

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 149**

51 Int. Cl.:

G03C 1/73 (2006.01)

G03F 7/105 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2010 E 10713499 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2414895**

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

30 Prioridad:

02.04.2009 GB 0905785

26.08.2009 GB 0914912

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

16.01.2014

73 Titular/es:

**DATALASE LTD (100.0%)
Unit 3, Wheldon Road
Widnes Cheshire WA8 8FW, GB**

72 Inventor/es:

**JARVIS, ANTHONY;
WALKER, MARTIN;
WYRES, CHRISTOPHER y
PHILLIPS, TRISTAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 438 149 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.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la formación de imágenes sobre un sustrato que comprende aplicar al sustrato un compuesto formador de color que se puede activar, y a los sustratos sobre los que se ha formado la imagen de este modo.

Antecedentes de la invención

10 Se conocen determinados diacetilenos por ser capaces de formar color al exponerse a la luz. Se conoce bien en la técnica el ácido 10,12-pentacosadiinoico por ser un ejemplo de dicho diacetileno. Este compuesto es inicialmente incoloro en su estado sin reaccionar, pero al exponerse a la luz UV sufre una reacción de polimerización topoquímica generando un polidiacetato de color azul, que a continuación se puede transformar en una forma de color rojo por perturbaciones térmicas.

15 El documento WO06/018640 enseña la aplicación de diacetilenos, tales como ácido 10,12-pentacosadiinoico, en aplicaciones de impresión en múltiples colores en combinación con una especie generadora fotoácida o fotobase. Los diacetilenos formadores de color, tales como el ácido 10,12-pentacosadiinoico son normalmente muy reactivos y pueden sufrir la reacción de polimerización inicial al exponerse a valores de fluencia de tan solo 50 mJcm⁻². La consecuencia de esta alta reactividad es la baja estabilidad a la radiación ambiental. Los diacetilenos sensibles a la luz se polimerizarán de forma gradual y virarán a color azul durante el almacenamiento. Con el fin de generar revestimientos incoloros con estos compuestos normalmente es necesario purificarlos, mediante recristalización, antes de su uso, lo que requiere tiempo y resulta antieconómico. Además, cualquier revestimiento preparado usando estos diacetilenos virará de forma gradual a azul al exponerse a la radiación ambiental. Esto limita seriamente la gama de aplicaciones en las que se puede usar el revestimiento.

Sumario de la invención

25 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de formación de imágenes sobre un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un sustrato sobre el que se ha formado una imagen usando el procedimiento del primer aspecto de la invención.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona el uso del sustrato de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, para presentar información legible por un ser humano y/o una máquina.

30 Descripción detallada de la invención

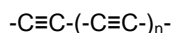
Los autores de la presente invención han observado determinados compuestos de diacetileno que, en su forma sólida inicial, no son reactivos a la luz UV y, en esta forma inicial, son esencialmente incapaces de sufrir reacciones de cambio de color inducidas por la luz. Sin embargo, cuando dichos compuestos de diacetileno se activan de alguna forma, por ejemplo, por fusión y nueva solidificación, estos se transforman en una forma sólida que es muy reactiva a la luz UV y, por consiguiente, sufrirá reacciones de cambio de color inducidas por la luz: de incoloro a azul a magenta, a rojo a naranja a amarillo y a verde.

40 De forma sorprendente, los autores de la presente invención han usado estos compuestos de diacetileno "que se pueden activar" para crear revestimientos que son esencialmente estables a la radiación ambiental. Los revestimientos se pueden preparar aplicando el diacetileno "que se puede activar" en combinación con un agente absorbedor de infrarrojo cercano (NIR). Se puede usar entonces una fuente de luz NIR, tal como un láser de fibra NIR para calentar el revestimiento solo en las áreas en las que se requiere la imagen. Se usa entonces una fuente de luz UV, tal como una lámpara germicida, para inundar el revestimiento con luz UV. Sin embargo, el compuesto de diacetileno solo sufre una reacción de cambio de color para crear una imagen en las áreas que inicialmente estuvieron expuestas a la luz NIR. Las áreas del revestimiento no expuestas a luz NIR sufren una reacción de cambio de color despreciable, permanecen esencialmente incoloras, y son estables a la radiación ambiental. También se puede usar un láser UV para generar imágenes en el revestimiento únicamente en aquellas áreas previamente activadas por la fuente de luz NIR.

Compuestos formadores de color

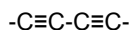
50 La presente invención incluye cualquier compuesto formador de color que "se puede activar", es decir, tiene una primera forma sólida que es relativamente no reactiva a la luz, pero tras la "activación" se transforma en una segunda forma que es relativamente reactiva a la luz y, por tanto, es capaz de sufrir una reacción de cambio de color para crear una imagen visible. Sin quedar limitados por la teoría, la activación podría ser un proceso de recristalización, modificación de la forma cristalina, combinación de cocrisales o fusión/nueva solidificación. Compuestos que se pueden activar preferidos son poliinos tales como diacetilenos. Un poliino es un compuesto que comprende dos o

más grupos con enlace triple carbono-carbono adyacentes.



donde n es un número entero ≥ 1 .

Se prefieren de forma particular los diacetilenos en los que $n = 1$. Diacetilenos son compuestos que comprenden el siguiente grupo:



Diacetilenos particularmente preferidos son aquellos que, después de la activación inicial (por ejemplo, por fusión y nueva solidificación) son incoloros pero se vuelven azules al exponerse a la luz, en particular a la luz UV.

Ejemplos de compuestos de ácido diacetileno carboxílico que son útiles en la presente invención incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos: ácido 10,12-docosadiindioico, ácido 9,11-eicosadiindioico, ácido 8,10-octadecadiindioico, ácido 7,9-hexadecadiindioico, ácido 6,8-tetradecadiindioico, ácido 5,7-docosadiindioico, ácido 4,6-decadiindioico, ácido 3,5-octadiindioico, ácido 2,4-hexadiindioico, ácido 10,12-pentacosadiinoico, ácido 5,7-docosadiinoico, ácido 5,7-dodecadiinoico, ácido 4,6-dodecadiinoico, ácido 5,7-eicosadiinoico, 5,7-eicosadiin-1-ol, ácido 6,8-heneicosadiinoico, ácido 8,10-heneicosadiinoico, ácido 12,14-heptacosadiinoico, ácido 2,4-heptadecadiinoico, ácido 4,6-heptadecadiinoico, ácido 5,7-hexadecadiinoico, ácido 10,12-heneicosadiinoico, ácido 10,12-nonacosadiinoico, ácido 10,12-heptacosadiinoico, ácido 10,12-octadecadiinoico, ácido 10,12-pentacosadiinoico, ácido 10,12-tricosadiinoico, ácido 6,8-nonadecadiinoico, ácido 5,7-octadecadiinoico, ácido 10,12-octadecadiinoico, ácido 5,7-tetradecadiinoico, ácido 14-hidroxi-10,12-tetradecadiinoico. Se prefieren particularmente el ácido 10,12-pentacosadiinoico y ácido 10,12-docosadiindioico y los derivados de los mismos. Cuando el compuesto de diacetileno es un ácido dicarboxílico y derivados del mismo, éste puede ser simétrico o asimétrico.

