

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 506 118**

51 Int. Cl.:

**G03C 1/73** (2006.01)

**G03F 7/00** (2006.01)

**G03F 7/025** (2006.01)

**B41M 5/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09785526 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2332012**

54 Título: **Composiciones activadas por energía**

30 Prioridad:

**10.09.2008 GB 0816543**

**02.04.2009 GB 0905785**

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

**13.10.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JARVIS, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 506 118 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

Composiciones activadas por energía

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden un formador de color, un aditivo absorbente de energía y un colorante de tintura y métodos para mejorar el contraste de imágenes formadas a partir de composiciones que comprenden formadores de color y aditivos absorbentes de energía.

**Antecedentes de la invención**

10 Se conocen muchos sistemas que comprenden agentes que se activan por la luz, o responden a ella. Generalmente hay dos mecanismos de acción. El agente puede absorber él mismo directamente la luz incidente y al hacerlo provoca la respuesta o activación deseada. Alternativamente, el agente no absorbe directamente la luz incidente, sino que un aditivo absorbente de la luz está presente para iniciar la respuesta o activación.

15 Un ejemplo del primer mecanismo es la formación de imágenes con láser con el agente de cambio de color octamolibdato de amonio (abreviado generalmente como AOM por sus iniciales en inglés: *ammonium octamolybdate*) usando un láser de CO<sub>2</sub> que emite radiación en la región del infrarrojo medio del espectro, a aproximadamente 10,6 micrones. El AOM es particularmente útil para la formación de imágenes con láser usando un láser de CO<sub>2</sub>, ya que absorbe la radiación de 10,6 micrones y experimenta una reacción de cambio de color del blanco al negro. Como resultado, el AOM tiene una absorbancia despreciable en la región visible del espectro (400 a 700 nm). Consecuentemente, las formulaciones de tinta que comprenden AOM aparecen blancas. Al cambiar el AOM al negro, se obtienen sustratos impresos estéticamente agradables junto con un elevado nivel de contraste que es necesario para la legibilidad por máquinas, tal como en el caso de los códigos de barras.

20 El AOM también puede utilizarse para ejemplificar el segundo mecanismo. El AOM tiene una absorbancia despreciable en la región del infrarrojo cercano (NIR) del espectro (780 a 2.500 nm). Sin embargo, hay aplicaciones en las que sería deseable emplear un láser de fibra que emita en el NIR (en lugar de un láser de CO<sub>2</sub> voluminoso). Por lo tanto, para formar imágenes con formulaciones de tinta con base de AOM con un láser de fibra que emita en el NIR, operando por ejemplo con una longitud de onda de emisión de 1.070 nm, se debe incluir en el sistema un componente que absorba en el NIR. Los ejemplos de tipos de compuestos que absorben en el NIR que han sido usados para hacer esto, son pigmentos inorgánicos tales como el hidroxilfosfato de cobre (II) (CHP), colorantes orgánicos en el NIR tal como la N,N, N',N'-tetrakis-(4-dibutilaminofenil)-p-benzoquinona bis(hexafluoroantimonato de iminio) (ADS-1065) y el Lumogen IR-1050, y polímeros conductores tal como PEDOT (vendido como Baytron P.).

30 Sin embargo, como los absorbentes en el NIR tienen picos de absorbancia máxima en la región del NIR, generalmente hay una cola de este pico en la región visible del espectro. Consecuentemente, la mayoría de los absorbentes en el NIR también aparecen visiblemente coloreados. La intensidad del color depende de la concentración del aditivo absorbente en el NIR usado. En el caso de las tintas, los sustratos revestidos con formulaciones que comprenden absorbentes en el NIR pueden aparecer visiblemente coloreados en lugar de blancos. Una de las principales ventajas del AOM es el hecho de que es incoloro y los sustratos revestidos con tintas con base de AOM para ser usados en la formación de imágenes con un láser de CO<sub>2</sub> aparecen blancos. Sin embargo, los sustratos revestidos con tintas que comprenden AOM y un absorbente en el NIR, para ser usados en la formación de imágenes con un láser de fibra que emita en el NIR, aparecen coloreados. El efecto es particularmente apreciable con sustancias blancas, tales como películas plásticas y papel. Esto no solo es poco atractivo para la vista, sino que también puede dificultar la legibilidad del código por la máquina.

**Sumario de la invención**

45 Un primer aspecto de la invención es una composición susceptible de cambiar el color cuando se aplica energía, en la que la composición comprende un formador de color, un colorante de tintura y un aditivo absorbente de energía, en la que el colorante de tintura tiene un color complementario al color de la composición que comprende el formador de color y el aditivo absorbente de energía sin el colorante de tintura.

50 Un aspecto posterior de la invención es un método para mejorar el contraste cuando una composición susceptible de cambiar el color cuando se aplica energía se usa para la formación de una imagen, en la que la composición comprende un formador de color y un aditivo absorbente de energía, que comprende añadir a la composición un colorante de tintura que tiene un color complementario al color de la composición que comprende el formador de color y el aditivo absorbente de energía, si está presente, sin el colorante de tintura. La composición en este método tiene las características preferidas descritas en relación con el primer aspecto de la invención.

