixto, un polímero conductor, una molécula orgánica, o una partícula inorgánica o una partícula inorgánica revestida.
11. Una composición según la reivindicación 10, en la que el compuesto de cobre es hidroxifosfato de cobre (II), y el óxido metálico mixto es ITO reducido.
- 30 12. Un método para marcar un sustrato, que comprende incorporar dentro de o aplicar a dicho sustrato una composición según cualquier reivindicación precedente, e irradiar el sustrato.
13. Un método según la reivindicación 12, en el que el sustrato es irradiado con un láser de UV, visible, infrarrojo cercano o de CO₂.
14. Un sustrato, revestido con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.