En la invención, el grupo ácido carboxílico se ha funcionalizado a una amida. Estos se pueden preparar fácilmente haciendo reaccionar un ácido diacetileno carboxílico con un agente de cloración tal como cloruro de oxalilo y, seguidamente, hacer reaccionar el cloruro de diacetileno ácido con una amina.

La invención usa una serie de amidas derivadas de aminas primarias (-CONH-). Una amina primaria es un compuesto con la siguiente estructura general:

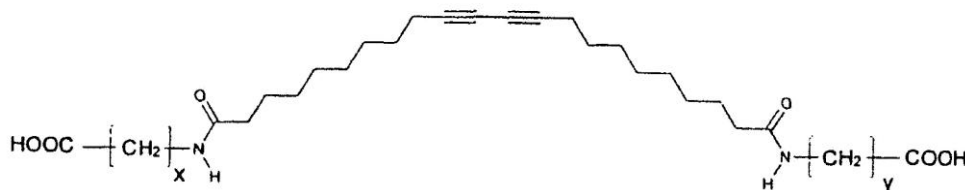


En la invención, R es una cadena alquilo saturada que tiene una longitud de cadena de 6 a 20 átomos de carbono. Estos se pueden preparar fácilmente haciendo reaccionar un ácido diacetileno carboxílico con un agente de cloración y luego haciendo reaccionar el cloruro de diacetileno ácido con una amina alifática primaria saturada en presencia de una base.

Las cadenas hidrocarbonadas alifáticas saturadas pueden ser de cadena lineal o ramificada. Son particularmente preferidas las cadenas lineales. Ejemplos de aminas primarias hidrocarbonadas alifáticas saturadas adecuadas que comprenden de 6 a 20 átomos de carbono incluyen: hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina y octadecilamina, nonadecilamina y eicosamina.

Cuando el compuesto de ácido diacetileno carboxílico comprende más de un grupo ácido carboxílico, cualquier número de ellos pueden derivatizarse en una alquilamida. Por ejemplo, el ácido 10,12-docosadiindioico comprende dos grupos ácido carboxílico, uno o dos de ellos pueden derivatizarse para dar lugar a los compuestos mono o bis-alquilamida. Para los compuestos de 10,12-docosadiindioico-bis-alquilamida preparados a partir de compuestos hidrocarbonados de cadena lineal saturados y aminas alifáticas, se ha encontrado de forma sorprendente que, para que se produzca la activación térmica, n, en la fórmula de la cadena alquilo anterior tiene que estar en el intervalo de 6 a 20. Cuando $n \leq 5$ la activación térmica no se produce, estos compuestos de alquilamida son reactivos a la luz cuando se forman y, por tanto, no forman parte de la presente invención. 10,12-Docosadiindioico-bis-alquilamidas particularmente preferidas son aquellas preparadas a partir de cadenas alquilo lineales que comprenden un número par de átomos de carbono, es decir, $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$ y 20.

Otras aminas que se pueden usar para crear amidas de ácido diacetileno carboxílico que forman parte de la presente invención incluyen: alcohol aminas tales como hexanolamina, heptanolamina, octanolamina, nonanolamina, decanolamina, undecanolamina y dodecanolamina, el compuesto alcohol amina puede comprender más de un grupo OH, tales como 3-amino-1,2-propanodiol y bis-homotris. También se incluyen aminas etoxiladas tales como amino-PEGs y 2,2'-(etilenodioxi)bis(etilamina). Otra serie de aminas primarias particularmente preferidas son los ácidos aminocarboxílicos. Estos son compuestos que comprenden un grupo amino y un grupo ácido carboxílico. Ejemplos incluyen ácido 6-aminohexanoico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 8-aminooctanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 10-aminodecanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico. La reacción de estos ácidos aminocarboxílicos con, por ejemplo, un diacetileno que comprende dos grupos ácido carboxílico da lugar a un compuesto ácido diacetileno-bis-amida carboxílico que se puede representar por la siguiente fórmula general:



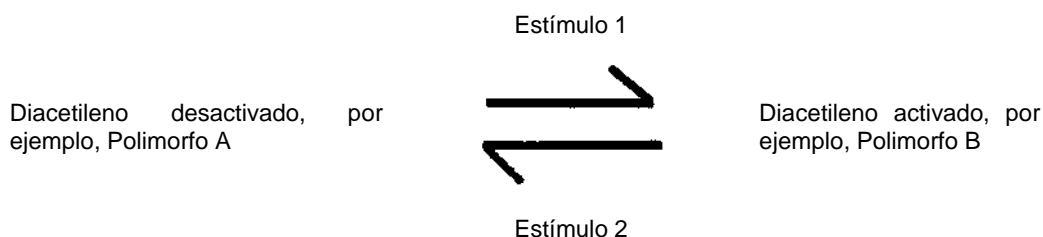
en la que $x = 6$ a 20 e $y = 6$ a 20 .

Los compuestos de ácido aminocarboxílico pueden reaccionar con un cloruro de diacetileno ácido para dar lugar a un compuesto de diacetileno amida que también comprende un grupo ácido carboxílico que luego se puede derivatizar adicionalmente, por ejemplo, reaccionar con una amina primaria para dar un compuesto de diacetileno con varios grupos amida.

Compuestos particularmente preferidos son los que pueden generar más de un color después de la activación. Otros ejemplos de diacetilenos adecuados se describen en los documentos WO2006/018640 y WO2010/001171.