55 En esta invención, el colorante de tintura contrarresta ventajosamente el efecto colorante del formador de color o del aditivo absorbente de energía. Lo más generalmente, el aditivo absorbente de energía está coloreado y la invención permite que la composición se use en circunstancias en las que es necesario un contraste elevado entre el fondo y la imagen. El método puede denominarse alternativamente "amortiguamiento" del color de la composición.

El colorante de tintura es un colorante o un pigmento. Está presente a una concentración de 0,0001 a 1% en peso de la composición.

**Descripción detallada de la invención**

5 Las composiciones de la presente invención pueden ser formulaciones de revestimiento de superficies tales como tintas o pinturas. Los sustratos revestidos con dichas formulaciones tales como películas plásticas, latas, láminas metálicas y papeles también forman parte de la invención. Las composiciones también pueden incorporarse en el cuerpo de dichos sustratos – por ejemplo en el cuerpo de plásticos moldeados, películas plásticas, textiles y papeles.

10 Los formadores de color activados por energía adecuados para usarlos en la presente invención se eligen entre diacetilenos, agentes de transferencia de carga, colorantes leuco y oxoaniones metálicos tales como molibdatos y boratos. Los ejemplos adecuados de estos productos químicos se describen en los documentos WO2006129086 A1, WO2007045912 A1, WO2002068205 A1, WO2006129078 A1, WO2004043704 A1, WO2002074548 A3, WO2006018640 A1, WO2007063339 A3 y WO2006051309 A1 y WO2009081385.

15 Otros productos químicos de cambio de color adecuados para usarlos en la presente invención se describen en los documentos WO2009003976, WO2002006058, US6903153, WO2007114829, WO2006063165, US20070098900, WO2008083912 y WO2008107345.

20 Los formadores de color particularmente preferidos son los oxoaniones metálicos, diacetilenos, agentes de transferencia de carga y colorantes leuco. Los agentes de transferencia de carga y los colorantes leuco son particularmente preferidos cuando se usan en combinación con un agente generador de un fotoácido. Los formadores de color más preferidos son los diacetilenos. Los formadores de color preferidos son aquellos que son incoloros cuando están inactivados pero que se hacen visiblemente coloreados tras la activación. El octamolibdato de amonio y el metaborato de sodio son ejemplos de oxoaniones metálicos formadores de color particularmente preferidos. El metaborato de sodio es particularmente preferido cuando se usa en combinación con un producto carbonizable tal como un hidrocarburo o azúcar.

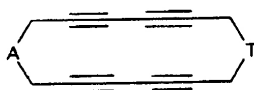
25 Los compuestos diacetilénicos son sustancias que incluyen al menos un grupo diacetileno, es decir  $-C\equiv C-C\equiv C-$ . Particularmente preferidos son los compuestos diacetilénicos que presentan una reacción de cambio policrómico de color. Estos compuestos son inicialmente incoloros, pero por exposición a la luz adecuada, tal como luz ultravioleta, experimentan una reacción de cambio de color que produce un color azul. Algunos productos diacetilénicos en su forma de color azul pueden ser expuestos entonces a una luz adicional, tal como luz en el infrarrojo cercano, que  
30 convierte la forma azul en una forma de color magenta, rojo, amarillo y verde.

Ejemplos específicos de compuestos diacetilénicos que pueden ser usados en la presente invención se dan el documento WO2006/018640.

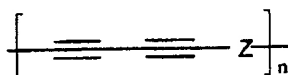
Ejemplos adicionales incluyen los representados mediante las estructuras generales siguientes:



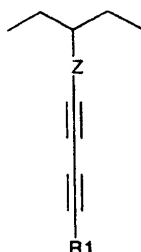
o



o



o



en las que,

X e Y son grupos divalentes de tipo alquileo  $(-\text{CH}_2)_n$  de cadena lineal o ramificada, en los que  $n = 0$  a 24, o un grupo divalente de tipo fenileno  $(-\text{C}_6\text{H}_4)_n$  en los que  $n = 0$  a 1, o una combinación de ambos tipos;

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

R1 y R2 son H o alquilo;

10 A y T son grupos divalentes que pueden bien ser del tipo alquileo o fenileno, tal como X o Y, o bien del tipo grupo puente tal como Q y 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 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 de 2 a 20.000.000.

Los grupos X e Y están opcionalmente sustituidos, preferiblemente en la posición □□ o □ con respecto al grupo diacetileno. Por ejemplo, pueden ser un grupo □-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. Ambos Q y V pueden estar presente, o alternativamente solo Q.

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

Los grupos R1, R2, Q, V, X e Y pueden comprender grupos iónicos que pueden ser aniónicos o catiónicos. Los ejemplos incluyen los grupos sulfato  $(-\text{SO}_3^-)$  y los grupos amonio. Los grupos iónicos pueden tener cualquier contraión adecuado.

25 Ejemplos adicionales de compuestos diacetilénicos son los ácidos diacetilencarboxílicos y sus derivados. Un tipo de compuestos ácidos diacetilencarboxílicos preferidos son el ácido 10,12-pentacosadiinoico y el ácido 10,12-docosadiinoico y sus derivados. Ejemplos adicionales incluyen: ácido 5,7-dodecadiinoico, 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 se prefieren los alcoholes diacetilénicos y compuestos diólicos y derivados de ellos, los 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 y ácido 14-hidroxi-10,12-tetradecadiinoico. Otros incluyen el 1,6-difenoxi-2,4-hexadiino, 1,4-difenilbutadiino, 1,3-heptadiino, 1,3-hexadiino y 2,4-hexadiino.

30

35

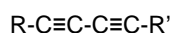
También se puede emplear una combinación de diferentes diacetilenos. Una combinación particularmente preferida es la del ácido 10,12-pentacosadiinoico o el ácido 10,12-docosadiinoico y sus derivados con 2,4-hexadiino-1,6-diol. El ácido 10,12-pentacosadiinoico puede producir color azul, rojo y amarillo. El 2,4-hexadiino-1,6-diol puede producir el color cian. Activando el ácido 10,12-pentacosadiinoico a amarillo y el 2,4-hexadiino-1,6-diol a cian simultáneamente se obtiene el color verde.

40

5 Un compuesto diacetilénico que es "activable", es decir que tiene una primera forma sólida que es relativamente no reactiva frente a la luz, pero que después de su "activación" se transforma en una segunda forma que es relativamente reactiva frente a la luz y que por lo tanto es capaz de experimentar una reacción de cambio de color para crear una imagen visible, tiene una utilidad particular en la presente invención. Sin estar limitado por la teoría, la activación puede ser una recrystalización, una modificación de la forma cristalina, una combinación co-cristalina o un procedimiento de fusión/resolidificación.

Los diacetilenos activables reversiblemente que pueden rotar entre formas inactivadas y activadas como respuesta a un estímulo o a la eliminación de un estímulo también forman parte de la presente invención.

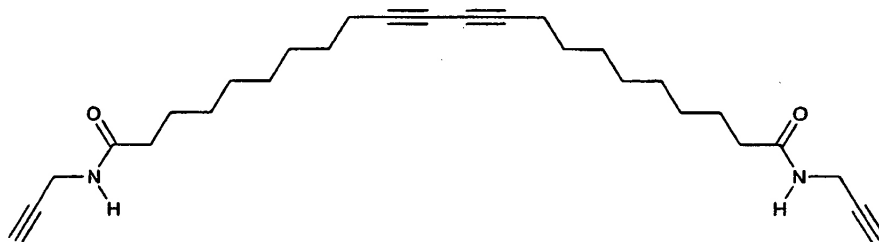
10 Los diacetilenos particularmente preferidos son aquellos que después de una activación inicial por fusión y resolidificación son incoloros, pero que se vuelven azules por exposición a la luz, particularmente a la luz UV. Los compuestos diacetilénicos más preferidos son los ácidos carboxílicos y sus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



bien R y/o bien R' comprende un grupo COX,

donde X es: -NHY, -OY, -SY, donde Y es H o cualquier grupo que comprende al menos un átomo de carbono.

15 Particularmente preferidos todavía son los derivados en los que el grupo ácido carboxílico se ha funcionalizado en una amida, éster o tioéster. Esto se puede realizar fácilmente haciendo reaccionar el ácido carboxílico diacetilénico con un agente clorante tal como el cloruro de oxalilo y a continuación haciendo reaccionar el cloruro del ácido diacetilénico con un compuesto nucleofílico, tal como una amina, un alcohol o un tiol. Un compuesto de ácido carboxílico diacetilénico preferido particularmente es el ácido 10,12-docosadiindioico y sus derivados tales como amidas, ésteres, tioésteres y similares. Derivados especialmente preferidos particularmente del ácido 10,12-docosadiindioico son las amidas. Una amida derivada del ácido 10,12-docosadiindioico particularmente preferida es la propargilamida en la que al menos uno, preferiblemente ambos grupos ácido carboxílico han sido transformados en la propargilamida como se muestra a continuación:



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

El diacetileno activable se usa generalmente junto con un agente absorbente de luz NIR que es un compuesto que absorbe luz en el intervalo de longitud de onda de 700 a 2.500 nm.

30 Se usa una fuente de luz NIR, tal como un láser de fibra que emite en el NIR, para calentar la composición solo en las áreas en las que es necesario obtener 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 diacetilénico solo experimenta una reacción de cambio de color para crear una imagen en las áreas que inicialmente han sido expuestas a luz NIR. Las áreas del revestimiento no expuestas a la luz NIR experimentan una reacción de cambio de color despreciable, permanecen esencialmente incoloras y son estables frente a la radiación de fondo. Se puede usar un cabezal de impresión térmica para iniciar la etapa de pre-activación térmica.

Los ejemplos específicos de los agentes absorbentes de luz NIR incluyen:

- i. agentes orgánicos absorbentes de luz NIR
- ii. polímeros "conductores" absorbentes de luz NIR
- iii. agentes inorgánicos absorbentes de luz NIR
- 40 iv. agentes inorgánicos no estequiométricos absorbentes

Los agentes absorbentes de luz NIR particularmente preferidos son aquellos que no presentan absorbancia esencialmente en la región visible del espectro (400 a 700 nm) y por lo tanto producen revestimientos con apariencia visible incolora.