La activación se produce por la aplicación de calor que puede ser radiación NIR de banda ancha o monocromática, coherente o no coherente o calor por contacto directo, fusión o provocar recristalización. La activación del compuesto formador de color se puede producir por un procedimiento conocido como "polimorfismo". El polimorfismo se define como la capacidad de un material sólido de existir en más de una forma o estructura cristalina. Compuestos que contienen grupos $-NH-$ y $-CO-$, en particular grupos amida y grupos uretano ($-NHCO-$ y $-OCONH-$) ya que esto proporciona uniones de hidrógeno intra e intermoleculares y pueden sufrir polimorfismo. Se prefiere el polimorfismo reversible entre las formas desactivada y activada. 10,12-DDA-PADA es un compuesto adecuado para su uso en la presente invención que puede sufrir polimorfismo. Este se sintetiza inicialmente en una forma amorfa o, preferiblemente, en una forma cristalina en la que el ángulo de inclinación y la distancia de apilamiento no son óptimas para la polimerización topoquímica con formación de color (es decir, 45° , 450pm). Sin embargo, tras calentar el compuesto este: i. alcanza una temperatura en la que sufre un cambio de forma cristalina y/o ii. finalmente se funde y vuelve a congelarse en una forma cristalina diferente en la que el ángulo de inclinación y la distancia de apilamiento son tales que puede tener lugar un proceso de formación de color muy reactivo.

Preferiblemente, el compuesto formador de color puede activarse de forma reversible. Este es el concepto de ser capaz de desactivar el compuesto una vez que este ha sido activado. El siguiente esquema muestra este proceso con un compuesto de diacetileno:



Dicho sistema permite activar el diacetileno para la formación de color y luego desactivar cualquier área activada que no debería colorearse. Esto sería particularmente ventajoso para la coloración de plásticos procesados por fusión en los que el compuesto de diacetileno se activa durante el procesado en estado fundido pero luego podría desactivarse para desarrollar estabilidad a la luz ambiental suficiente en áreas en las que no se requiere coloración, por ejemplo, para piezas de plástico del sector de bienes de consumo no duradero "FMCG, del inglés Fast Moving Consumer Goods" tales como botellas y tapones. En el esquema anterior, el estímulo 2 podría ser simplemente desactivación del estímulo 1.

Un ejemplo de esto es el uso de fotoisomería tal como la fotoisomería *cis-trans* presentada por azobenceno.

Otros procedimientos de activación incluyen los siguientes:

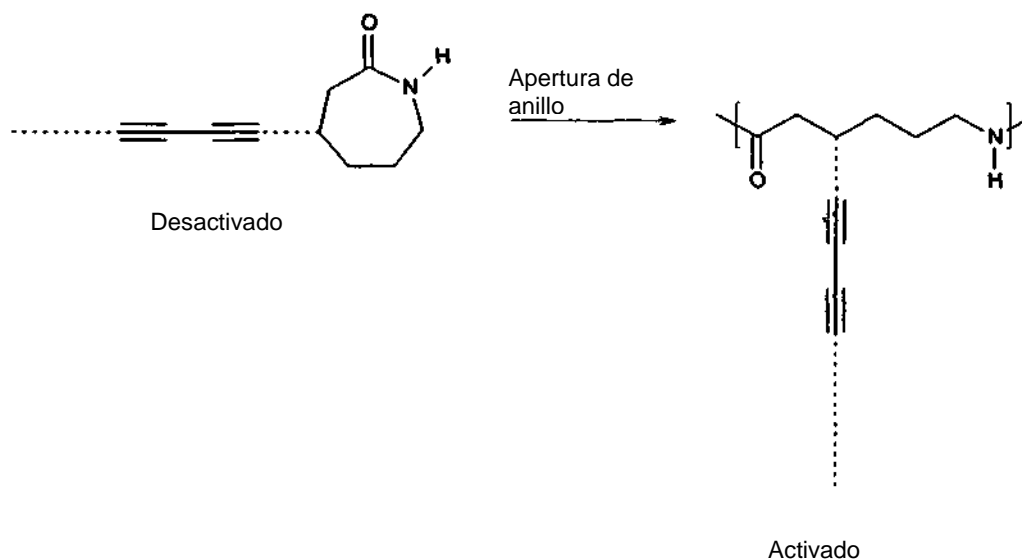
Reacciones de apertura del anillo

A modo de ejemplo, se puede unir un resto diacetileno a un sistema de anillo cerrado. En la forma cerrada, el diacetileno está desactivado. Sin embargo, la apertura del sistema de anillo provoca que el diacetileno se apile en el ángulo de inclinación y distancia correctos para que tenga lugar la polimerización topoquímica. Otros ejemplos específicos incluyen:

- Lactamas - polimerización térmica de caprolactama a nailon 6
- Lactonas - caprolactona

- Polimerización vía metátesis por apertura de anillos (ROMP, del inglés Ring Opening Metathesis Polymerization) de enos
 - Éteres cíclicos - catiónicos y aniónicos
 - Cicloalcanos aniónicos, por ejemplo, ciclopropano, ciclofanos
- 5
- Polimerización radicalica de apertura de anillos - por ejemplo, vinil ciclopropanos
 - Hidrólisis de compuestos cíclicos
 - Apertura de anillo de fluoranos

Un ejemplo de apertura de anillo diacetileno de caprolactama se muestra a continuación:



10

También es posible que la apertura del anillo sea reversible, es decir, una reacción de cierre del anillo para desactivar el diacetileno a las reacciones de polimerización topoquímica.

Generación/retirada de cargas

15 El compuesto formador de color puede comprender un grupo ionizable, tal como un grupo amonio para la carga positiva, o un grupo ácido carboxílico (-COOH) o ácido sulfónico (-SO₃H) para la carga negativa. Crear o retirar la carga, de forma típica por protonación o desprotonación, produce que el compuesto formador de color (por ejemplo, un diacetileno) se transforme de los estados desactivados a los activados. Por ejemplo, retirar la carga puede retirar barreras de repulsión electrostática y permitir que las moléculas de diacetileno se alineen en el ángulo de inclinación/distancia de apilamiento correctos para que se produzca la polimerización topoquímica.

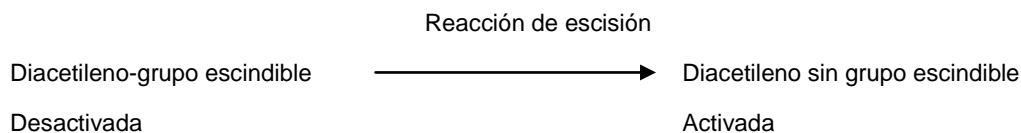
20 Se prefiere la generación de carga reversible en la que un diacetileno puede alternar entre las formas desactivadas y activadas después de la generación/retirada de carga.

Cuando se produce generación de carga como resultado de protonación, el sistema también puede comprender un generador fotoácido. Cuando se produce generación de carga como resultado de desprotonación, el sistema también puede comprender un generador fotobásico.

Escisión del grupo lábil

25 El compuesto formador de color puede comprender al menos un grupo cuya presencia cause que la molécula esté "desactivada". Sin embargo, el grupo puede retirarse fácilmente, mediante la ruptura de un enlace o una reacción de escisión, de la molécula formadora de color principal y esta retirada causa que el fragmento formador de color que queda se vuelva activo. Esto se demuestra en el siguiente esquema:

30



Ejemplos de escisión de grupo lábil incluyen: hidrólisis, descarboxilación, desesterificación, deshidrohalogenación, destosilación, fotoescisión, fotolisis, termolisis, escisión ácida y básica. La reacción de escisión y consiguiente activación del diacetileno es preferiblemente reversible.

Moléculas fotocromicas

- 5 Moléculas tales como espirooxazinas y naftopiranos son conocidos por presentar un efecto fotocromico reversible. En ausencia de luz UV estos son incoloros pero, tras la exposición a la luz UV, estos se vuelven coloreados. Sin embargo, tras la retirada de la fuente de luz UV estas moléculas vuelven a ser incoloras, normalmente en un espacio de unos pocos minutos. El mecanismo por el cual estos compuestos generan color al exponerse a la luz UV es un mecanismo de anillos de torsión. Cuando no está coloreada la molécula existe en una estructura perpendicular o
- 10 "cerrada", pero tras la exposición a luz UV esta se convierte en una estructura lisa, plana "abierta". Esto permite que las dos mitades interactuonen, dando lugar a la absorción de luz visible.

- A dicho sistema se puede unir un compuesto formador de color tal como un resto diacetileno. En ausencia de un estímulo (luz UV) hay una estructura perpendicular o cerrada en la que los restos diacetileno no pueden sufrir reacciones de polimerización topoquímica, es decir, está desactivado. Sin embargo, tras exponerse a un estímulo la estructura se vuelve abierta o lisa/plana en la que los restos diacetileno tienen un ángulo de inclinación recto/distancia de apilamiento para la polimerización topoquímica y, por ello, estos se vuelven activados.
- 15

Quiralidad

- Aquí el compuesto formador de color, por ejemplo, una molécula de diacetileno, posee un centro quiral y así, puede existir como dos isómeros o enantiómeros ópticos. Un enantiómero está "desactivado" y el otro está "activado" para la polimerización topoquímica. Sin embargo, un estímulo externo puede causar que alternen entre las dos, preferiblemente de forma reversible.
- 20

Compuestos fluorados

Aquí una cadena de fluorocarbono es parte del compuesto formador de color, por ejemplo, una molécula de diacetileno, para la generación de fase cristalina.

Presencia de agentes activadores/desactivadores

25

- Puede estar presente una especie junto con el compuesto formador de color, preferiblemente un compuesto de diacetileno, cuya presencia física cause que el diacetileno esté desactivado para reacciones de polimerización topoquímica. Un estímulo externo retira la especie y así se activa el compuesto formador de color. Sin embargo, una vez activado, la adición de nuevo de la especie causa que este se desactive. Ejemplos incluyen impurezas y plastificantes.
- 30

Agua de hidratación

El compuesto formador de color, preferiblemente un compuesto de diacetileno, tiene asociado con el mismo agua de cristalización cuya presencia desactiva o activa el compuesto para las reacciones de polimerización topoquímica. Sin embargo, retirar este agua de cristalización provoca que este se active o desactive y así es un proceso reversible.

Cocristales

35

El compuesto formador de color, preferiblemente un compuesto de diacetileno, puede formar un cocristal. En la forma de cocristal, el compuesto puede estar activado o desactivado. Un estímulo puede causar la formación o no del cocristal. Este proceso es reversible.

Cristales líquidos de diacetileno

- 40 Los autores de la presente invención han encontrado que se pueden preparar compuestos formadores de color de diacetileno que presentan fases líquidas cristalinas. Se prefieren de forma particular los compuestos que tienen una fase que es relativamente no reactiva pero que puede prepararse para alternar con una fase que es relativamente reactiva.

Diacetilenos en complejos metálicos

- 45 Por ejemplo, un diacetileno unido a un centro metálico.

Diacetilenos tensioactivos

- Estos son diacetilenos que se alinean sobre una superficie en una monocapa autoensamblada, por ejemplo, sobre un pigmento, polímero o partículas absorbentes de NIR. Por ejemplo, sal metálica de ácido 10,12-pentacosadienoico, por ejemplo, sal sódica, depositada sobre una superficie como monocapa con las porciones hidrófila-hidrófoba alineadas como un tensioactivo. Cuando está alineada, la forma es relativamente reactiva
- 50

comparada con la alineación anterior.

Diacetilenos en cadenas laterales poliméricas

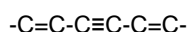
Por ejemplo, la cadena principal del polímero es, por ejemplo, un cristal líquido. Un ejemplo de referencia típico es ácido 10,12-pentacosadienoico, a través de su cloruro de ácido injertado sobre poli(alilamina).

5 **Electro-diacetilenos**

La aplicación/retirada de un campo eléctrico para orientar/desorientar diacetilenos para la activación/desactivación. La generación *in situ* de campos carga-espacio para la activación de diacetileno.

Otros efectos

10 Sin estar limitados por la teoría, el mecanismo formador de color de un diacetileno es una polimerización topoquímica para proporcionar un polidiacetileno que comprende una red de dobles y triples enlaces alternados conjugados:



15 También es conocido que los polidiacetilenos tienen propiedades de conductividad eléctrica. La presente invención también se puede usar para crear sistemas electrónicos imprimibles con luz. Se prefiere especialmente que los diacetilenos que se pueden activar se apliquen sobre sustratos flexibles delgados. Tales sustratos se podrían usar en la elaboración de circuitos impresos, pantallas electrónicas, paneles fotovoltaicos, sensores impresos, embalajes inteligentes y textiles.

20 Los diacetilenos polimerizan para dar polidiacetilenos que comprenden una red de dobles y triples enlaces conjugados. Es esta conjugación la que da lugar a la absorción en la región visible del espectro y, por consiguiente, al color. La red de dobles y triples enlaces conjugados también da lugar a conductividad eléctrica, preparando de este modo polímeros conductores de polidiacetilenos. Los diacetilenos de la presente invención son particularmente adecuados para crear polidiacetilenos conductores en aplicaciones de sistemas electrónicos impresos. La capacidad de los diacetilenos que se pueden activar para no sufrir polimerización a no ser que se activen permite la producción de dispositivos electrónicos impresos estables que se pueden exponer al medio ambiente sin cambios en la conductividad debidos a reacciones de polimerización no deseadas que tienen lugar al exponerse a la radiación ambiental.