Los agentes orgánicos absorbentes de luz NIR se denominan colorantes/pigmentos NIR. Los ejemplos incluyen, pero sin limitarse a ellos: las familias de las metaloporfirinas, metalo-tiolenos y politiolenos, metaloftalocianinas, variantes azo de estos, variantes anillados de estos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimonios, cianinas e indolenina-cianinas.

5 Los ejemplos de compuestos orgánicos que pueden ser usados en la presente invención se describen en el documento US6911262, y se proporcionan 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. Ejemplos adicionales de los pigmentos o colorantes NIR de la presente invención pueden encontrarse en la serie Epolight™ suministrada por Epolin, Newark, NJ, Estados Unidos; la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Quebec, Canadá; las series SDA y SDB suministradas por HW Sands, Jupiter, FL, Estados Unidos, 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, Reino Unido, particularmente Pro-Jet™ 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI. Ejemplos adicionales se describen en el documento WO08/050153.

15 Los ejemplos de polímeros “conductores” absorbentes de luz NIR incluyen PEDOT, tales como el producto Baytron® P suministrado por HC Starck. Ejemplos adicionales se describen en el documento WO05/12442.

Los ejemplos de agentes inorgánicos absorbentes de luz NIR incluyen sales de cobre (II). Se prefiere particularmente el hidroxifosfato de cobre (II) (CHP). Ejemplos adicionales se describen en el documento WO05/068207.

20 Los ejemplos de agentes inorgánicos no estequiométricos absorbentes incluyen el óxido de indio y estaño reducido, óxido de estaño y antimonio reducido, nitrato de titanio reducido y óxido de zinc reducido. Ejemplos adicionales se describen en el documento WO05/095516. El óxido de indio y estaño reducido es particularmente preferido en combinación con un láser que emite de 1.550 nm a 2.500 nm.

25 Se prefiere particularmente que el perfil de absorción del agente absorbente de luz NIR coincida aproximadamente con la(s) longitud(es) de onda de emisión de la fuente de luz NIR empleada.

Otros agentes absorbentes de luz que pueden ser usados, en lugar del agente absorbente de luz NIR, incluyen agentes absorbentes de luz UV (de 200 a 400 nm), visible (de 400 a 700 nm) e infrarrojo medio (~10,6 micrones). Los ejemplos incluyen colorantes/pigmentos, absorbentes de luz UV y agentes de tipo Iridin.

30 También pueden utilizarse agentes de transferencia de carga junto con un diacetileno en la presente invención. Estas son sustancias que son inicialmente incoloras, pero que reaccionan con los protones (H<sup>+</sup>) para producir una forma coloreada. Los agentes de transferencia de carga que forman parte de la presente invención incluyen compuestos conocidos como carbazoles y los ejemplos adecuados se describen en el documento WO2006/051309. También pueden usarse agentes de transferencia de carga adicionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como colorantes leuco. Los agentes de transferencia de carga se usan generalmente en combinación con otras sustancias tales como agentes absorbentes de luz que pueden ser específicos para una longitud de onda, agentes generadores de calor, agentes generadores de ácido y similares.

35 Una combinación particularmente preferida para su uso en esta invención es un diacetileno, tal como el ácido 10,12-pentacosadienoico o el ácido 10,12-docosadiindioico (o uno de sus derivados), para proporcionar color azul y rojo, con un agente de transferencia de carga que genere el color verde.

40 Los colorantes leuco son colorantes que cambian de color en respuesta a un cambio en el medio. Los colorantes leuco son típicamente incoloros en un medio alcalino o neutro pero se vuelven coloreados en un medio ácido. Los colorantes leuco adecuados se describen en "*Dyestuffs and Chemicals for Carbonless Copy Paper*", presentado en la Coating Conference (1983, San Francisco, CA páginas 157-165) por la Dyestuffs and Chemicals Division de Ciba-Geigy Corp Greenboro, NC. Se entiende que los colorantes leuco son incoloros en un medio alcalino o neutro pero se vuelven coloreados cuando reaccionan con una sustancia ácida o aceptora de electrones. Los ejemplos adecuados incluyen compuestos tales como compuestos de trifenilmetanoftalida, compuestos de azoftalida, compuestos de ftalido-isoindolida, compuestos de vinilftalida, compuestos de espiropirano, compuestos de lactamrodamina, compuestos de lactona y dilactona, azul de metileno leuco benzoilo (BLMB) , derivados de bis- (p-di-*alquilamino*aril)metano, xantenos, indolilos, auraminas, compuestos de cromenoindol, compuestos de pirolo-pirrol, compuestos de fluoreno y compuestos fluorano y de bisfluorano, siendo preferidos los compuestos de fluorano. Los productos de colorantes leuco comerciales particularmente preferidos incluyen la gama Pergascript de Ciba Speciality Chemicals, Basilea, Suiza y los de Yamada Chemical Co. Ltd, Kyoto, Japón.

45 Los agentes de transferencia de carga y los colorantes leuco se usan generalmente en combinación con un agente generador de ácido, particularmente un agente generador de un fotoácido. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen los del tipo “onio”, tales como los compuestos de sulfonio y de yodonio.

55

Otros compuestos químicos con cambio de color adecuados para usarlos en la presente invención se describen en los documentos WO2008/083912, WO2008/107345, WO2009/003976, WO2002/006058, US6903153, WO2007/114829, WO2006/063165 y US20070098900.