25 La conductividad de los polidiacetilenos se puede aumentar mediante dopado. El dopado con yodo, por ejemplo, es bien conocido en la técnica para aumentar la conductividad de polidiacetilenos. Sin embargo, sería particularmente ventajoso emplear un agente fotodopante que se active en el momento de la muestra cuando el diacetileno activado sufre la polimerización para proporcionar un polidiacetileno. Ejemplos de agentes fotodopantes son los generadores fotoácidos tipo "onio", un ejemplo adecuado de los cuales de Cyracure UVI-6974.

30 Los diacetilenos que se pueden activar y polidiacetilenos de los mismos de la presente invención son particularmente adecuados para su uso en sistemas electrónicos impresos en las siguientes áreas: pantallas ultradelgadas, paneles solares, parches cutáneos electrónicos, embalajes inteligentes. Estos son también particularmente adecuados para la aplicación sobre sustratos flexibles delgados como plástico y papel. Estos se pueden usar para preparar transistores de película delgada orgánicos tales como las pantallas electrónicas tales como papel electrónico, LCD y OLED. Estos son también adecuados para su uso en sensores orgánicos de bajo costo, paneles fotovoltaicos y circuitos integrados.

Agente absorbedor de luz NIR

40 Los agentes absorbedores de luz NIR son compuestos que absorben luz en el rango de longitudes de onda de 700 a 2500 nm. Estos se pueden usar junto con un compuesto formador de luz que se puede activar por calor. Ejemplos específicos del tipo de compuesto que forma se pueden usar en la presente invención e incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos:

- i. Agentes absorbedores de NIR orgánicos
- 45 ii. Polímeros "conductores" absorbedores de NIR
- iii. Agentes absorbedores de NIR inorgánicos
- iv. Agentes absorbedores de NIR inorgánicos no estequiométricos

50 Agentes absorbedores de NIR particularmente preferidos son aquellos que esencialmente no tienen absorbancia en la región visible del espectro (400 a 700 nm) y, por ello, dan lugar a revestimientos que parecen visiblemente incoloros.

Agentes absorbedores de NIR orgánicos se conocen como colorantes/pigmentos NIR. Ejemplos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos: familias de metalo-porfirinas, metalotiofenos y politiofenos, metalo-ftalocianinas, variantes azoicas de estos, variantes en anillo de estos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, dimonios, cianinas e indolenina cianinas.

5 Ejemplos de compuestos orgánicos que se pueden usar en la presente invención se describen en el documento US6911262, y se presentan en *Developments in the Chemistry and Technology of Organic dyes*, J Griffiths (ed), Oxford: Blackwell Scientific, 1984, y en *Infrared Absorbing Dyes*, M Matsuoka (ed), Nueva York: Plenum Press, 1990. Otros ejemplos de colorantes o pigmentos NIR de la presente invención se pueden encontrar en la serie Epoligh™ suministrada por Epolin, Newark, NJ, EEUU; la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Quebec, Canadá; las series SDA y SDB suministradas por HW Sands, Jupiter, FL, EEUU; la serie Lumogen™ suministrada por BASF, Alemania, en particular las series Lumogen™ IR765, IR788 y IR1050; y la serie Pro-Jet™ de colorantes suministrada por FujiFilm Imaging Colorants, Blackley, Manchester, Reino Unido, en particular Pro-Jet™ 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI. Otros ejemplos se comercializan por HW Sands y Few Chemicals GmbH. Otros ejemplos se describen en el documento WO08/050153.

15 Ejemplos de polímeros “conductores” absorbedores de NIR incluyen PEDOT tales como la gama de productos Clevis suministrada por HC Starck. Otros ejemplos se describen en el documento WO05/12442.

Ejemplos de agentes absorbedores de NIR inorgánicos incluyen sales de cobre(II). Se prefiere de forma particular hidroxil fosfato de cobre(II) (CHP). Otros ejemplos se describen en el documento WO05/068207.

20 Ejemplos de agentes absorbedores inorgánicos no estequiométricos incluyen óxido de indio y estaño reducido, óxido de antimonio y estaño reducido y nitrato de titanio reducido, óxido de cinc reducido. Otros ejemplos se describen en el documento WO05/095516. Se prefiere de forma particular el óxido de indio y estaño reducido en combinación con un láser de 1550 a 2500 nm. Los absorbedores de NIR inorgánicos dopados también forman parte de la presente invención.

25 Se prefiere de forma particular si el perfil de absorción del agente absorbedor de NIR se ajusta aproximadamente a la(s) longitud(es) de onda de emisión de la fuente de luz NIR empleada.

Se prefieren los agentes absorbedores de NIR. No obstante, la invención no está limitada a estos. Otros agentes absorbedores de luz que se pueden usar incluyen agentes absorbedores de luz UV (200 a 400 nm), visible (400 a 700 nm) e infrarrojo medio (~10,6 micrómetros). Ejemplos incluyen colorantes/pigmentos, absorbedores de UV y agentes tipo Iriodin.

30 **Revestimientos**

El compuesto formador de color y el agente absorbedor de NIR (si está presente) se aplican de forma típica a un sustrato por medio de una formulación de tinta. La formulación de tinta puede ser de base acuosa o no acuosa. Esta puede ser una formulación de tinta que comprende tanto el compuesto formador de color como los agentes absorbedores de NIR. O esta puede aplicarse por separado, comprendiendo una primera capa de revestimiento una de las dos especies debajo de una capa superior que comprende la otra. La formulación o formulaciones de tinta también comprenden otros aditivos conocidos en la técnica de impresión tales como: aglutinantes que son típicamente polímeros e incluyen polímeros acrílicos, polímeros de estireno y productos hidrogenados de los mismos, polímeros de vinilo y derivados de los mismos, poliolefinas y productos hidrogenados y epoxidados de los mismos, polímeros de aldehídos, polímeros epoxídicos, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros basados en sulfona y polímeros naturales y derivados de los mismos tales como aglutinantes basados en celulosa. El aglutinante puede ser una mezcla de aglutinantes poliméricos y un sistema núcleo-envoltura. También puede ser una mezcla de monómeros líquidos y un fotoiniciador adecuado que forma uno de los aglutinantes poliméricos listados antes bajo irradiación UV después del revestimiento. Ejemplos de sistemas de aglutinante adecuados incluyen los productos Glascol y Joncryl suministrados por BASF, los productos Paranol suministrados por ParaChem, los productos Witcobond suministrados por Baxenden Chemicals, los productos Texicryl suministrados por Scott-Bader y los productos Neo suministrados por DSM NeoResins+. Otros aditivos de la formulación o formulaciones de tinta incluyen: disolventes, tensioactivos, estabilizadores, espesantes, ceras, agentes opacificadores, agentes blanqueantes tales como TiO₂, antiespumantes, bases, biocidas, colorantes, modificadores de la reología, absorbedores UV, antioxidantes, HALS, humectantes, colorantes, supresores de humo y marcadores químicos o físicos.

También es posible que el compuesto que cambia de color sensible a la luz que se puede activar y el agente absorbedor de NIR (si está presente) se apliquen a un sustrato sin el uso de un revestimiento(s). Estos se pueden integrar/incorporar en el sustrato y añadirse típicamente al sustrato durante su elaboración. También es posible que uno de los componentes esté integrado/incorporado en el sustrato pero el otro se aplique mediante un revestimiento.

55 **Otras químicas de cambio de color**

Los revestimientos y sustratos de la presente invención también pueden comprender otras químicas de cambio de color “que no se pueden activar” que son directamente sensibles a la luz, en particular, a la luz nocturna. Ejemplos

incluyen oxianiones metálicos, en particular molibdatos y boratos, más en particular octamolibdatos y metaboratos, siendo los más preferidos octamolibdato amónico y metaborato sódico.

5 Los revestimientos y sustratos también pueden comprender agentes carbonizables tales como carbohidratos, por ejemplo polisacáridos y azúcares incluyendo: celulosa y derivados de la misma, glucosa, sacarosa, maltodextrina, lactosa, almidón, dextrina y polidextrina y gomas.

Los revestimientos y sustratos también pueden comprender sales metálicas tales como agentes generadores de bases tales como bicarbonato sódico y carbonato sódico.

10 Los revestimientos y sustratos también pueden comprender agentes formadores de color tales como leucocolorantes y agentes de transferencia de carga. Estos se pueden usar en combinación con agentes generadores fotoácidos o termoácidos o agentes generadores fotobases o termobases. Agentes generadores fotoácidos incluyen los "tipos onio" tales como sales de sulfonio o yodonio. Otros ejemplos de agentes generadores fotoácidos incluyen aductos de amina de ácidos sulfónicos aromáticos tales como aductos de amina de ácidos dinonilnaftaleno disulfónicos y tosilotos. Otros compuestos "onio" generadores ácidos incluyen amonio y amina: sulfato, fosfato, hidrógeno fosfato, dihidrógeno fosfato y boratos.

15 Otros ejemplos de las químicas que se pueden usar en combinación con la presente invención se describen en los documentos WO06/129086, WO07/045912, WO02/068205, WO06/129078, WO04/043704, WO02/074548, WO07/063339, WO06/051309 y WO09/010393.

Sustratos

20 El sustrato puede ser cualquier sustrato conocido en la técnica de impresión, incluyendo los ejemplos: papel, cartón, cartón ondulado, vidrio, materiales textiles, metal, láminas, madera, piel, películas plásticas, películas de celulosa, productos alimenticios y preparaciones farmacéuticas. El sustrato puede ser un soporte de datos tal como un CD o DVD. El diacetileno que se puede activar se puede aplicar al sustrato usando una formulación de tinta o de revestimiento de superficie o, puede estar integrado directamente en el sustrato tal como papel, por ejemplo, añadiéndose durante la etapa de encolado, o extrudido en una película plástica. El sustrato se puede laminar o permanecer sin laminar.

El sustrato puede ser un plástico procesado en estado fundido tal como LDPE, HDPE, PP y PET, que se usa para preparar, por ejemplo, piezas de plástico tales como preformas, botellas y cierres, o fibras hiladas por fusión-centrifugación que se usan en la elaboración de, por ejemplo, telas no tejidas para su uso en toallitas, pañales y productos para la higiene femenina.

30 Los compuestos formadores de color que se pueden activar se pueden usar para la coloración en masa de plásticos, o para la impresión de imágenes, diseños, dispositivos, códigos legibles por una máquina y texto directamente sobre la pieza de plástico usando bien un sistema de escaneo láser, un sistema de matriz o una disposición de lámpara/máscara. El poliino que se puede activar se puede suministrar al plástico a través de un sistema de mezcla madre sólida o líquida. Ejemplos de plásticos adecuados incluyen Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), Acrílico (PMMA), Celuloide, Acetato de celulosa, Copolímero de cicloolefina (COC), Etileno-Acetato de vinilo (EVA), Etileno - alcohol vinílico (EVOH), Fluoroplásticos (PTFE, junto con FEP, PFA, CTFE, ECTFE, ETFE), ionómeros Kydex, una marca comercial de aleación de acrílico/PVC, Polímero de cristal líquido (LCP), Poliactal (POM o Acetal), Poliacrilatos (Acrílico), Poliacrilonitrilo (PAN o Acrilonitrilo), Poliamida (PA o nylon), Poliamida-imida (PAI), poliariletercetona (PAEK o cetona), polibutadieno (PBD), polibutileno (PB), tereftalato de polibutileno (PBT), policaprolactona (PCL), policlorotrifluoroetileno (PCTF), tereftalato de polietileno (PET), policiclohexileno tereftalato de dimetileno (PCT), policarbonato (PC), polihidroxicanoatos (PHAs), policetona (PK), poliéster, polietileno (PE) de baja y alta densidad, poliétereteretona (PEEK), poliétercetona (PEKK), poliéterimida (PEI), poliétersulfona (PES), polisulfona, polietilenclorinatos (PEC), poliiimida (PI), poli(ácido láctico) (PLA), polimetilpenteno (PMP), poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliftalamida (PPA), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polisulfona (PSU), tereftalato de politrimetileno (PTT), poliuretano (PU), poli(acetato de vinilo) (PVA), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) y estireno-acrilonitrilo (SAN). El plástico que comprende el compuesto de poliino "que se puede activar" se puede usar para preparar cualquier pieza de plástico, incluyendo los ejemplos embalajes de plástico estriado tales como preformas, botellas y cierres, o fibras hiladas por fusión-centrifugación que se usan en la elaboración de, por ejemplo, telas no tejidas para su uso en toallitas, pañales y productos para la higiene femenina.

55 El sustrato que comprende diacetilenos que se pueden activar de la presente invención se puede usar en la elaboración de artículos impresos, incluyendo los ejemplos materiales de envasado primario y secundario, periódicos, revistas, folletos, panfletos y libros, pósteres, etiquetas en combinación con un respaldo adhesivo, documentos de seguridad tales como billetes, cheques, moneda, entradas, pasaportes y licencias, se puede usar en aplicaciones de impresión de sobremesa/domésticas, aplicaciones de impresión comercial de gran formato. El sustrato también se puede usar en cualquiera de las aplicaciones electrónicas impresas tales como en la elaboración de placas de circuito. El sustrato se puede usar para presentar información legible por un ser humano y/o legible por una máquina, tal como texto, gráficos o códigos de barras.