5 La presente invención también es adecuada para usarla en los procedimientos descritos en el documento WO2010/029331.

Los formadores de color preferidos son aquellos que son incoloros o blancos antes de la formación de la imagen. Formadores de color particularmente preferidos son los colorantes leuco, diacetilenos y oxoaniones metálicos. Formadores de color todavía más particularmente preferidos son los diacetilenos y oxoaniones metálicos tales como los molibdatos y en particular los octamolibdatos tales como el octamolibdato de amonio (AOM), que es el más preferido, y también los boratos, en particular metaboratos tales como el metaborato de sodio. Como se ha indicado anteriormente, las formulaciones de tinta que comprenden AOM, metaborato de sodio, colorantes leuco y diacetilenos aparecen generalmente blancas o incoloras, antes de la formación de la imagen.

15 La presente invención también incluye el uso de formadores de color que están intrínsecamente coloreados. En este caso, el agente de tintura puede ser utilizado para hacer que desaparezca el color de fondo producido por el formador de color intrínsecamente coloreado, o un color de fondo formado por una mezcla del formador de color intrínsecamente coloreado y el aditivo absorbente de energía.

20 La presente invención también incluye el uso de formadores de color intrínsecamente coloreados como agentes de tintura para el agente absorbente de energía. En este caso, el formador de color intrínsecamente coloreado tiene un color complementario al del aditivo absorbente de energía y la combinación de los dos produce un color de fondo neutro.

El aditivo absorbente de energía es generalmente un absorbente de luz en el infrarrojo cercano. Los ejemplos preferidos tienen un máximo de absorción en la región de 700 a 2.500 nm. Alternativamente, puede absorber luz UV, visible o en el infrarrojo medio tal como la emitida por un láser de CO<sub>2</sub>. Los ejemplos adecuados de absorbentes en el infrarrojo cercano incluyen: sales de cobre (II), tales como hidroxifosfato de cobre (II) (CHP); óxidos metálicos mixtos, tales como óxido de zinc y de indio (ITO), óxido de zinc y de antimonio (ATO), particularmente las versiones no estequiométricas, tales como el ITO reducido y el ATO reducido, y sus micas revestidas y óxido de zinc no estequiométrico; polímeros conductores, tales como PEDOT vendido como Baytron P (ex. HC Starck) y absorbentes de luz en el infrarrojo cercano de tipo colorante/pigmento orgánico tal como N,N,N',N'-tetrakis(4-dibutilaminofenil)-p-benzoquinona bis(hexafluoroantimoniato de iminio). Los colorantes/pigmentos en el NIR que pueden ser utilizados incluyen las metaloporfirinas, metalo-tiolenos y politiolenos, metanoltalocianinas, variantes aza de ellos, variantes anillados de ellos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimonios, cianinas e indolenina-cianinas. Los ejemplos de compuestos orgánicos que pueden ser usados en la presente invención se describen en el documento US6911262, y se proporcionan 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. Ejemplos adicionales de los pigmentos o colorantes NIR de la presente invención pueden encontrarse en la serie Epolight™ suministrada por Epolin, Newark, NJ, Estados Unidos; la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Quebec, Canadá; las series SDA y SDB suministradas por HW Sands, Jupiter, FL, Estados Unidos, 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, Reino Unido, particularmente Pro-Jet™ 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI. Más preferiblemente, el absorbente en el infrarrojo cercano es el hidroxifosfato de cobre (II) (Fabulase 322, ej. Budenheim).

Únicamente a modo de ejemplo, a continuación se indican los colores de fondo de una película de PET blanca recubierta con tintas con base de AOM que tradicionalmente comprende los siguientes absorbentes en el NIR.

AOM solo, sin absorbente en el NIR	Blanco
AOM + CHP	Verde lima
AOM + ADS-1065	Marrón beis
AOM + Lumogen IR-1050	Verde oliva
AOM + Baytron P	Azul marino

45 Sin embargo, se ha encontrado que si también se incluye en la composición una pequeña cantidad de un colorante de un color complementario del color visible del absorbente en el NIR (denominado "colorante de tintura" en la parte siguiente de la presente memoria), el color de la composición total puede aparecer como gris neutro. El ojo humano es particularmente sensible a los cambios en el tono pero lo es menos a los cambios en el contraste y la luminosidad, es decir, en términos de coordenadas polares CIELAB, los cambios en la luminosidad (L\*) y la intensidad cromática (C), son mucho menos perceptibles para el observador medio que los cambios en el ángulo del tono (h°). Por lo tanto, el observador medio percibirá el color de un artículo que es gris natural mucho menos que uno que aparece de color rojo, verde, azul, amarillo, cian o magenta para unos valores dados de luminosidad e

intensidad cromática. Esto es especialmente el caso con colores muy pálidos, casi blancos. El color de un artículo gris neutro pálido, tal como en un sustrato impreso es mucho menos perceptible que el de uno que tiene un tono distinto. El efecto es particularmente perceptible cuando el sustrato es blanco, tal como en una película plástica o un papel. Los colores amarillo-verde son particularmente perceptibles ya que la visión humana del color es más sensible a la luz de color amarillo-verde en condiciones normales de iluminación.