Fuentes de luz

- La fuente de luz usada para la activación inicial es preferiblemente una que se pueda usar para fundir el diacetileno formador de color inicialmente no reactivo. Este puede variar en el rango de longitudes de onda de 200 nm a 25 micrómetros. Todavía más preferiblemente, esta es luz en el infrarrojo cercano en el rango de longitudes de onda de 700 a 2500 nm, e incluso más preferiblemente corresponde con el perfil de absorbancia del agente absorbedor de luz NIR usado. La luz puede ser una radiación de banda ancha o monocromática, no coherente o láser. Preferiblemente, la luz es radiación láser NIR. El láser puede ser un láser de onda pulsada o continua, un láser de fibra o un láser de diodo, o una disposición de diodos. También se prefiere un láser de CO₂ que opera con una longitud de onda de aproximadamente 1,06 micrómetros.
- La luz usada para iniciar la reacción de cambio de color del compuesto formador de color previamente activado puede estar en el rango de longitudes de onda de 200 nm a 25 micrómetros. Más preferiblemente, es luz UV en el rango de longitudes de onda de 200 a 400 nm, o luz visible de longitud de onda corta en el rango de 400 a 450 nm. La luz puede ser una radiación de banda ancha o monocromática, no coherente o láser. La luz puede ser luz no coherente como la suministrada por una lámpara y se usa sencillamente para inundar de luz toda la superficie del sustrato. Ejemplos de fuentes de luz UV que se pueden usar incluyen lámparas germicidas y lámparas de arco de mercurio. De forma alternativa, se puede usar un láser UV o una luz de diodo UV, en particular cuando se requiere una colocación más precisa de la luz. También se puede usar una disposición de lámpara/máscara. También se prefiere un láser de CO₂ que opera con una longitud de onda aproximada de 10,6 micrómetros, en particular si están presentes químicas sensibles a la luz de un láser de CO₂. Cuando se emplea un sistema láser, este puede ser un láser de onda pulsada o continua. El haz de luz puede guiarse usando un sistema de galvanómetro basado en espejo o emitido desde una disposición de fuentes luminosas.

La presente invención también incluye el uso de generadores fotoácidos, tales como los descritos en el documento WO06/018640, para sensibilizar el poliino a luz de mayor longitud de onda que su absorción intrínseca, una vez ha sido activado.

Ejemplos**Formulaciones de tinta - Referencia**

1. Tinta CHP con base acuosa
Se añadió CHP (50 g) a Paranol T-6320 (148 g) y Dispelair CF49 (2 g). La mezcla se molió durante 10 minutos en un molino de bolas de 50 ml.
 2. Tinta CHP con base de disolvente
Se añadió CHP (50 g) a una solución al 15% de Elvacite 2028 en acetato de etilo (150 g). La mezcla se molió durante 10 minutos en un molino de bolas de 50 ml.
 3. Tinta de dipropargilamida del ácido 10,12-docosadiindioico (10,12-DDA-PADA) con base acuosa
Se añadió 10,12-DDA-PADA (10 g) a Paranol T-6320 (188 g) y Dispelair CF49 (2 g). La mezcla se molió durante 10 minutos en un molino de bolas de 50 ml.
 4. Tinta de 10,12-DDA-PADA con base de disolvente
Se añadió 10,12-DDA-PADA (10 g) a una solución al 15% de Elvacite 2028 en acetato de etilo (190 g). La mezcla se molió durante 10 minutos en un molino de bolas de 50 ml.
 5. Tinta mixta con base acuosa
Se añadieron 10,12-DDA-PADA (10 g) y CHP (50 g) a Paranol T-6320 (138 g) y Dispelair CF49 (2 g). La mezcla se molió durante 10 minutos en un molino de bolas de 50 ml.
 6. Tinta mixta con base de disolvente
Se añadieron 10,12-DDA-PADA (10 g) y CHP (50 g) a una solución al 15% de Elvacite 2028 en acetato de etilo (140 g). La mezcla se molió durante 10 minutos en un molino de bolas de 50 ml.
- Las tintas 7 a 12 se prepararon como las tintas 1 a 6 pero sustituyendo CHP (50 g) por 2 g de N,N,N',N'-tetraquis(4-dibutilaminofenil)-p-benzoquinona bis(iminio hexafluoroantimonato), Absorbedor de infrarrojo cercano ADS1065A adquirido de ADS Inc, Canadá, y aumentando la cantidad de aglutinante líquido para dar, por consiguiente, un total de tinta de 200 g.
- Las tintas 5, 6, 11 y 12 se evaluaron en muestras de comparación de tinta por deposición sobre película de PET de 50 micrómetros usando una barra K2.

Se prepararon muestras de comparación de tinta por deposición con las tintas 1, 2, 3 y 4 usando una barra K-2 como sigue, con CHP en una capa y 10,12-DDA-PADA en la otra:

- i. Tinta 1 capa inferior, tinta 3 capa superior
- ii. Tinta 1 capa inferior, tinta 4 capa superior
- 5 iii. Tinta 3 capa inferior, tinta 1 capa superior
- iv. Tinta 4 capa inferior, tinta 1 capa superior
- v. Tinta 2 capa inferior, tinta 3 capa superior
- vi. Tinta 2 capa inferior, tinta 4 capa superior
- vii. Tinta 3 capa inferior, tinta 2 capa superior
- 10 viii. Tinta 4 capa inferior, tinta 2 capa superior

Se prepararon muestras de comparación de tinta por deposición con las tintas 7, 8, 9 y 10 usando una barra K-2 como sigue, con CHP en una capa y 10,12-DDA-PADA en la otra:

- ix. Tinta 7 capa inferior, tinta 9 capa superior
- x. Tinta 7 capa inferior, tinta 10 capa superior
- 15 xi. Tinta 9 capa inferior, tinta 7 capa superior
- xii. Tinta 10 capa inferior, tinta 7 capa superior
- xiii. Tinta 8 capa inferior, tinta 9 capa superior
- xiv. Tinta 8 capa inferior, tinta 10 capa superior
- xv. Tinta 9 capa inferior, tinta 8 capa superior
- 20 xvi. Tinta 10 capa inferior, tinta 8 capa superior

Activación

Los sustratos se activaron usando los siguientes láseres:

1. Un láser de fibra de onda continua que opera con una longitud de onda de 1070 nm y una salida de potencia medida de 18,6W.
- 25 2. Un láser de CO₂ Viodeojet de 30W

En cada caso se visualizaron texto, gráficos, logotipos y códigos legibles por máquina. Sin embargo, en esta etapa nada fue visible al ojo.