5

La siguiente tabla indica los colores que son complementarios entre ellos y que cuando se mezclan dan lugar a un gris neutro. El efecto se conoce como amortiguación ya que amortigua o reduce el color visible de la composición:

Color de la composición sin colorante de tintura	Color del colorante de tintura adecuado
Amarillo	Violeta/púrpura
Verde amarillento	Violeta rojizo/púrpura
Verde	Rojo
Verde azulado	Naranja rojizo
Azul	Naranja
Violeta azulado/púrpura	Naranja amarillento

10 Si el formador de color está coloreado sin que se haya formado la imagen, entonces el colorante de tintura debe tener un color complementario del color combinado de formador de color y el aditivo absorbente de energía.

Los colorantes de tintura adecuados incluyen los colorantes y pigmentos conocidos en las industrias de los colorantes e impresión, y de coloración de textiles, papel, alimentos, cosméticos y plásticos. Como se muestra en la tabla anterior, el color del colorante de tintura debería elegirse para complementar el color del absorbente en el NIR.

15 Se ha encontrado que los colorantes violetas, que generalmente absorben luz en la región de 520 nm a 620 nm y reflejan la luz en la región de 380 nm a 450 nm del espectro visible, son particularmente útiles para amortiguar las características del color amarillo-verde obtenido por inclusión del agente absorbente en el NIR hidroxifosfato de cobre (II) en una formulación de tinta o sustrato, particularmente los pigmentos violetas CI 3, 3:1, 3:4, 19, 23 y 27. El pigmento violeta CI 23 se prefiere particularmente. Los ejemplos adecuados de estos y otros son suministrados por compañías como: EC Pigments, Stockport, Reino Unido; Thomas Swan, Consett, Reino Unido; y Ciba, Basilea, Suiza. De hecho, la presente invención es particularmente adecuada para usarla con cualquier formulación NIR adecuada para la formación de imagen que emplee CHP como agente absorbente en el NIR.

20

Los niveles de aplicación del colorante de tintura necesario para amortiguar el color dependen de la concentración de color presente en el artículo. Los valores típicos están en el intervalo de 0,0001 a 1%, preferiblemente todavía de 0,001 a 0,1%, más preferiblemente todavía de 0,0025 a 0,025% en peso.

25

Sorprendentemente, en el caso de formulaciones de tinta, cuando una tinta de color gris neutro se reviste sobre una película de PET blanca en un revestimiento blanco necesario para la formación de imágenes por láser, el sustrato revestido parece no tener una coloración global apreciable, particularmente cuando el sustrato revestido está aislado o colocado frente a un fondo coloreado.

30 La invención también puede aplicarse a artículos de plástico en los que se emplean absorbentes de luz. Los ejemplos incluyen la unión por láser en la que el plástico comprende un aditivo absorbente de luz, generalmente un colorante NIR que está coloreado en el visible. Una aplicación adicional es el envejecimiento por acción de la luz.

35

La composición de la presente invención puede usarse para la formación de imágenes para escribir textos, caracteres, logos, marcas registradas, dispositivos y otros patrones de identificación de la marca sobre una cápsula soluble en agua. El método puede implicar la formación de imágenes con un láser que puede estar controlado por un ordenador compatible IBM. La formación de imágenes puede realizarse alternativamente usando una fuente de energía no coherente mediante una máscara. El uso de energía sin contacto para imprimir imágenes sobre cápsulas evita el daño por contacto de la cápsula que puede ocurrir con los procedimientos tradicionales de impresión.

40 Los láseres adecuados para usarlos en la generación de imágenes incluyen los láseres que emiten en el UV, visible, NIR y los de CO<sub>2</sub>.

El experto puede elegir un formador de color, o una combinación de formadores de color, según los eventuales colores requeridos. La intensidad, longitud de onda y/o tiempo de exposición del láser de marcado pueden ser variados todos para asegurar que se produce un color apropiado. El documento WO2006/114594 describe un



dispositivo que incluye un láser de diodo y un galvanómetro y que es adecuado para alinear el haz láser sobre la composición formadora de color en la presente invención. El documento WO2007/039715 además describe un método de impresión sin tinta. Como en estas publicaciones, el color de la composición formadora de color en esta invención se puede elegir según el nivel de fluencia de la irradiación en un punto determinado.

- 5 El formador de color puede estar incluido en la película en forma de una composición utilizable para la formación de imágenes por láser que comprende el formador de color y un aglomerante.

Otros aditivos pueden incluir: agentes dispersantes, generadores ácido/base, absorbentes de UV/estabilizantes, coadyuvantes de procesamiento, codisolventes, agentes blanqueantes, supresores de espuma, etc.

- 10 El formador de color usado en esta invención comprende cualquier sustancia o combinación de sustancias que cambie su apariencia o su perfil de absorción cuando es irradiado con luz. El término luz incluye todas las formas de energía radiativa tal como haces de electrones. La energía luminosa puede ser UV, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo medio. La energía luminosa puede tener una longitud de onda en la región de 120 nm a 20 micrones. La luz puede ser monocromática o de banda ancha. La luz puede ser luz láser o luz no coherente. La luz láser puede ser de onda continua o pulsada.