Reacciones de cambio de color

La reacción de cambio de color sobre los sustratos activados se produjo usando luz UV procedente de las fuentes siguientes:

3. Una lámpara germicida que opera a 200 a 290 nm.
4. Un láser de UV 3W que opera a 266 nm.

Se observó que solo aquéllas áreas que se habían activado previamente con el láser NIR o el láser de CO₂ viraban a color azul. Las áreas desactivadas permanecían incoloras.

35 Algunas de las áreas azules sobre los sustratos se volvieron a exponer a luz UV usando el láser de fibra de 18,6 W a 1070 nm y desde una pistola térmica. Esto hizo virar las áreas azules a rojo.

Uso en combinación con octamolibdato amónico

Se preparó como sigue una tinta con base de octamolibdato amónico:

1. Se dispersó AOM (35%) en una solución de Elvacite 2028 (15%) en acetato de etilo.
- 40 La tinta anterior con base de AOM se mezcló 1:1 con la tinta 6 preparada antes y se revistió sobre una película de

PET.

Se usó un láser de CO₂ para crear imágenes negras y se usó un láser de NIR/lámpara UV para crear imágenes azules y rojas.

Sustratos integrados

- 5 Se preparó papel que comprendía ácido 10,12-docosadiindioico (5%) e hidroxil fosfato de cobre(II) (10%), ambos añadidos en la etapa de encolado. Se encontró que el papel producía imágenes azules y rojas como se ha descrito antes.

Las anteriores combinaciones se usaron para crear una placa de circuito que se encontró tenía conductividad eléctrica.

10 **Ejemplo A - Formulación de tinta única activada por calor - Referencia**

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Aglutinantes acrílicos con base acuosa	58 g
Agua	14,95 g
Antiespumante	0,1 g
Tensioactivos no iónicos	0,45 g
ITO reducido (Azul)	2,5 g
10,12-Docosadiin- <u>bis</u> -propargilamida	15,0 g
Isopropanol	4,0 g
Absorbedor UV	3 g
HALS	2 g

La formulación se molió usando un molino de bolas de 50 ml Eiger-Torrance hasta que se consiguió un tamaño de partículas <5 micrómetros.

- 15 La tinta se revistió entonces sobre sustratos de OPP de 50 micrómetros transparente y blanco a un peso de revestimiento de 10 gsm. La tinta también se revistió sobre papel grueso de etiquetas blanco a 10 gsm.

La activación se llevó a cabo usando uno de los siguientes 4 sistemas láser, los cuales estuvieron todos controlados por un ordenador personal compatible IBM:

- i. láser de fibra a 1070 nm.
- ii. láser de fibra a 1470 nm.
- 20 iii. láser de fibra a 1550 nm.
- iv. láser de CO₂ a 10,6 micrómetros.

La reacción de cambio de color de incoloro a azul se consiguió entonces usando uno de los siguientes:

- a. lámpara UV de banda ancha (germicida).
 - b. láser UV a 266 nm controlado por un ordenador personal compatible IBM.
- 25 Las imágenes azules se produjeron solo en las áreas inicialmente activadas por NIR/CO₂. Las imágenes azules viraron a magenta, rojo, naranja y amarillo después de la radiación con NIR o CO₂. Para crear los colores verdes se usó una mezcla de azul y amarillo.

Ejemplo B - Formulación de tinta única activada por calor

Se preparó la siguiente formulación de tinta:

Aglutinantes acrílicos con base	58 g
Agua	14,95 g
Antiespumante	0,1 g
Tensioactivos no iónicos	0,45 g
ITO reducido (Azul)	2,5 g
10,12-Docosadiin- <u>bis</u> -octadecilamida	15,0 g
Isopropanol	4,0 g

ES 2 438 149 T3

Absorbedor UV	3 g
HALS	2 g

La formulación se molió usando un molino de bolas de 50 ml Eiger-Torrance hasta que se consiguió un tamaño de partículas <5 micrómetros.

La tinta se revistió entonces sobre sustratos de OPP de 50 micrómetros transparente y blanco a un peso de revestimiento de 10 gsm. La tinta también se revistió sobre papel grueso de etiquetas blanco a 10 gsm.

- 5 La activación se llevó a cabo usando uno de los siguientes 4 sistemas láser, los cuales estuvieron todos controlados por un ordenador personal compatible IBM:

v. láser de fibra a 1070 nm.

vi. láser de fibra a 1470 nm.

vii. láser de fibra a 1550 nm.

- 10 viii. láser de CO₂ a 10 micrómetros.

La reacción de cambio de color de incoloro a azul se consiguió entonces usando uno de los siguientes:

c. lámpara UV de banda ancha (germicida).

d. láser UV a 266 nm controlado por un ordenador personal compatible IBM.

- 15 Las imágenes azules se produjeron solo en las áreas inicialmente activadas por NIR/CO₂. Las imágenes azules viraron a magenta, rojo, naranja y amarillo después de la radiación con NIR o CO₂. Para crear los colores verdes se usó una mezcla de azul y amarillo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de una imagen sobre un sustrato, que comprende aplicar al sustrato un poliino formador de color que se puede activar por calor que inicialmente no es reactivo pero que se vuelve reactivo tras la activación, en el que el poliino es una amida formada por una amina primaria y un ácido diacetileno mono- o dicarboxílico; activar el poliino en las áreas del sustrato en las que se va a formar la imagen; y convertir el poliino activado en su forma coloreada, para producir una imagen; en el que la amina primaria comprende una cadena hidrocarbonada saturada que tiene una longitud de cadena de 6 a 20 átomos de carbono.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido es ácido 10,12-pentacosadiinoico o ácido 10,12-docosadiinoico o un derivado del mismo.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cadena es de 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 o 20 átomos de carbono.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la amina primaria se selecciona de una amina de ácido carboxílico, alcohol amina y amino-PEG.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente absorbedor de infrarrojo cercano que absorbe luz en el rango de longitudes de onda de 700 a 2500 nm, también se aplica al sustrato, en la misma capa, o en una capa diferente que el poliino.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliino y un agente como el que se ha definido en la reivindicación 5 están integrados en el sustrato.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliino puede activarse de forma reversible.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato o un revestimiento sobre el mismo comprende además un material de cambio de color sensible a la luz directa.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho material es un compuesto de oxianión metálico, un agente carbonizable, un leucocolorante o un agente de transferencia de carga.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho material es un agente carbonizable que comprende un carbohidrato en combinación con una sal metálica o de amonio.
11. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho material es octamolibdato amónico.