- 15 Los láseres se prefieren particularmente ya que producen imágenes de alta definición, esencial para códigos que puedan ser leídos por máquinas. El láser puede ser un láser que emita en el UV, visible, NIR o uno de CO<sub>2</sub>, un láser de excímero, uno de Nd:YAG, uno de estado sólido o uno de diodo o de red de diodos.

- 20 El formador de color puede estar incluido en el artículo (tal como un artículo moldeado de plástico elaborado usando una técnica de mezcla maestra) o añadido al artículo (por ejemplo, papel) durante la elaboración, o aplicado directamente al artículo tal como mediante un pulverizador, o aplicado al artículo como parte de una aplicación de un revestimiento usando una técnica de impresión.

- 25 El artículo puede ser cualquier sustrato, tal como vidrio, película, papel incluyendo cartón grueso, cartulina, cartón y cartón corrugado, plásticos incluyendo artículos tridimensionales y películas, madera, textiles, metales incluyendo latas y láminas, alimentos, productos farmacéuticos y cualquier sustancia dentro de la que se pueda incorporar el formador de color/agente de tintura.

- 30 El formador de color/agente de tintura también puede ser formulado en una tinta, pintura o laca y a continuación ser aplicado a la sustancia usando cualquier técnica adecuada. Los sustratos particularmente preferidos son aquellos usados en la industria de la impresión tales como papel (incluyendo cartulina, cartón y cartón corrugado de cualquier color) y películas plásticas, tales como PET y BOPP, en versiones tanto claras como blanca. La invención es particularmente adecuada con artículos/sustratos incoloros o blancos ya que estos son los más susceptibles a cambios en la apariencia mediante la inclusión de materiales coloreados. También son preferidas las sustancias que pueden ser utilizadas como billetes de banco, la capa exterior de comprimidos farmacéuticos, precintos, documentos de identidad (ID) y de valor elevado tales como pasaportes y carnés de conducir, y el envasado de productos de consumo.

- 35 La invención se ilustrará a continuación mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

En estos ejemplos los datos de CIELAB se obtuvieron usando un espectrofotómetro de flectancia portátil GregtagMacBeth SpectroEye. L\* se refiere a la luminosidad, a\* a su valor entre rojo y verde y b\* su valor entre amarillo y azul.

- 40 1.- Se produjeron placas LDPE como sigue:

a.- con 5% de AOM y Lumogen IR-1050 (0,05%)

b.- con 5% de AOM, Lumogen IR-1050 (0,05%) y Eljon Red NRO (ej. EC Pigments, Pigmento CI Red 170, 0,001%).

- 45 La placa con solo AOM y Lumogen IR-1050 aparecía verde oliva, la placa con AOM, Lumogen IR-1050 y Eljon Red NRO aparecía gris neutro.

2.- Se produjo una formulación de tinta acuosa basada en AOM y CHP como sigue:

AOM 350 g

CHP 200 g

Paranol T6320 300 g

## ES 2 506 118 T3

Glascal LS2 125 g

Dispelair CF49 25 g

La formulación se mezcló en un dispositivo Silverson hasta que se obtuvo un tamaño de partícula menor de 5 micrones.

Se elaboró la siguiente tinta base con pigmento CI Violet 23:

Glascal LS2 96,5 g

Dispelair CF49 2,5 g

Casacolour Violet 230 1 g  
(ej. Thomas Swan)

La tinta se trituroó durante 15 minutos usando un molino de bolas de 50 mL Eiger-Torrance.

- 5 La tinta con AOM/CHP se dividió en dos porciones iguales y la tinta base violeta se añadió a una porción para dar una concentración de pigmento violeta de 0,0125%. La tinta con AOM/CHP sin pigmento violeta aparecía verde amarillento, la tinta con AOM/CHP con pigmento violeta aparecía gris neutro.

- 10 Se realizaron ensayos de pintura en laboratorio con las tintas sobre una película de PET blanca de 50 micrones a 5 g/m<sup>2</sup> usando una barra K-3 y una impresora RK-Proof. Las tintas también se aplicaron sobre cartón corrugado forrado blanco usando un aplicador de rodillo Anilox.

Los ensayos de pintura sin colorante violeta aparecían verde lima, la tinta con pigmento violeta aparecían gris neutro, esencialmente incolora cuando se colocaba aislada. La formación de imágenes por láser no resultó afectada por la presencia del pigmento violeta.

Se obtuvieron los siguientes datos CIELAB de la película de PET:

	L*	a*	b*
Tinta con AOM/CHP	96,65	-1,25	1,00
Teñida con violeta	95,27	0,03	-1,05

- 15 Los datos muestran que la adición de violeta cambió el color de la tinta con CHP/AOM de un amarillo verdoso a un color gris neutro más agradable estéticamente, como se observa por el aumento de a\* para un valor de a que es casi 0 (para dar un color neutro, ni rojo ni verde) y la disminución de b\* que va de amarillo a azul.

3.- Se preparó una formulación de tinta no acuosa con CHP/AOM como sigue:

Se preparó una formulación acuosa de tinta basada en AOM y CHP como sigue:

AOM	300 g
CHP	200 g
Elvacite 2028 al 15% en etanol/acetato de etilo	500 g
Molturación, mitad sin ningún pigmento y mitad con Casacolour Violet 230	125 g

- 20 Las formulaciones anteriores se mezclaron usando un molino de bolas de 50 mL Eiger-Torrance durante 15 minutos.

Se realizaron ensayos de pintura en laboratorio con las formulaciones sobre una película de PET blanca para obtener un peso de revestimiento de aproximadamente 4 g/m<sup>2</sup>. La formulación que comprendía el pigmento violeta aparecía gris neutro/virtualmente incolora, mientras que la formulación sin el pigmento violeta aparecía visiblemente verde amarillenta.

- 25 4.- Se produjo una formulación de tinta basada en un formador de color de colorante leuco y CHP como sigue:

Yamada ETAC 50 g

CHP 200 g

Paranol T6320 500 g

## ES 2 506 118 T3

Glascal LS2            225 g

Dispelair CF49        25 g

La tinta se mezcló con 5 pasos usando un molino de bolas de 50 mL Eiger-Torrance.

Se usó la misma base violeta que la formulada en el ejemplo 2.

5 La tinta con colorante leuco/CHP se dividió en dos porciones iguales y se añadió la tinta base violeta a una porción para dar una concentración de pigmento violeta de 0,0125%. La tinta con colorante leuco/CHP sin pigmento violeta aparecía verde, la tinta con colorante leuco/CHP con pigmento violeta aparecía gris neutro.

Se realizaron ensayos de pintura en laboratorio con las tintas sobre una película de PET blanca de 50 micrones a 5 g/m<sup>2</sup> usando una barra K-3 y una impresora RK-Proofier. Las tintas también se aplicaron sobre cartón corrugado forrado blanco usando un aplicador de rodillo Anilox.

10 Los ensayos de pintura sin colorante violeta aparecían verde lima, la tinta con pigmento violeta aparecía gris neutro, y esencialmente incolora cuando se colocaba aislada. La formación de imágenes por láser no resultó afectada.

Los ensayos de pintura sin colorante violeta aparecían verde lima, la tinta con pigmento violeta aparecía gris neutro, y esencialmente incolora cuando se colocaba aislada. La formación de imágenes por láser no resultó afectada.

Se obtuvieron los siguientes datos CIELAB de la película de PET:

	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Tinta con AOM/CHP	96,35	-1,82	1,64
Tintada con violeta	94,72	0,06	-0,88

15 Los datos muestran que la adición de violeta cambió el color de la tinta con colorante leuco/CHP de un amarillo verdoso a un color gris azulado neutro, como se observa por el aumento de a\* para dar un valor que es prácticamente 0 (es decir, ni rojo ni verde) y la disminución de b\* de amarillo a azul.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una composición susceptible de cambiar de color cuando se aplica energía, donde la composición comprende un formador de color, un colorante de tintura y un aditivo absorbente de energía, en la que el colorante de tintura tiene un color complementario del de la composición que comprende el formador de color y el aditivo absorbente de energía sin el colorante de tintura, en la que el formador de color es un oxoanión metálico, un colorante leuco, un agente de transferencia de carga o un diacetileno, y en el que el colorante de tintura es un colorante o un pigmento y está presente en una concentración de 0,0001 a 1% en peso de la composición.
- 2.- Una composición según la reivindicación 1, que es una formulación de tinta.
- 10 3.- Una composición según la reivindicación 1, en la que el oxoanión metálico es el octamolibdato de amonio o el metaborato de sodio.
- 4.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la energía está proporcionada por una fuente láser, preferiblemente con una longitud de onda de emisión en la región de 120 nm a 20 micrones.
- 15 5.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el aditivo absorbente de energía absorbe energía en la región de 700 a 2.500 nm.
- 6.- Una composición según la reivindicación 5, en la que el aditivo absorbente de energía es una sal de cobre (II), preferiblemente el hidroxifosfato de cobre (II), un metal reducido o un óxido metálico mixto, un polímero conductor o un colorante/pigmento NIR.
- 20 7.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el hidroxifosfato de cobre (II) se usa en combinación con un colorante de tintura que es un colorante o pigmento violeta.
- 8.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que tanto el aditivo absorbente de energía como el formador de color son capaces de absorber energía.
- 9.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el formador de color está coloreado intrínsecamente.
- 25 10.- Un sustrato que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato es un artículo o película de plástico, un textil o un producto de papel.
- 11.- Un sustrato según la reivindicación 10, en el que la composición está revestida sobre el sustrato.
- 12.- Un sustrato según la reivindicación 10 u 11, en el que el sustrato es inicialmente blanco o incoloro.
- 30 13.- Un método para mejorar el contraste cuando se forma una imagen con una composición susceptible de cambiar de color cuando se aplica una energía, en el que la composición comprende un formador de color y un aditivo absorbente de energía, que comprende añadir a la composición un colorante de tintura que tiene un color complementario del de la composición que comprende el formador de color y el aditivo absorbente de energía sin el colorante de tintado, donde el formador de color es un oxoanión metálico, un colorante leuco, un agente de transferencia de carga o un diacetileno, y en el que el colorante de tintura es un colorante o un pigmento y está presente en una concentración de 0,0001% a 1% en peso de la composición.
- 35 14.- Un artículo que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que puede formarse una imagen usando un láser.